

1P071

電解質水溶液/グラファイト電極界面に形成される
電位および電解質に依存した電気二重層構造の MD 計算による解析

(阪大院基礎工*, 理研**, 阪大院工***)

○今井 雅也*, 横田 泰之**, 田邊一郎*, 稲垣 耕司***, 森川 良忠***, 福井 賢一*

Potential-dependent Structure of Electric Double Layer Formed at
Electrolyte Solution / Graphite Electrode Interfaces Analyzed by
Molecular Dynamics Simulation

(Grad. Sch. Engineer. Sci. Osaka Univ.*, RIKEN**, Grad. Sch. Engineer. Osaka Univ.***)

○M. Imai*, Y. Yokota**, I. Tanabe*, K. Inagaki***, Y. Morikawa***, K. Fukui*

【研究背景】 電解質溶液/電極界面で数 nm にわたって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な領域である。したがって、この狭い領域に存在する水分子および電解質イオンの配向や運動状態が電子移動反応に直接影響を与えることが考えられ、局所的な理解が求められている。過去の研究では、水溶液/電極界面において水分子のサイズに対応する数層の水和構造が観察されたり^[1]、電極電位や電解質イオンの種類に依存して水和層の硬さが異なることが見出されている^[2]。しかし、電極電位や電解質イオンの種類が水和層に与える影響について、十分な理解は得られていない。そこで本研究では、分子動力学 (MD) 法を用いて種々の電解質を含む水溶液/グラファイト電極界面を再現し、界面局所構造および水のネットワーク構造の評価を行った。

【研究方法】 グラファイト電極^[3]間に SPC/E^[4]モデルの水 7200 分子と NaX (X = F, Cl, Br, I)^[5] 65 対から構成される約 0.5 M 水溶液をそれぞれ配置したユニットセル ($49.28 \times 51.21 \times 200 \text{ \AA}^3$) を設計した (Fig.1(上))。電位印加状態は、グラファイト最表面の全ての炭素原子に対して均一電荷 ($\pm 1.83, \pm 3.66, \pm 5.49, \pm 7.32 / \mu\text{C cm}^{-2}$) を配置することで再現した。本研究ではアノード電位側に着目し、Poisson 方程式を用いて PZC (potential of zero charge) に対する電位を評価した。いずれの系も周期境界条件、NVT 条件下、298 K において、10 ns の緩和 MD、10 ns のサンプリング MD を行った。MD パッケージには GROMACS-5.0.7 を用いた。

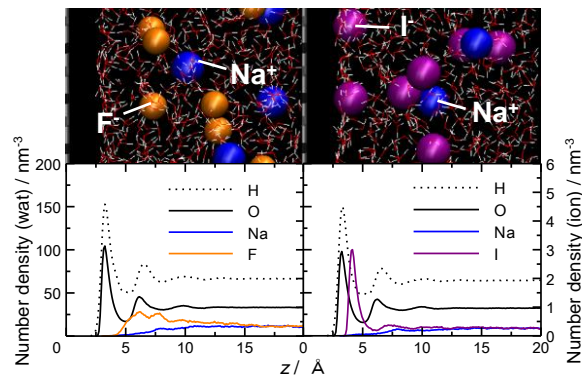


Fig.1 (左) NaF_{aq}, (右) NaI_{aq} / Graphite 電極 (+5.49 $\mu\text{C cm}^{-2}$)
界面のスナップショット(上)と数密度分布(下).

【結果と考察】 各電解質水溶液/グラファイト電極界面での数密度分布 (Fig.1(下)) から、電極界面で複数の水和層が形成されていることが分かる。以降、水の酸素原子数密度分布の第 1 極小位置まで ($z \leq 5 \text{ \AA}$) を第 1 層と定義し、この領域に着目する。Fig.1 より、ハロゲンイオン種によって分布状態が全く異なることが確認された。第 1 層に含まれるハロゲンイオン数を求めると、電位の大小に関わらずイオン半径が大きいほど (疎水性が大きいほど) 第 1 層への侵入性が高かった (Fig.2)。この序

列は Hofmeister 系列^[6,7] に一致する。

次に、電極電位とハロゲンイオンが第 1 層の水分子の運動状態に与える影響を評価するために、それぞれの系で第 1 層内に 20 ps 以上滞在する水分子の平均二乗変位 (MSD) をプロットし、Einstein の式から拡散係数を算出した (Fig.3)。その結果、グラファイト電極を正に帯電させるにつれ第 1 層の水分子の拡散係数が下がる、つまり運動性が低下することが分かった。これは電解質を含まない系 (pure: Fig.3 黒線) でも確認されることから、正の電極電位に応答した水分子が強固な水素結合ネットワークを形成していると考えられる。

第 1 層の水分子の OH、Dipole の配向を解析した結果、電位を正に印加するにしたがって OH 基をバルク側に向ける配向の水分子の存在確率が高くなった (Fig.4)。アノード電極近傍でのこのような水分子の配向は実験的にも示唆されている^[8]。この配向配列を起点とした第 1 層の水素結合ネットワークが水分子の運動性を低下させると考えられる。

また Fig.3 から、電解質として含まれるハロゲンイオン種によって、第 1 層の水分子がもつ運動性が異なることも示された。最も親水性が高い、すなわち強固な水和殻をもつ F を含む NaF_{aq} 系 (Fig.3 橙線) に着目すると、全ての系の中で第 1 層の運動性が最も低い。また Figs.1,2 から明らかのように、正の電位印加時に F は第 1 層にほとんど侵入しない。これらより、第 2 層に含まれる F が第 1 層の水分子と強固な水和殻を形成することで運動性を低下させると考えられ、実験^[2]とも対応している。発表では、I などの疎水的なアニオンが第 1 層の水分子に与える効果や水和状態について詳細に述べる。

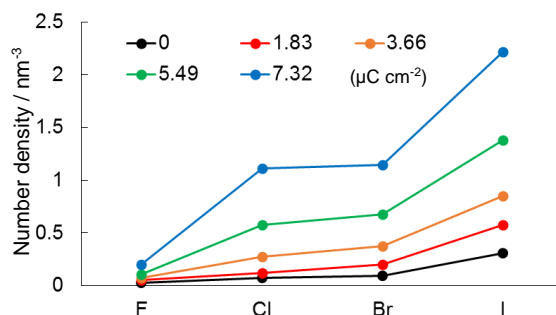


Fig.2 電極電位に対応した第 1 層での各イオンの数密度

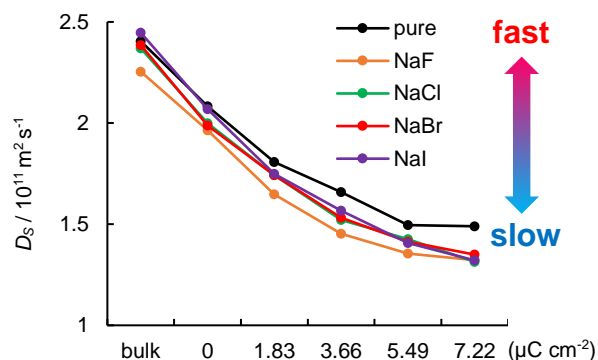


Fig.3 バルクおよび第 1 層の水分子の各電極電位での拡散係数。

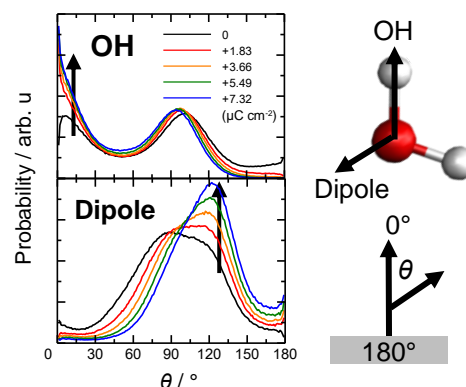


Fig.4 純水 / グラファイト電極界面に形成される第 1 層の水分子の角度分布 (OH(上), Dipole(下)).

References

- [1] M. Toney et al., *Nature*, **368**, 444 (1994).
- [2] T. Utsunomiya, Y. Yokota, T. Enoki, K. Fukui, *Chem. Commun.*, **50**, 15337 (2014).
- [3] A. Cheng, W. Steele, *J. Chem. Phys.*, **92**, 3858 (1990).
- [4] H. Berendsen, J. Grigerat, T. Straatsma, *J. Phys. Chem.*, **91**, 6269 (1987).
- [5] S. Koneshan et al., *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4193 (1998).
- [6] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.*, **24**, 247 (1888).
- [7] S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6155 (2014).
- [8] D. Doering, T. Madey, *Surf. Sci.*, **123**, 305 (1982).