分子動力学法による水系電解液電気二重層キャパシタの界面特性の解析

矢野 振一郎, 古山 通久*

九州大学 稲盛フロンティア研究センター, 〒819-0395 福岡市西区元岡 744

*e-mail: koyama@ifrc.kyushu-u.ac.jp

(Received: July 25, 2017; Accepted for publication: November 13, 2017; Online publication: December 25, 2017)

Electric double layer capacitor (EDLC) is a storage device based on the interfacial interaction between electrode and electrolyte. We have conducted molecular dynamics simulations to study the atomistic origin of storage capacity. Electric double layer structures are studied by changing the electric field applied to the electrolyte. Charge density distribution in the electrolyte phase derived on the basis of molecular dynamics simulation is used to discuss the capacitance-voltage characteristics for different electrolyte species.

キーワード: Electric double layer capacitor, Interfacial interaction, Molecular dynamics, Charge density distribution, Capacitance-voltage characteristics

1 はじめに

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC) は電極表面と電解液の界面近傍の相互作用を利用した蓄電デバイスであり, 分子動力学 (MD) の立場からその容量-電圧 (C-V) 特性の解析 [1], 電極の材料, 構造による高容量化の性能試算 [2,3] などが行われている. EDLC では電極間に外部電場が無くても, 電極-電解液界面の張力により Potential of Zero Charge (PZC) と呼ばれる電位分布が生じる. 蓄電性能の解析に当たっては, この PZC の影響を把握することが重要となる. 本研究では平行板グラファイト電極と LiCl など溶質とする水系電解液から成る EDLC を対象に, MD 法を用いて外部電場の有無による電気二重層のナノ構造の変化を調べた. これより PZC を求め, EDLC の容量特性への影響を解析した. また電解液の溶質として LiCl の他に NaCl, CsCl などを取り上げイオン種によって生じる差異についても比較した.

2 方法

本解析では, Figure 1 に示すような EDLC のモデルを用いた. 力場は水分子には SPC/E [4], グラファイトには cvff [5] を適用し, イオン, 水分子間の相互作用はクーロンポテンシャルと Lennard-Jones ポテンシャルにより記述

し, Dang ら [6] によるパラメータ値を用いた. 外部電場の強度はグラファイト電極の表面層に与える電荷量 $\pm q$ (e/C-atom, e: 電子電荷) により変化させた. MD 計算は LAMMPS [7] を用い, 周期境界の下, 300 K, NVT アンサンブルの条件で行った. 定常状態の解析は, 5 ns の定常化の後 15 ns のサンプリングにより実施した. まず電解液を構成する原子 (水分子の水素原子と酸素原子, および電解質のイオン) それぞれについて電荷 q によって生じる電極表面に垂直な方向の数密度の分布 $N_p(z)$ を求めた. 次にこの数密度分布データを用いて電極間の電位分布 $V(z)$ を計算した. $V(z)$ は 1 次元の Poisson 方程式

$$\frac{\partial^2 V(z)}{\partial z^2} = -\frac{\rho(z)}{\epsilon_0} \quad (1)$$

を数値積分することにより求まる [8]. ここで $\rho(z)$ は電解液中の電荷密度分布であり, ϵ_0 は真空の誘電率である. 電解液を構成する粒子 p の空間密度を $N_p(z)$, 電荷量を q_p とすると

$$\rho(z) = \sum_p q_p N_p(z) \quad (2)$$

と表される. 最後に電位分布の計算結果から両極間の電位差 V を求め, EDLC の静電容量 C_s を

$$C_s = \frac{qN_c}{A_G V} \quad (3)$$

により算出した．ここで N_C はグラファイト電極面内の C 原子の個数， A_G は電極のみかけ表面積である．

3 結果と考察

Figure 2 (a) は LiCl 水電解液において電場の無い場合 ($q = 0$) の水分子，各イオンの数密度分布を計算した結果を示す．この状態においても，電極表面の最近傍に水単分子層とイオンによる層状構造が形成されていることがわかる．これは電極表面と水溶液界面に生じる界面張力の影響を反映したものと考えられる．次に電極の電荷量 q を変化させて電場の影響を調べた．Figures 2 (b), (c) は， $q = \pm 0.005 \text{ e/C-atom}$ の場合の負極側，正極側の数密度分布を示す．同図(a)と比較すると電場の影響により，

負極側では電極近傍の Li イオン密度のピークが増大，Cl イオン密度は減少し，正極側ではその逆の挙動が確認された．次に電解液の溶質を CsCl に代えて同様の計算を行った結果を Figure 3 に示す．CsCl においても電極表面の最近傍に水分子層とイオンによる層状構造が形成されているが，Figure 2 の Li イオンの分布は水分子層に接して単峰のピークを持つのにに対して，Figure 3 の Cs イオンは水分子層の内部と外側にピークを有する双峰性の広がった分布になっている．また正極側の Cl イオンの分布は Figures 2, 3 いずれの場合も双峰性を示し，この傾向は溶質の陽イオンによらないこともわかった．

続いて Figures 2, 3 の各数密度分布に対する電位分布を計算，比較した．Figure 4 (a) は溶質が LiCl, (b) は CsCl の場合について $q = 0, \pm 0.005 \text{ e/C-atom}$ での各数密度分布

Figure 1. A typical model employed in the MD simulation.

Figure 2. Number density of atoms in LiCl aqueous electrolyte as a function of distance from the electrode surface with a charge of (a) 0, (b) -0.005 (cathode), and (c) $+0.005 \text{ e/C-atom}$ (anode).

Figure 3. Number density of atoms in CsCl aqueous electrolyte as a function of distance from the electrode surface with a charge of (a) 0, (b) -0.005 e/C-atom (cathode), and (c) $+0.005$ e/C-atom (anode).

Figure 4. Electrostatic potential distributions for (a) LiCl and (b) CsCl aqueous electrolyte with a charge of 0 and ± 0.005 e/C-atom.

に対する電位分布を比較した結果を示す。電場の無い $q=0$ においても電極表面と電解液中央部との間には電位差 PZC が生じ、各々 0.39 V, 0.31 V と求まり、PZC はイオン種によって異なることがわかった。Figure 5 は溶質の陽イオンによる PZC の差異を比較したものである。陽イオンのサイズを増すに従って、PZC は 0.39–0.31 V まで低下することがわかった。これらの値は水電解液の電位窓 1.2 V に対して 33–25% 程度となるため、式 (3) による EDLC の静電容量 C_s の見積りにはその影響に注意する必要がある。

Figure 4 より EDLC の中央部 ($z = 1.5\text{--}3.5$ nm) には電位差がほとんど発生しておらず、 $V(z) \sim 0$ V であることがわかる。このことから EDLC は正/負電極それぞれの近傍に個別の EDLC を形成していると見なすことができる。個々の静電容量を C_{Sc} , C_{Sa} とすると式 (3) に対応して

$$C_{Sc} = \frac{qN_c}{A_G[V(0) - PZC]} \quad (3')$$

$$C_{Sa} = \frac{qN_c}{A_G[V(5) - PZC]} \quad (3'')$$

と計算される。Figure 6 は式 (3), (3'), および (3'') から求めた静電容量について溶質の陽イオンによる差異を比較した結果を示す。それぞれ両極間: $2.8 \pm 0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ($\pm 2\%$), 負極側: $6.3 \pm 0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ($\pm 1\%$), 正極側: $5.0 \pm 0.1 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ($\pm 2\%$) の範囲にあり、溶質の種類による影響はほとんど認められなかった。Cheng ら [9] は多層構造のグラフェンを電極に、LiCl, NaCl, KCl, CsCl を溶質に用いた水電解液 EDLC の比容量を測定し、溶質による差異を比較している。グラフェンの層間が 11 nm 程度と広く、サイクリックボルタンメトリーの掃引速度が 2 mV/s

Figure 5. PZCs for different aqueous electrolytes.

Figure 6. Electrostatic capacitances for different aqueous electrolytes with a charge of ± 0.005 e/C-atom.

Figure 7. (a) In-plane mean-squared displacement (MSD) for the different cations in aqueous electrolytes and (b) self-diffusion coefficients D_0 determined by each slope of MSD curves.

程度と遅い条件下では比容量は溶質によらずほぼ一定となっており、上記の結果はこれと良く合致している。一方グラフェンの空隙率が小さく、掃引速度の速い条件での比容量は、 $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{CsCl} < \text{KCl}$ の順に増大している。ここで各 EDCL 電解液中の陽イオンの電極面に平行な方向の平均二乗変位 $\text{MSD}_{\text{in-plane}}$ を求めると Figure 7 (a) に示すようになり、同図 (b) はこのときの $\text{MSD}_{\text{in-plane}}$ の勾配から求めた各陽イオンの自己拡散係数 D_0 を示す。 D_0 はイオン種によって差異が生じ、 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+$ の順に増大し、この傾向は上記のイオン種によって差異が生じる場合の比容量の大小関係と一致している。このときの比容量は各イオン種の拡散速度に律速して差異が生じたものと考えられる。

稲盛フロンティア研究センターの研究活動は、京セラ(株)の支援により行われた。本研究は、JSTALCAの助成により行われた。関係各位に感謝する。

参考文献

- [1] G. Jiang, C. Cheng, D. Li, J. Z. Liu, *Nano Res.*, **9**, 174 (2016). DOI:10.1007/s12274-015-0978-5
- [2] C. Zhan, Y. Zhang, P. T. Cummings, D. Jiang, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 4668 (2016).
- [3] H. Yang, X. Zhang, J. Yang, Z. Bo, M. Hu, J. Yan, K. Cen, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 153 (2017). DOI:10.1021/acs.jpcclett.6b02659
- [4] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, T. P. Straatsma, *J. Chem. Phys.*, **91**, 6269 (1987). DOI:10.1021/j100308a038
- [5] P. Dauber-Osguthorpe, V. A. Roberts, D. J. Osguthorpe, J. Wolff, M. Genest, A. T. Hagler, *Proteins*, **4**, 31 (1988).
- [6] L. X. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 6954 (1995). DOI:10.1021/ja00131a018
- [7] S. Plimpton, *J. Comput. Phys.*, **117**, 1 (1995). DOI:10.1006/jcph.1995.1039
- [8] J. N. Sachs, P. S. Crozier, T. B. Woolf, *J. Chem. Phys.*, **121**, 10847 (2004).
- [9] C. Cheng, J. Uhe, X. Yang, Y. Wu, D. Li, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, **22**, 668 (2012). DOI:10.1016/j.pnsc.2012.11.002