

ナノ空間に閉じ込められた水の「負の誘電率」を発見  
-高エネルギー密度キャパシタ開発への新たな指針-

1. 発表者：

山田 淳夫（東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 教授）

大久保 将史（東京大学 大学院工学系研究科化学システム工学専攻 准教授）

大谷 実（産業技術総合研究所 機能材料コンピューショナルデザイン研究センター  
研究チーム長）

安藤 康伸（産業技術総合研究所 機能材料コンピューショナルデザイン研究センター  
主任研究員）

2. 発表のポイント：

- ◆層状化合物のナノ層間にリチウムイオンと共に閉じ込められた水分子が負の誘電率（注1）を持つことを発見した。
- ◆水が負の誘電率を持つことで、層状化合物の電気二重層容量（注2）が大幅に増大することを実験・理論の両面から実証した。
- ◆水分子の負の誘電率を使うことで、電気二重層キャパシタ（EDLC、注3）を高エネルギー密度化する新たな指針を提示した。

3. 発表概要：

ナノ空間に閉じ込められて強く束縛された化学種は、普段は観測されることのない異常な物性を示すことが知られています。東京大学大学院工学系研究科の山田淳夫教授と大久保将史准教授らのグループは、国立研究開発法人 産業技術総合研究所の大谷実研究チーム長、安藤康伸主任研究員との共同研究により、MXene（マキシン、注4）と呼ばれる層状化合物の層間ナノ空間にリチウムイオンとともに閉じ込められた水分子が、「負の誘電率」を持つことを見出しました（図1）。

今回発見された水分子の「負の誘電率」は、従来未開拓であったナノ空間における水分子の異常な物性を明らかにしただけでなく、この「負の誘電率」を利用すると少ないエネルギーでイオンを高密度に蓄えることが可能となるため、高エネルギー密度の蓄電デバイス（電気二重層キャパシタ）の開発に繋がる重要な成果です。

本研究成果は、2019年2月20日付の英国学術誌 *Nature Communications* 電子版に掲載されます。本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究（No. 15H05701）による支援を受けて行われました。

4. 発表内容：

① 研究の背景

電気を蓄えるデバイスの一種である電気二重層キャパシタ（以下 EDLC: Electric Double-layer Capacitor）は、繰り返し利用による劣化がほとんどない、リチウムイオン電池にくらべて高出力である、などの特徴があります。この特徴を生かして、小惑星探査機「はやぶさ」に搭載さ

れた小型移動ロボットの動力源として利用されるなど幅広い用途で利用されており、今後、省エネルギー社会における電力の高効率な利用を可能にする蓄電デバイスとして、応用範囲の拡大が期待されています。

EDLC は、電気二重層と呼ばれる電子とイオンがペアになる現象により電気を蓄えています。従って、より効率的に電気を蓄えるためには、微小な空間（ナノ空間）で高密度に電子とイオンを閉じ込める必要があります。これまで、イオンをナノ空間に閉じ込める際、イオンに結合している水分子も一緒に閉じ込められることが知られていましたが、この水分子の特性は不明なままでした。従って、水分子が共存するナノ空間において、効果的に電子とイオンを閉じ込める方法論も知られていませんでした。

## ② 研究内容

国立大学法人東京大学（総長 五神真）大学院工学系研究科化学システム工学専攻の山田淳夫教授と大久保將史准教授の研究グループは、MXene と呼ばれる層状化合物を電極材料として、各種アルカリ金属イオンを用いた EDLC を作成し電気二重層容量を測定したところ、MXene の層間ナノ空間（ $<1\text{ nm}$ ）にイオンと水分子を閉じ込めるとリチウムイオン  $>$  ナトリウムイオン  $>$  カリウムイオン  $>$  ルビジウムイオンの順で容量が増加し、水和イオン半径から予測される傾向とは逆になることを発見しました。この異常な現象を解明するため、国立研究開発法人 産業技術総合研究所（理事長 中鉢良治）機能材料コンピューテーショナルデザイン研究センター（研究センター長 浅井美博）統合シミュレーション実験検証チーム 大谷実研究チーム長、安藤康伸主任研究員は、MXene の層間ナノ空間にイオンと水分子を閉じ込めた状態について古典溶液論（注 5）と第一原理計算（注 6）に基づいた計算シミュレーションを実施し、層間ナノ空間に生じる静電ポテンシャル分布がイオン種に大きく依存することを見出しました。

実験とシミュレーションから得られた容量と静電ポテンシャル分布の相関を詳細に解析したところ（図 2）、リチウムイオン・ナトリウムイオンと共に閉じ込められた水分子が「負の誘電率」を持つことを見出しました。すなわち、層状化合物に閉じ込められた水分子が、同時に閉じ込められている電子とリチウムイオンとの間で生じるサブナノメートルオーダーの変調を持つ外部電場と共鳴して過剰遮蔽と呼ばれる誘電応答（注 7）を示し、外部電場とは逆方向の内部電場を生じる異常な電位分布をナノ空間に形成することが分かりました。一方、水分子との相互作用の弱いイオンであるルビジウムイオンやカリウムイオンを閉じ込めた場合、水分子の負の誘電率は確認されませんでした（図 3）。

電子とイオンの間で生じる外部電場を打ち消す現象は、ナノ空間における電子とイオンの高密度な貯蔵を低いエネルギーで行えることに相当します（図 4）。つまり、より多くの電気を蓄えることができます。実際、負の誘電率を示すリチウムイオンを使って EDLC を作製した場合、負の誘電率を示さないイオンを使った場合の 1.7 倍もの電気を蓄えることができました。

層間ナノ空間に閉じ込められた水分子の負の誘電率、それに伴う電気二重層容量の増加は、さまざまな組成を持つ MXene（ $\text{Ti}_2\text{CT}_x$ ,  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ,  $\text{Mo}_2\text{CT}_x$ ）だけでなく、炭素のみで構成される

グラフェンや層状化合物  $\text{MoS}_2$  といった他の層状化合物でも実験・理論により確認され、普遍的な現象であることがわかりました。

### ③ 社会的意義・今後の予定

ナノ空間において電子とイオンと共に閉じ込められた水分子が負の誘電率という異常な物性を持つことを明らかにした本研究は、ナノ科学における重要な普遍的知見を与えるものであり、今後、さまざまな化学種について、ナノ空間に閉じ込められた場合に示す異常物性に関する学術研究を誘起すると期待されます。

エネルギーデバイス開発の観点からは、EDLC の高エネルギー密度化は、持続可能なエネルギーシステムを実現するために重要な研究課題です。今回発見したナノ空間に閉じ込められた水分子の負の誘電率を使った高密度な電荷貯蔵、すなわち電気二重層容量の増加は他の EDLC 材料にも幅広く応用可能であるため、高エネルギー密度 EDLC の開発につながることを期待されます。

本研究成果の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金特別推進研究 (No. 15H05701)、基盤研究 (A) (No. 18H03924)、および、文部科学省元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>「京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点ユニット」(研究代表者: 田中庸裕京都大学大学院工学研究科教授) による支援を受けて行われました。

### 5. 発表雑誌:

雑誌名: *Nature Communications*

論文タイトル: Negative dielectric constant of water confined in nanosheets

著者: Akira Sugahara, Yasunobu Ando, Satoshi Kajiyama, Kazuma Gotoh, Koji Yazawa, Minoru Otani, Masashi Okubo, Atsuo Yamada\*

DOI 番号: 10.1038/s41467-019-08789-8

アブストラクト URL: <http://www.nature.com/ncomms>

### 6. 問い合わせ先:

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻

教授 山田 淳夫 (やまだ あつお)

産業技術総合研究所 機能材料コンピューテーショナルデザイン研究センター

研究チーム長 大谷 実 (おおたに みのる)

### 7. 用語解説:

(注1) 負の誘電率

絶縁体に外部電場をかけたとき、その電場を打ち消そうと絶縁体内部に電子分布の偏り(分極)が生じる性質を誘電性と呼ぶ。電場に対する分極の大きさの度合いを誘電率と呼び、通常は正の値を取る。外部電場に対する分極が大きく、外部電場を打ち消すどころか逆方向に内部電場が生じるような場合、その化学種は負の誘電率を持つ。

（注 2）電気二重層容量

電極表面と電解液の界面に正負の電荷が対をなして形成する「電気二重層」が蓄えることができる電荷の量。電気二重層容量が大きいほど、電荷、すなわち電気を高密度に蓄えることができる。

（注 3）電気二重層キャパシタ（EDLC: Electric Double-layer Capacitor）

電気二重層の電力貯蔵能力（電気二重層容量）を利用したエネルギーデバイス。持続可能なエネルギーシステムにおける不均一な電力需給を制御するための効率的なエネルギー貯蔵デバイスとしても期待されている。

（注 4）MXene（マキシン）

組成式  $M_{n+1}X_nT_x$ （M は遷移金属、X は炭素または窒素、T は -OH、=O、-F、-Cl などの表面終端基）で与えられる層状化合物を、Graphene（グラフェン）になぞらえて MXenes（マキシン）と呼ぶ。今回の研究対象とした MXene の組成は、 $Ti_2CT_x$ 、 $Ti_3C_2T_x$ 、および  $Mo_2CT_x$  である。MXene 電極は 1 nm 以下の層間ナノ空間を保持したままイオンと水を閉じ込めることができる。

（注 5）古典溶液論

液体の構造は、ある液体分子の周りに他の分子がどのように分布しているかを示す二体分布関数によって特徴付けられる。統計力学にもとづき、分子間の相互作用を与えたときの二体分布関数を解析する理論を古典溶液論と呼ぶ。この理論に基づいて計算した溶媒和自由エネルギーが最小になる水の密度は、観測された層間に閉じ込められた水の密度をよく再現することが確かめられている。

（注 6）第一原理計算

経験パラメータを用いずに量子力学の方程式に基づいて物質の特性をシミュレーションするための計算手法。

（注 7）外部電場と共鳴して過剰遮蔽と呼ばれる誘電応答

外部電場に対する水分子内の電子分布の偏り（誘電応答）の波長が外部電場の波長と同じになる（共鳴）ことで、電子分布の偏りが大幅に増幅（過剰遮蔽）される現象。

8. 添付資料：

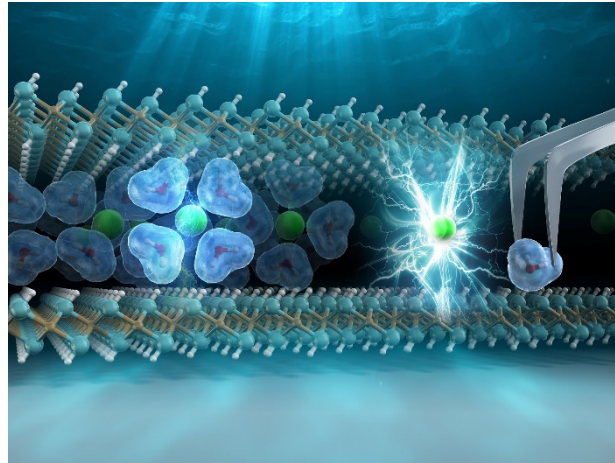


図1．層間ナノ空間にリチウムイオンと共に閉じ込められた水分子が負の誘電率を示すイメージ図。

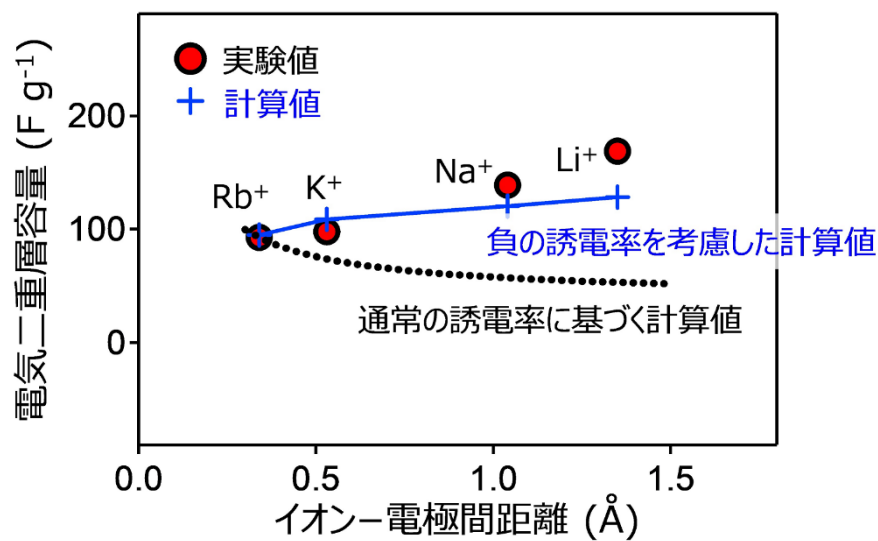


図2．MXene 電極の電気二重層容量。層間ナノ空間に閉じ込めるイオン種を変化させた際の電気二重層容量は、リチウムイオンとルビジウムイオンでは 1.7 倍程度の差が生じる。通常の誘電率を用いたモデルでは説明できず、閉じ込められた水分子の「負の誘電率」を考慮した計算結果で説明できる。

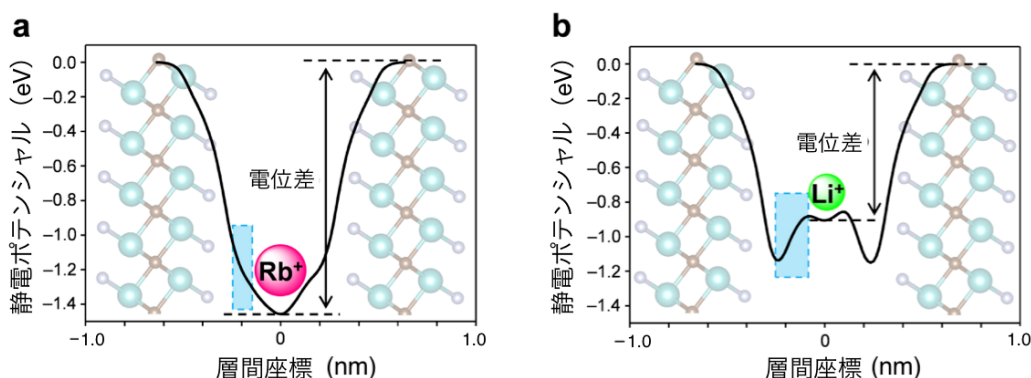


図 3. 層間ナノ空間における静電ポテンシャル分布

(a) ルビジウムイオンと水を閉じ込めた時の静電ポテンシャル分布の様子。電極からイオンに向かってポテンシャルが単調に減少しており負の誘電率を示していない。(b) リチウムイオンと水を閉じ込めた時の静電ポテンシャル分布の様子。電極とイオンの間で静電ポテンシャルが増加しており、反転電場が生じていることがわかる。このことから水が「負の誘電率」を示していることがわかる。この効果によりルビジウムイオンを用いた場合と比べて 1.7 倍程度多くのエネルギーを蓄えることができる。

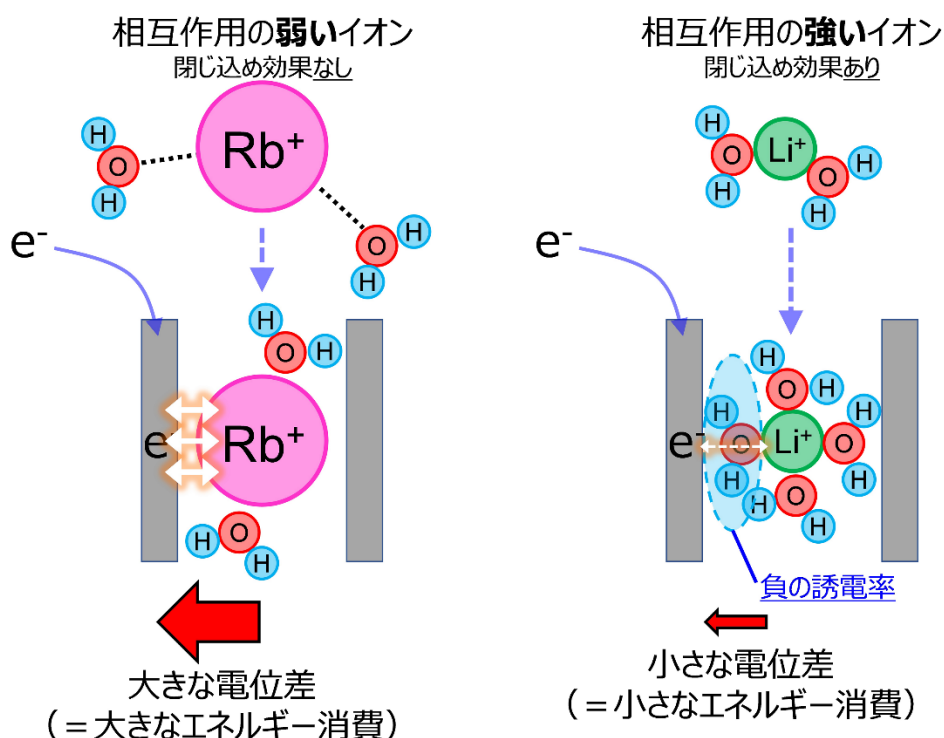


図 4. 相互作用の強いイオンと水が層間ナノ空間に閉じ込められたとき、水は負の誘電率を示し、小さなエネルギー（小さな電位差）での高密度電荷貯蔵が可能となる。