

1P053

古典分子動力学法による  
アルカリ金属イオン水溶液／グラファイト界面の局所構造解析  
(阪大院・基礎工\*, 阪大院・工\*\*)

○今井 雅也\*, 横田 泰之\*, 稲垣 耕司\*\*, 森川 良忠\*\*, 福井 賢一\*

Local Structure Analysis at  
Alkali Halide Solution / Graphite Interface by Classical MD  
(Grad. Sch. Engineer. Sci. Osaka Univ.\*, Grad. Sch. Engineer. Osaka Univ.\*\*)  
○M. Imai\*, Y. Yokota\*, K. Inagaki\*\*, Y. Morikawa\*\*, K. Fukui\*

**【序】** 水溶液／電極界面に形成される電気二重層は、電気化学反応の反応場として重要である。この領域では水分子および電解質イオンの挙動が電子移動反応に直接影響を与えると考えられるため、分子スケールでの理解が求められている。本研究においては電極材料としてグラファイトに注目する。過去の原子間力顕微鏡(AFM)を用いた研究では、水／グラファイト界面において水分子のサイズに対応する水和層が観察されたり<sup>[1]</sup>、グラファイトの電位や電解質の種類に依存して水和層の厚みや構造化の度合いが異なることが見出されている<sup>[2]</sup>。しかし、電気二重層における分子やイオンの局所構造や、電解質イオンが水和層に与える影響についての定性的な理解は十分ではない。そこで本研究では、理論的背景から電極界面について分子スケールの理解を得ることを目的とし、古典分子動力学法によって水溶液／グラファイト界面における水分子、電解質イオンの局所構造の評価を行った。

**【実験】** グラファイト上に SPC/E<sup>[4]</sup>モデルの水 7200 分子と LiCl あるいは CsCl 130 対から構成される約 1 M 水溶液を配置し、図 1 に示すようなコンデンサー型のユニットセルをそれぞれ設計した。グラファイトの力場は GAFF<sup>[5]</sup>、各イオンの力場は CLAYFF<sup>[6]</sup>を用いた。はじめにグラファイト基板に電位を印加していない状態で、続いてグラファイト最表面の全炭素原子に素電荷( $\pm 0.002, \pm 0.004, \pm 0.006$  e/炭素 1 原子)を配置することで電位を印加した状態のグラファイト電極を再現し、MD 計算を行った。いずれの系についても、周期境界条件のもとで 298 K、NVT 条件下で 3 ns の MD 計算を行った。計算プログラムには AMBER11 を用いた。

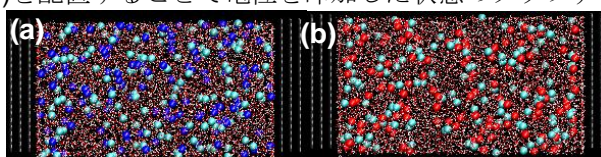


図 1. ユニットセルのスナップショット

(a) LiCl<sub>aq</sub>, (b) CsCl<sub>aq</sub>

**【実験結果】** 電位を印加していない LiCl<sub>aq</sub>, CsCl<sub>aq</sub>／グラファイト界面の MD 計算から水分子と電解質イオンの数密度分布解析を行った(図 1)。それぞれグラファイト垂直方向に水分子とイオンによる層状構造が形成されていること、またアルカリ金属イオンはそのイオン半径によって分布が異なることが確認された。グラファイト最表面から 5 Å の領域を第 1 水和層と定義し、ここに含まれる Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>の数の時間平均を求めると、Li<sup>+</sup>の方が Cs<sup>+</sup>よりも多かった。Li<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>は

それぞれ 1 価の陽イオンでありながらイオン半径が異なるため、イオンの電荷密度が異なる。これにより、 $\text{Li}^+$ は水和水を秩序化させ(エントロピー的に不利)、 $\text{Cs}^+$ は水和水を無秩序化させる(エントロピー的に有利)。この性質から、それぞれのイオンは構造形成性イオン、構造破壊性イオンと分類されている<sup>8)</sup>。密度が高い(秩序化傾向にある)第 1 水和層の水素結合ネットワークに対する  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ の相互作用が異なることにより、イオンの分布に差が生じると考えている。

続いて電位を印加した水溶液/グラファイト電極界面の MD について解析を行った。まずグラファイト基板垂直方向について電荷密度分布を求め、Poisson 方程式に基づいて電極間の電位プロファイルを解析した。その結果、グラファイト最表面から 10 Å 程度の領域にのみ電位が生じ、バルク領域には電位勾配がないことが分かった。これは電気二重層モデルと一致している。Poisson 方程式によって計算した電極間に印加されている電圧(図 3)が水の電位窓から逸脱していないことを確認した後、それぞれの電位における電気二重層内部の局所構造を解析すると、水分子と電解質イオンの分布が電位に依存していること、つまり電位によって電気二重層の状態が変化していることが確認された。当日は電気二重層の局所構造について、電解質濃度依存性についての議論や、実験<sup>2)</sup>との比較も行う予定である。

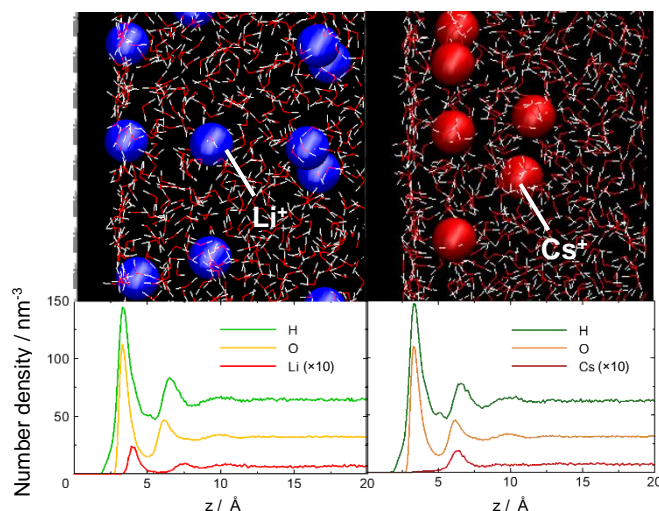


図 2. 界面のスナップショットと数密度分布  
(a)  $\text{LiCl}_{\text{aq}}$ , (b)  $\text{CsCl}_{\text{aq}}$  ( $\text{Cl}^-$  は示していない)

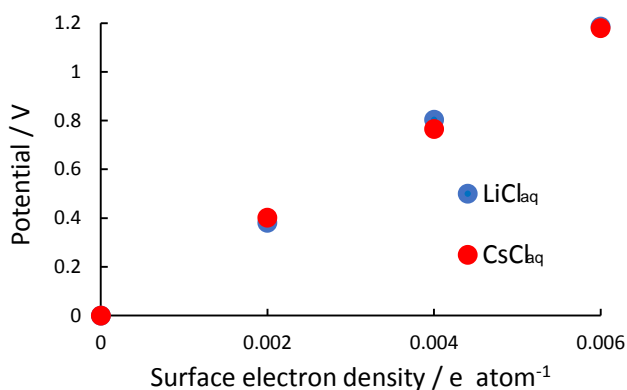


図 3. 各水溶液でグラファイト電極間に印加された電圧

#### 参考文献

- [1] K. Suzuki, N. Oyabu, K. Kobayashi, et al., *Appl. Phys. Express*, **4**, 125102 (2011).
- [2] T. Ustunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.*, **50**, 15337 (2014).
- [3] T. A. Ho, A. Striolo, *J. Chem. Phys.*, **138**, 054117 (2013).
- [4] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigerat, T. P. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- [5] W. D. Cornell, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995).
- [6] S. Koneshan, J. C. Rasaiah, R. M. Lynden-Bell, et al., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4193 (1998).
- [7] Y. Marcus, *Chem. Rev.*, **109**, 1335 (2009).