

1P128

## 分子動力学法によるイオン液体/固体界面の局所構造解析

(阪大院基礎工<sup>1</sup>, 阪大院工<sup>2</sup>)

○宮本 洋雄<sup>1</sup>, 横田 泰之<sup>1</sup>, 稲垣 耕司<sup>2</sup>, 森川 良忠<sup>2</sup>, 福井 賢一<sup>1</sup>

### Local structure analysis of ionic liquid / solid interfaces by molecular dynamic simulation

(Grad. Sch. Engineer. Sci., Osaka Univ.<sup>1</sup>, Grad. Sch. Engineer. Osaka Univ.<sup>2</sup>)

○H. Miyamoto<sup>1</sup>, Y. Yokota<sup>1</sup>, K. Inagaki<sup>2</sup>, Y. Morikawa<sup>2</sup>, K. Fukui<sup>1</sup>

#### 【序】

イオン液体は不燃性、不揮発性をもつ液体であり、その特異な性質からデバイスの電解質等を中心に様々な分野への応用が検討されている。近年、原子間力顕微鏡(AFM)や分子動力学シミュレーション(MD)を用いた研究からイオン液体が固体界面において層構造を形成することが明らかとなっている[1,2]。この層構造はデバイスの性能に大きな影響を及ぼすことが示唆されており[3]、イオン液体の形成する層構造を人為的にコントロールすることで、デバイスの性能の飛躍的な向上が期待できる。そこで本研究では固体的な層構造の形成が示唆されているグラファイトおよびマイカに注目し[4]、分子動力学シミュレーションによりイオン液体/固体界面の観察および解析を行うことで、層構造内イオン液体の局所構造およびその基板依存性について分子論的な視点から検討を行った。

#### 【実験】

ILとしてBMI-TFSI (Figure 1に表記)、基板としてグラファイト(74×71 Å<sup>2</sup>)およびマイカ(82×72 Å<sup>2</sup>)を使用し、Figure 1のようなセルを作製した。セルサイズはグラファイト(74×71×200 Å<sup>3</sup>)、マイカ(82×72×200 Å<sup>3</sup>)となっており、真空層が8 nmとなるよう設計している。BMIカチオンはAndradeら[5]、TFSIアニオンはLopesら[6]が考案した力場を用い、グラファイトの力場にはGAFF [7]、マイカにはCLAYFF [8]を用いた。NVT条件下、400 Kにおいて周期境界モデルを用いAMBER11にてMD計算を行った。6 nsのMDを行いその結果を解析に使用した。

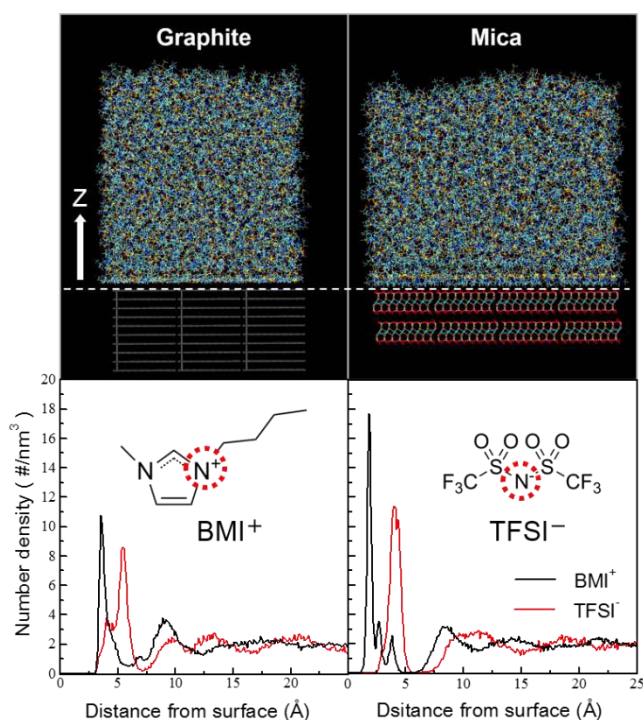


Figure 1 セルの構造と表面近傍における数密度分布

## 【結果と考察】

Figure 1に各基板における基板表面から25 Åまでの数密度分布を示した。カチオンの位置はBMI<sup>+</sup>のブチル鎖に結合したN、アニオンの位置はTFSI<sup>-</sup>のNの位置としている。数密度分布からイオン液体が基板表面においてカチオンを表面第一層とした層構造の形成が明らかとなり、この結果はPayalらの計算結果と良い一致を示した[9]。またピーク強度の比較からマイカではグラファイトに比べより強い層構造の形成が示唆される。

表面近傍のスナップショット(Figure 2)からは、グラファイト表面におけるイオン液体のランダムな配列とマイカ表面におけるカチオン、アニオンが交互に並んだ規則正しい配列が明らかとなり、特にマイカ表面近傍においてイオン液体は基板の影響を強く受けていることが示唆された。これは角度分布解析の結果(Figure 3(a,b))とも一致しておりマイカ表面近傍のBMI<sup>+</sup>はイミダゾリウム環のNNベクトルを基板表面に平行に配列している(Figure 3(c))など強い構造化を示唆する結果が得られている。

以上の結果から、表面近傍のイオン液体は基板の影響を受けた構造および配向をとっており、これが層構造形成に大きく関係していると考えられる。解析の結果、グラファイトの場合にもイオン液体の特徴的な配向が見られることがわかった。発表では各基板におけるより詳細な構造および配向の議論および基板依存性の検討を行う。

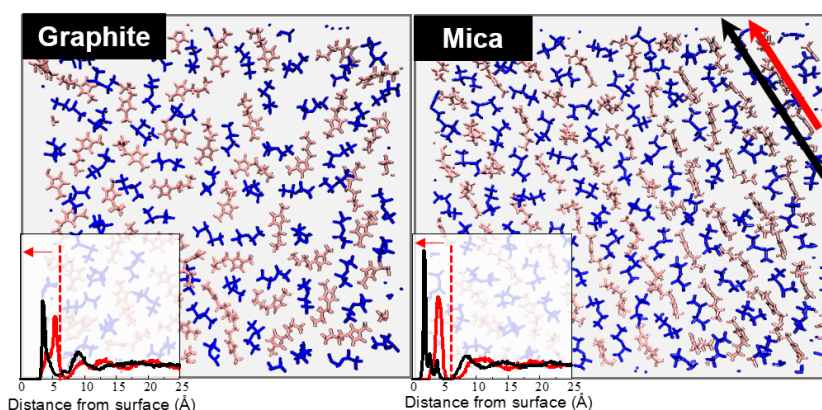


Figure 2 スナップショット(基板表面から6 Å、赤: BMI<sup>+</sup>、青: TFSI<sup>-</sup>)

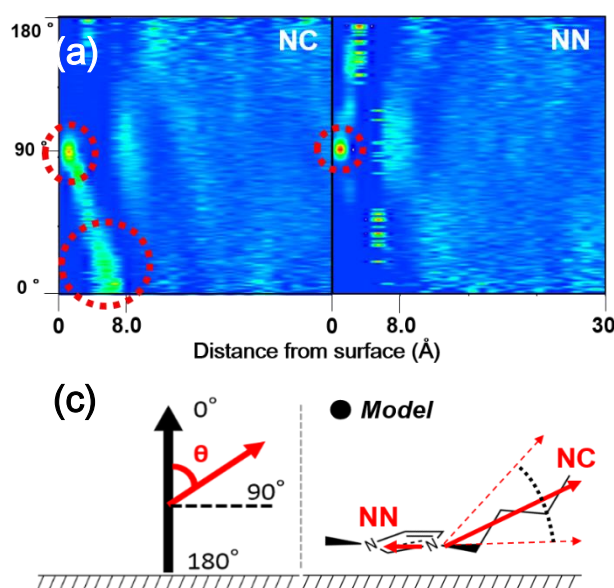


Figure 3 (a),(b) 角度分布(マイカ), (c) 構造モデル

- [1] J. M. Black, D. Walters, A. Labuda, G. Feng, P. C. Hillesheim, et al., *Nano lett.*, **13**, 5054 (2013).
- [2] S. Bovio, A. Podesta, C. Lenardi, P. Milani, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 6600 (2009).
- [3] J. Vatanamu, O. Borodin, D. Bedrov, G. D. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 7940 (2012).
- [4] Y. Yokota, T. Harada, K. Fukui, *Chem. Commun.* **46**, 8627 (2010).
- [5] J. de Andrade, E. S. Böws, H. Stassen, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13344 (2002).
- [6] J. N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16893 (2004).
- [7] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995).
- [8] R.T. Cygan, J.-J. Liang, A. G. Kalinichev, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1255 (2004).
- [9] R. S. Payal, S. Balasubramanian, *Chem. Phys. Chem.*, **13**, 1764 (2012).