

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 16 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420920

研究課題名(和文) ラテックスを利用した電気二重層キャパシタの可逆性増大手法

研究課題名(英文) Reversibility-increasing technique of the electric double layer capacitor by latex particles

研究代表者

陳 競鳶 (CHEN, Jingyuan)

福井大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50311676

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：電気二重層キャパシタの設計に有用な結果は、1)二重層静電容量は周波数のべき乗に比例する、2)二重層インピーダンスに周波数依存性のある抵抗成分含まれる、3)静電容量は直流電位、塩濃度、塩の種類に無関係、4)静電容量は電極上に配向した双極子の実効分極で決まる、4) Gouy-Chapman理論は実用上のイオン濃度では不成立、5)周波数依存性の指標となる冪数は双極子の配向に関する協同現象である。

研究成果の概要(英文)：Our results in the electric double layer capacitors useful for designs of supercapacitors are following: 1) the double layer capacitance is proportional to a power of the ac frequency, 2) the double-layer impedance includes a resistance component with a frequency dependence, 3) the capacitance is independent of DC power potentials, of salt concentration and of type of salt, 4) the capacitance is determined by the effective polarization of the solvent dipoles oriented on the electrode, 4) the Gouy-Chapman theory is invalid for the practically used ionic concentrations, 5) the powers for the frequency dependence belongs to a cooperative phenomenon with respect to the orientation of dipoles.

研究分野：分析化学

キーワード：電気二重層キャパシタ 交流インピーダンス ラテックス微粒子 静電容量の周波数依存性 酸化グラフェン片 水素イオン Gouy-Chapman理論 電気二重層構造

1. 研究開始当初の背景

電気二重層の考え方は、GouyおよびChapmanが拡散電気二重層の理論を発表してから1世紀経つ間、大きな進展はない。特に電力貯蔵素子の二重層キャパシタや電極反応に直接関与するのは、GC理論で全く扱われていない電気二重層の内部層である。電気二重層キャパシタを定電流で放電したときの電流時間曲線を、図1(太い曲線)に示す。実測では、電圧が時間と共に直線的に減少する理想的挙動より下にずれ、短時間で電圧が零になる。斜線で示した面積に電流値をかけたものが、熱として失われるエネルギーである。充放電のたびに、このエネルギーは失われているはずだが、電気二重層キャパシタの研究者は、キャパシタのエネルギー密度や耐久性に興味を示し、エネルギーの浪費の現実の課題に注意を払う人は少ない。斜線部の面積は、電流が大きいほど、時間が短いほど大きな比率となる。

高濃度の塩溶液中加入した白金電極における電気二重層の交流インピーダンスの周波数依存性を図2に示す。電気二重層と並列に置かれた抵抗成分が観測され、その抵抗は直流では無限大だが、周波数が高くなるにつれて、急速に減少した。この現象は Constant Phase Element (CPE) と言われている。また、静電容量の周波数依存性と関連している。短時間応答における抵抗の減少が、図1の直線からのずれ、すなわちエネルギー損失を引き起こしている。

CPEの現象は、電極近傍におけるイオンの移動と関係していると考えられている。しかし、この考え方は電気二重層キャパシタにはまた利用されていないのが現状である。CPEは現象を定性的に述べたものであり、その根拠や理論は無い。電気二重層キャパシタのような濃厚溶液でもGC理論を基礎に研究が進められているが、イオン電荷を平均化したGC理論は成立しないはずである。つまり、1世紀経験を経た理論は、工業上の経験と一致しない。

電気二重層研究を支えてくれる土台は2002年からの基盤研究B「ナノ電極によるナノメータ環境の電気化学分析」と「ナノ電極を用いた走査型電気化学顕微鏡」である。21報の論文を審査付き学術誌に搭載された。そのうち、微小電極におけるボルンメトリでは時間の遅れが電極の大きさに現れる実験的検証および Langevin 式を用いた統計力学的証明がある (*Electrochim. Acta*, **67** (2012) 216-223)。微小電極の作製技術が確立したことで、拡散層が電極直径に相当する周波数において、特異の周波数依存性を見出せる。微小電極を用いた二重層の研究は、微小交流電流の測定が困難なため、世界的にほとんど研究例がない。電極上に規則的な絶縁体壁を作る手段として、ラテックスの技術を活用できる。ラテックス球の周りに生成する電気二重層の研究は、古くから有名であるが、ラテックスの壁をイオン固定に用いる電気二重層

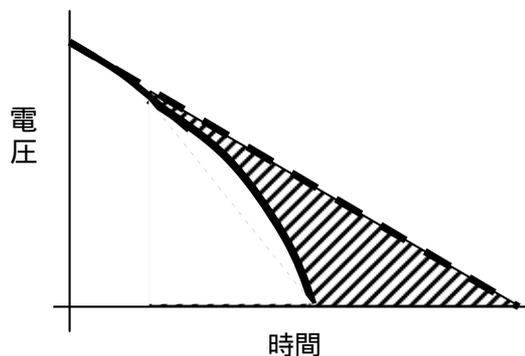


図1. 充電した電気二重層キャパシタを、定電流で放電したときの電流時間曲線。破線は理想的な放電直線。

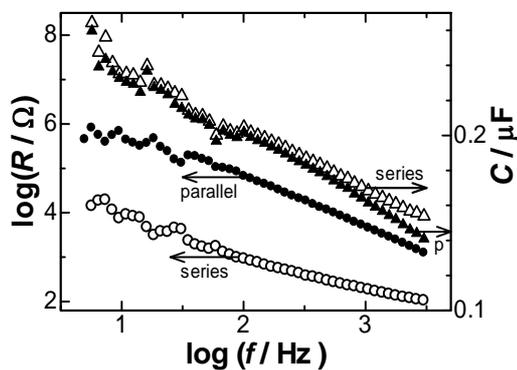


図2. 0.5 M KCl 水溶液中に白金線を挿入した2電極系において測定した交流インピーダンスを、直流等価回路、および並列等価回路によって得た抵抗成分および容量成分の周波数依存性。直流電圧は0、交流電圧は10 mV.

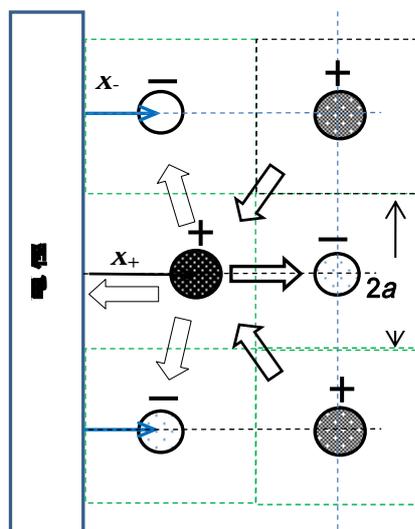


図3. イオンセルモデルの概念図。陽イオンと陰イオンが静電相互作用して分布。

の研究は、世界で初めてである。ラテックスを用いると、電気二重層の内部層構造が理解できる。CPE と類似の現象を表した実験(図2)データを、2012年電気化学会年回到報告した。直流の溶液抵抗は50Ω程度であるから、系のインピーダンスは、ほとんど電気二重層の静電容量によって決定されるはずだが、実測と矛盾することを示した。

GC理論の盲点は、イオンを点電荷と仮定したため、外部電場の増加につれて指数関数的に静電容量が増加する点であり、実験と著しく異なる。この点を改善するため、1:1電解質のイオンセルモデルを導入した(図3)。各イオンの任意の位置における静電相互作用を距離の関数として求め、カノニカル分布する分配関数を求めた。一方、外部電場とイオンが作る電場から、表面電荷密度を求め、そこから静電容量を解析解の形で求めると、静電容量は主に直流電位およびイオン濃度によって変化した。静電容量の電位依存性を図2に示すが、GC理論による値は0Vで200 mC cm<sup>-2</sup>の最小値をもつcos h関数である。それに比べると、イオンセルモデルによる静電容量は、はるかに実験値(、)と類似している。これらのデータはすべて本申請の研究を行う上の基礎になっている。

## 2. 研究の目的

電気二重層キャパシタでは周波数分散のため、充放電時間が短くなるほど電気二重層の緩和時間が長くなり、二重層内に発生する抵抗値が高くなる。短時間において大電流であるほど、熱エネルギーとして失われる割合が大きくなる。それは従来考えられてきた溶液や電極の抵抗ではなく、電気二重層キャパシタそのものに内在し、電圧の変化によって誘発される抵抗である。Gouy-Chapman-Stern(GCS)理論は適切できない。その理由は、静電容量の実際の厚さが分子の大きさなので、電極の微視的表面積だけで決まる。申請者のナノ電極製作と高分子粒子合成技術を利用し、GCSに代わる独自の理論として、イオンセルモデル(図3)を実験データにより証明する。ゼロエミッション電力貯蔵器の開発につながる基礎研究を行うことが、本申請研究の目的である。

## 3. 研究の方法

静電容量の実際の厚さが分子大なので、電極の微視的表面積だけで決まる。電極に垂直方向へのイオン分布を考慮するGCS理論は、電気二重層キャパシタの考え方と異なることを証明し、矛盾することを示す。静電容量のイオン濃度依存性や電位依存性のデータを揃える。次にGCS理論に代わる独自の理論として、イオンセルモデル(図3)を利用し、陽イオン同士の静電相互作用が起きないように、陽イオン間に静電遮蔽の壁を図の点線に入れる。しかし実際に個々の陽イオンを独立にする必要はなく、秒単位でも測定される

抵抗損をミリ秒単位にするだけで、充放電における電力損が著しく改善される。このアイデアを実現する最も容易な方法は、微小円盤電極を広い間隔で並べることである。微小電極作製法、高分子微小球による配列法、網目粘性溶液、および弱固定化したイオンの自己組織膜の使用など、最適な方法を開拓する計画である。

## 4. 研究成果

静電容量の実際の厚さが分子サイズなので、電気二重層の静電容量は電極の微視的表面積だけで決まる。電極に垂直方向へのイオン分布を考慮するGouy-Chapman理論は、電気二重層キャパシタの考え方と異なることを証明し、矛盾することを示した。Gouy-Chapman理論に代わる独自の理論として、電気二重層キャパシタへの実用に向く研究結果は、二本の平行な白金線電極間の交流インピーダンスを測定し、得られたキャパシタンス値を解析した。結果をまとめると、二重層インピーダンスは周波数に依存する抵抗成分が、インピーダンスの等価回路として容量成分に関して平行に含まれている。静電容量は周波数に冪乗に比例する形の周波数依存性を示す。そのべき数は-0.1より小さいことが多い。その周波数依存性は、従来知られているCPE(constant phase elements)の考え方と一致するが、インピーダンスの抵抗成分を考慮すべき点が異なる。二重層インピーダンスはGouy-Chapman理論として知られる直流電位の依存性は観測されない。スルホン酸ラテックス懸濁液において極弱イオン強度においてのみ、電位依存性が観測される。二重層インピーダンスを決定する因子は、従来予測されているイオンの種類やその濃度ではなく、溶媒分子の双極子が電場と分子間相互作用によって配向したの実効的な双極子モーメントである。静電容量の周波数依存性は、溶媒分子間の長距離相互作用によって制御されるため、外部電場の追従する双極子の反転時間より10<sup>12</sup>もの長時間に及ぶ。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計23件)

1. Voltammetry of Suspensions of Polyaniline-coated Graphene Composites, Jingyuan Chen, Xiangdong Zeng, Koichi Jeremiah Aoki, Toyohiko Nishiumi, *International Journal of Chemistry*, 7(2) (2015) 161-170, doi:10.5539/ijc.v7n21-11
2. Molecular interaction model for frequency-dependence of double layer capacitors, Koichi Jeremiah Aoki, *Electrochim. Acta*, 188 (2016) 545-550,

- doi: [10.1016/j.electacta.2015.12.049](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.049)
3. Frequency-dependence of electric double layer capacitance without Faradaic reactions, Koichi Jeremiah Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, Special Issue for K. J. Aoki, accepted.  
doi:[10.1016/j.jelechem.2016.04.026](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.026)
  4. Voltammetry at a single nano-electrode by varying electrode diameters: Review, Koichi Jeremiah Aoki, *J. Electroanal. Chem.* Special Issue for K. J. Aoki, accepted,  
doi:[10.1016/j.jelechem.2016.03.029](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.03.029)
  5. Conditions of predominant occurrence of catalytic reduction of O<sub>2</sub> by ferrous hemin over formation of ferrous hemin-O<sub>2</sub> adduct, Wenwen Li, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, Koichi Jeremiah Aoki, *J. Electroanal. Chem.*, **743** (2015) 134-138  
doi:[10.1016/j.jelechem.2015.02.019](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.02.019)
  6. Power law for frequency-dependence of double layer capacitance of graphene flakes, Hongxin Wang, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, Xiangdong Zeng, Xiuyuan Ma, *J. Electroanal. Chem.*, **741** (2015) 114-119,  
doi:[10.1016/j.jelechem.2015.01.008](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.01.008)
  7. Examination of the Gouy-Chapman theory for double layer capacitance in deionized latex suspensions, Xiaoyu Zhao, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *RSC Adv.*, **4** (108) (2014) 63171-63181,  
doi: [10.1039/c4ra11258j](https://doi.org/10.1039/c4ra11258j)
  8. Electrochemically Focus-Tunable Convex Lenses by Oil-Sessile Drop, Jie Yu, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, Koichi Jeremiah Aoki, *ECS Electrochem. Letters*, **3** (11) (2014) H39-H40,  
doi: [10.1149/2.0021411eel](https://doi.org/10.1149/2.0021411eel)
  9. Solvent Variables Controlling Electric Double Layer Capacitance at the Metal-Solution Interface, Yongdan Hou, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *J. Phys. Chem. C.*, **118** (19) (2014) 10153-10158,  
doi: [10.1021/jp5018289](https://doi.org/10.1021/jp5018289)
  10. Participation in Self-Emulsification by Oil-Thin Film Voltammetry, Koichi Jeremiah Aoki, Jie Yu, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *Int. J. Chem.*, **6** (2) (2014) 73-81,  
doi: [10.5539/ijc.v6n2p73](https://doi.org/10.5539/ijc.v6n2p73)
  11. Formation of graphite oxide nano-disks by electrochemical oxidation of HOPG, Koichi Jeremiah Aoki, Hongxin Wang, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *Electrochim. Acta.*, **130**(2014) 381-386,  
doi: [10.1016/j.electacta.2014.03.044](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.03.044)
  12. Which Controls Conductivity of Sulfonic Latex Suspension, Hydrogen Ion or Latex Core? Xiaoyu Zhao, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9** (2014) 2649-2661,  
<http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/90502649.pdf>
  13. Irreversibility of catalytic reduction of dioxygen by dissolved hemin, Koichi Jeremiah Aoki, Wenwen Li, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.*, **713**(2014)131-135,  
doi: [10.1016/j.jelechem.2013.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.12.006)
  14. Blocking of two-electron reduction of non-charged species in the absence of supporting electrolyte at nanoelectrodes, Caofu Zhang, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.*, **708** (2013) 101-107,  
doi: [10.1016/j.jelechem.2013.09.023](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.09.023)
  15. Invariance of double layer capacitance to polarized potential in halide solutions, Yongdan Hou, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *Universal Journal of Chemistry* **1**(4) (2013) 162-169,  
Doi: [10.13189/ujc.2013.010404](https://doi.org/10.13189/ujc.2013.010404)
  16. Heterogeneous reaction rate constants by steady-state microelectrode techniques and fast scan voltammetry, Koichi Jeremiah Aoki, Caofu Zhang, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.*, **706** (2013) 40-47,  
doi: [10.1016/j.jelechem.2013.07.021](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.07.021)
  17. Determination of concentration of saturated ferrocene in aqueous solution, Chun Ouyang, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, Bo Wang, *Reports in Electrochem.*, **3** (2013)17-23,  
doi: [10.2147/RIE.S48040](https://doi.org/10.2147/RIE.S48040)
  18. Salt-free electrolysis of water facilitated by hydrogen gas in thin layer cell, Chunyan Li, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *Reports in Electrochem.*, **3** (2013) 7-15,  
doi: [10.2147/RIE.S47741](https://doi.org/10.2147/RIE.S47741)
  19. Slow scan voltammetry for diffusion-controlled currents in sodium alginate solutions, Bo Wang, Koichi Jeremiah Aoki, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.*, **700** (2013) 60-64,  
doi: [10.1016/j.jelechem.2013.04.018](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.04.018)
  20. Self-Dispersion of Mercury Droplets from Saturated Calomel Electrodes into Solutions, Jingyuan Chen, Kenichiro

- Iwama, Koichi Jeremiah Aoki, Toyohiko Nishiumi, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8** (2013) 7394-7400  
<http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80507394.pdf>
21. Voltammetry in low concentration of electrolyte supported by ionic latex suspensions, Koichi Jeremiah Aoki, Xiaoyu Zhao, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.*, **697**(2013) 5-9, doi: 10.1016/j.jelechem.2013.03.008
  22. Electrolysis of pure water in a thin layer cell, Koichi Jeremiah Aoki, Chunyan Li, Toyohiko Nishiumi, Jingyuan Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **695**(2013) 24-29 doi: 10.1016/j.jelechem.2013.02.020
  23. Resistance associated with measurements of capacitance in electric double layers, Koichi Jeremiah Aoki, Yongdan Hou, Jingyuan Chen, Toyohiko Nishiumi, *J. Electroanal. Chem.*, **689** (2013) 124-129 doi: 10.1016/j.jelechem.2012.10.004

[学会発表](計 17 件)

1. Conditions of salt-free electrolysis at a single nano-electrode, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *EMN (Energy materials nanotechnology) Hawaii Meeting*, Hawaii, Hawaii, USA (Mar 21-24, **2016**) A16, **Invited Speaker**
2. Voltammetry at a single nanoelectrodes Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *Pacificchem 2015*, Honolulu, Hawaii, USA (Dec 15-20, **2015**) NYL 519, **Keynote lecture**, Symposium #24, Development and Applications of Techniques for Electrochemical Analysis, **Organizer** Jingyuan Chen
3. Current-voltage curves at various diameters of single nanoelectrodes, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, Jingjun Yang, *7<sup>th</sup> International workshop on surface modification for chemical and biochemical sensing*, SMCB '2015, Bultusk, Poland, (Nov. 6-10, **2015**), **Keynote lecture**,
4. Catalytic reduction of O<sub>2</sub> by ferrous hemin over formation of ferrous hemin-O<sub>2</sub> adduct, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, Wenwen Li, *66<sup>th</sup> Annual Meeting of International Society of Electrochemistry*, Taipei, Taiwan, China (October 4-9, **2015**) s11-014,
5. Focus-Tunable Convex Lenses by Oil-Sessile Drop, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, Jingjun Yang, *Electrochem 2015*, Durham, UK (Sep. 13-15, **2015**)14<sup>th</sup> Sep 12:00 Room CLC407,
6. Demonstration of electric double layer capacitance in deionized latex suspensions by ac-impedance Xiaoyu Zhao, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *15<sup>th</sup> International Symposium on Electroanalytical Chemistry*, Changchun, China, (Aug. 13-16, **2015**)
7. Fast electron-transfer kinetics at single nano disk electrodes, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, Xiaoyu Zhao, Jie Yu, *65<sup>th</sup> Annual Meeting of International Society of Electrochemistry*, Lausanne, Switzerland, (Aug. 31-Sep. 5, **2014**) S15, **Invited Speaker**,
8. Is the dianion formed in the absence of salt? Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *10<sup>th</sup> ECHEMS Meeting*, Wells, Somerset, UK (June 17-20, **2014**)
9. Comparison of heterogeneous reaction rate constants by steady-state microelectrode techniques with those by fast scan voltammetry, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, Xiaoyu Zhao, *2014 Pittsburgh Conference*, McCormick Place, Chicago, IL USA, (Mar. 2-6, **2014**) 2390-8
10. Electrode reaction of bubbles, droplets and particles, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, Xiaoyu.Zhao, Jie Yu, *64<sup>th</sup> Annual Meeting of International Society of Electrochemistry*, Santiago de Querétaro, Mexico, (September 8-13, **2013**)
11. Electrochemical quantitative analysis of colloidal suspensions of droplets/bubbles/particles, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *14<sup>th</sup> International Symposium on Electroanalytical Chemistry*, Changchun, China, (Aug. 17-20, **2013**) I&O117.
12. Salt-Free Electrolysis of Water in a Thin Layer Cell, Chunyan Li, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *14<sup>th</sup> International Symposium on Electroanalytical Chemistry*, Changchun, China, (Aug. 17-20, **2013**) P-187.
13. Dependence of TCNQ Reduction on Supporting Electrolyte at Glass-coated Platinum Nano-electrodes, Caofu Zhang, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *14<sup>th</sup> International Symposium on Electroanalytical Chemistry*, Changchun, China, (August 17-20, **2013**) P-176.
- 14 An in phase component of double layer

capacitance, Yongdan Hou, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *14<sup>th</sup> International Symposium on Electroanalytical Chemistry*, Changchun, China, (Aug.17-20, **2013**) P-59.

- 15 Use of Ionic Latex Suspension for Supporting Electrolyte, Xiaoyu Zhao, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, *14<sup>th</sup> International Symposium on Electroanalytical Chemistry*, Changchun, China, (Aug. 17-20, **2013**) P-36.
16. Salt-free electrolysis in thin layer cell, Jingyuan Chen, Koichi Jeremiah Aoki, Chunyan Li, Caofu Zhang, *Faraday Discussion 164 - Electroanalysis at the Nanoscale*, Durham University, UK, (July 1-3, **2013**)
17. Voltammetry of hydrogen bubbles, latex particles and oil droplets, Jingyuan Chen, *9<sup>th</sup> ECHEMS Meeting, Lochow, Poland*, (June 23-26, **2013**) **Keynote lecture**

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕  
出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等  
<http://asura.apphy.u-fukui.ac.jp/~chen/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

陳 競鷲 (CHEN, Jingyuan)  
福井大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：50311676

### (2)研究分担者

青木 幸一 (AOKI, Koichi)

福井大学・大学院工学研究科・名誉教授  
研究者番号：80142264

西海 豊彦 (NISHIUMI, Toyohiko)  
福井大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：10377476

### (3)連携研究者

( )

研究者番号：