

古典分子動力学法を用いた  
電極電位に依存した界面イオン液体の局所構造と運動性の評価

(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>、今西 哲士<sup>1</sup>、稲垣 耕司<sup>2</sup>、森川 良忠<sup>2</sup>、福井 賢一<sup>1</sup>

Electric potential dependence of local structure and mobility of  
[BMIM][TFSI] ionic liquids at graphite electrode : Molecular dynamics study

(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>, A. Imanishi<sup>1</sup>, K. Inagaki<sup>2</sup>, Y. Morikawa<sup>2</sup>, K. Fukui<sup>1</sup>

【序】

イオン液体 (IL) は難燃性、不揮発性などの特徴を併せもち、次世代の電解質として電気化学デバイスへの応用が期待されている。しかし一方で、イオン液体の形成する電極界面あるいは電気二重層の振る舞いが他の溶媒のそれと本質的に異なることから数多くの研究がなされており、フォースカーブ測定により電位に依存した層構造の変化がインピーダンス測定によりキャメル型、ベル型の微分容量曲線が確認されてきた[1, 2]。これらの実験にともない、近年ではイオン液体-電気二重層の連続体論的解釈に関する理論的研究も行われているのだが、その特異な挙動のすべてを説明するには至っていない。我々はカチオンとアニオンという二種類の構成要素をもつこと、構成イオンそのものの性質がイオン液体全体の挙動にあらわれることが連続体論的解釈を困難にしていると考えている。そこで本研究ではイオン液体-電気二重層の分子論的解釈を目的とし、理論科学を用いてイオン液体/電極界面を再現し、電気二重層内イオン液体の構造と運動性の評価を試みた。

【実験】

ILとしてBMI-TFSI (Figure 1に表記)、固体電極としてGraphite (74×71 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74×71×260 Å<sup>3</sup>で真空層が15 nmとなるよう設計しており、BMIカチオンはAndradeら [3]、TFSIアニオンは

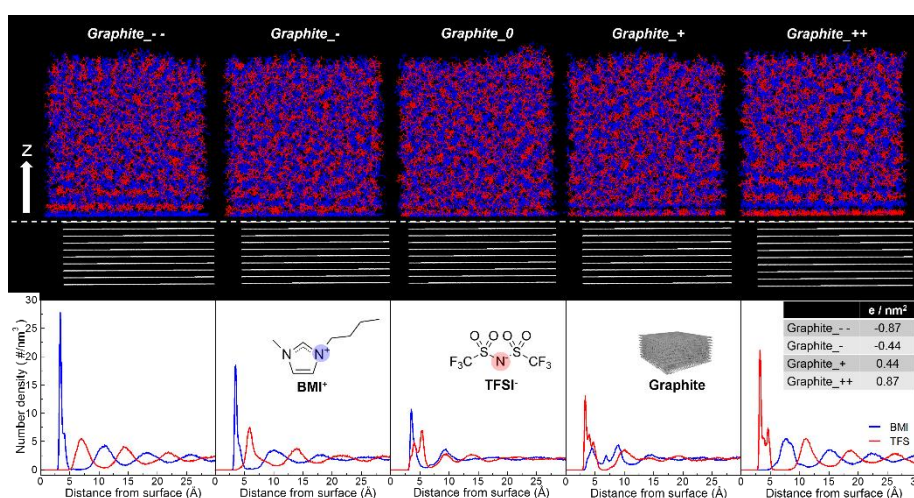


Figure 1 セルの構造と電極表面近傍における数密度分布

Lopesら[4]が考案した力場を、グラファイトの力場にはGAFF [5]を用いた。系の電位はGraphite最表面原子に均一電荷を割り振ることでコントロールし、Graphite最表面を0 Vとして描いたポアソン方程式を用いて描いたポテンシャル曲線の50~100 Åを平均することでイオン液体の電位を評価した (Figure

2 参照)。次に、ポアソン方程式により印加電圧を見積もった結果をFigure 2に示す。なお、イオン液体の電位窓はおよそ4.0 Vである。計算プログラムはAMBER11を用い、NVT条件下、400 Kにおいて周期境界モデルで2.5 nsの古典分子動力学計算 (Classical MD) を行った。

### 【結果と考察】

Figure 1に電極表面から30 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。数密度分布の結果から電圧印加時における印加電圧の正負や大きさに対応したファーストピークの増大と層形成が確認され、電圧印加に依存した界面状態の変化が示唆された。そこで各元素の数密度分布 (Figure 3) を見てみると、電極と同符号の電荷をもつイオンの分布に大きな変化が現れていることがわかる。これはGraphite\_0でカチオンの水素とアニオンの酸素による二次元的水素結合ネットワークが壊れ、イオンと電極との相互作用が支配的になったためであると考えられる。次に時間平均表面分布 (TASD) 解析の結果を示す (Figure 4)。TASD解析は我々の考案した新たな解析手法であり、各時間ステップで電極表面から0~6 Åに存在するイオンを電極に投影し、影の計算時間平均として表示する方法である。時間平均にすることで、表面におけるイオンの構造だけでなくイオンの運動性についても評価することができ、イオン液体に対する電極の影響を複合的に判断するに有効である。TASD解析より、電極表面を占めるイオンには印加電圧の正負や大きさに対応した変化見られた。一方で、Graphite\_-,0,+の各系において同程度のピークが観測され、他の解析からも運動性の電位依存性、イオン依存性は確認されなかった。発表ではイオンの吸着構造や運動性のZ方向依存性に関してより詳細に述べる。

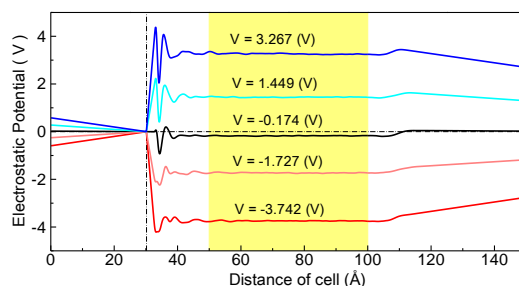


Figure 2 ポアソン方程式により導かれたポテンシャル曲線

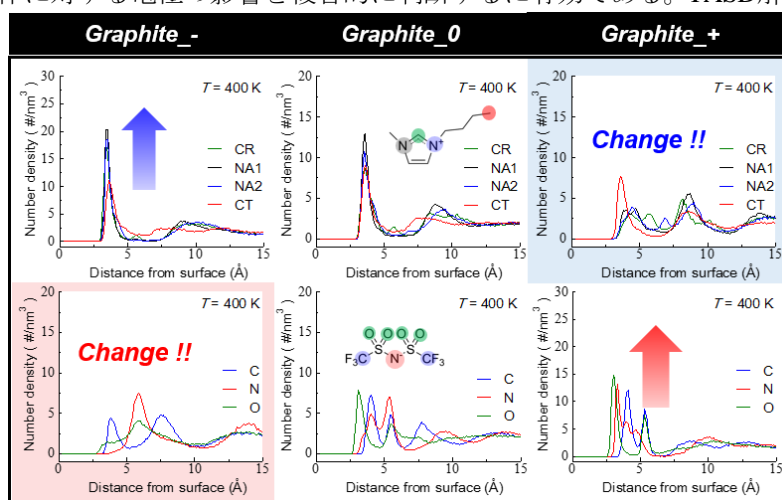


Figure 3 各原子における数密度分布の電位依存性

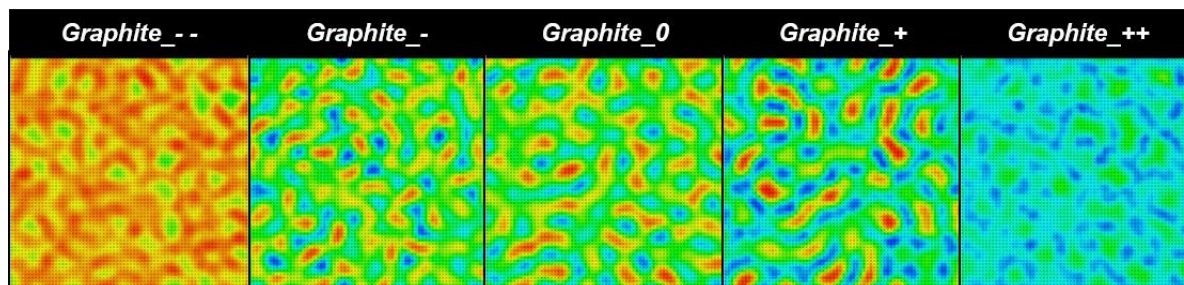


Figure 4 TASD 解析 (各ステップで0~6 Åのイオンの影を電極に投影し、それを時間平均。赤:カチオン, 青:アニオン)

- [1] T. Carstens, R. Gustus, R. Atkin, et al., *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10833 (2014).
- [2] M. T. Alam, M. M. Islam, T. Ohsaka, et al., *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16600 (2008).
- [3] J. de Andrade, E. S. Böws, H. Stassen, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 13344 (2002).
- [4] J. N. Canongia Lopes, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 16893 (2004).
- [5] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5179 (1995).