

グラフェン電極-イオン液体界面の液体構造にアニオンが与える影響

¹産総研機能材料, ²名古屋大院工, ³工学院大院先進工学,
⁴新潟大院自然科学, ⁵横浜国大院工
 ○都築誠二¹, 中村壮伸¹, 森下徹也¹, 篠田渉², 関志朗³, 梅林泰宏⁴,
 上野和英⁵, 獨古薫⁵, 渡邊正義⁵

Effects of anion on the liquid structure of graphene electrode-ionic liquid interface

○Seiji Tsuzuki,^{*1} Takenobu Nakamura,¹ Tetsuya Morishita,¹ Wataru Shinoda,² Shiro Seki,³
 Yasuhiro Umebayashi,⁴ Kazuhide Ueno,⁵ Kaoru Dokko,⁵ Masayoshi Watanabe⁵

¹ *Research Center for Computational Design of Advanced Functional Materials, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan*

² *Department of Materials Chemistry, Nagoya University, Japan*

³ *Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, School of Advanced Engineering, Kogakuin University, Japan*

⁴ *Graduate School of Science and Technology Niigata University, Japan*

⁵ *Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University, Japan*

【Abstract】 Liquid structures of [pmpyro][TFSA], [pmpyro][FSA] and [pmpyro][BF₄] ionic liquids (pmpyro = *N*-propyl-*N*-methylpyrrolidinium, TFSA = (CF₃SO₂)₂N and FSA = (FSO₂)₂N) near charged graphene sheets were studied by molecular dynamics simulations. Charge-ordering structures were observed near the charged graphene sheets. Although the charges on graphene sheets changed the density of cation and anion near the graphene sheets, both cation and anion have contact with graphene sheets when ± 0.01 e were put on each carbon atom of graphene sheet. The range of the charge-ordering structure produced by the charged graphene sheets depends on the anion of ionic liquid significantly.

【序】 電極界面のイオン液体の液体構造はイオン液体電解液を用いた二次電池、キャパシター等の電子デバイスの性能と密接に関連しているが、電極界面のイオン液体の分子レベルの詳細な構造は十分に解明されていない。そこで古典分子動力学計算を用いてグラフェンに置いた電荷がグラフェン近傍のイオン液体の液体構造に与える影響を検討したのでその結果を報告する。

【方法 (実験・理論)】 分子動力学計算には LAMMPS プログラムとイオン液体用の OPLS 力場^[1]を用いた。約110 Åの間隔のグラフェンシート間に90-140 イオン対からなる [pmpyro][TFSA], [pmpyro][FSA], [pmpyro][BF₄] イオン液体を置き、バルクのイオン液体の密度に対応する定積定温条件(603 K)で30-200 nsのシミュレーションを行った。電荷を置くシミュレーションでは、一方のグ

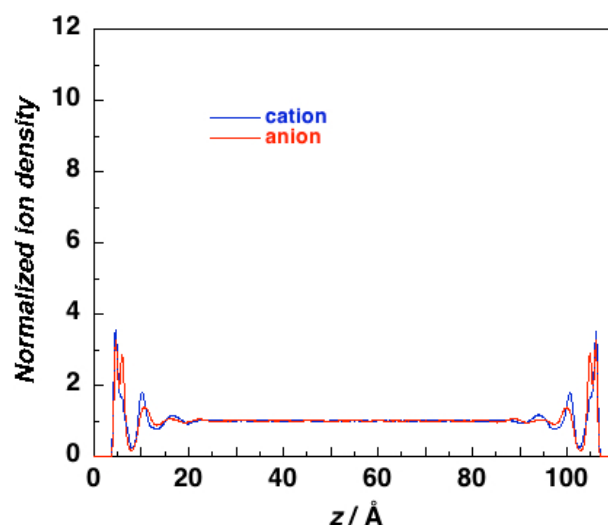


Fig. 1. Normalized ion density profile of [pmpyro][TFSA] between uncharged graphenes.

ラフェンの炭素原子には $0.01 e$ の、もう一方のグラフェンの炭素原子には $-0.01 e$ の電荷を置いた。

【結果・考察】シミュレーションから得られたイオン液体中のイオンの重心の密度分布を図 1-4 に示す。密度分布はバルクのイオン液体中のイオンの密度で規格化している。図 1 に電荷を置かない場合の [pmpyro][TFSA] イオン液体中のイオンの分布を示す。グラフェンから 10 \AA 程度の界面近傍のイオンの分布のみ構造が見られた。グラフェンに電荷を置くとイオンの分布が大きく変化する。図 2 に示すようにグラフェンに電荷を置くと、異符号の電荷を持つイオンが交代で分布する charge-ordering 構造がグラフェンから 40 \AA 程度付近の遠距離まで生成した。正電荷を置いたグラフェン (0 \AA) 近傍ではアニオンの割合が増え、負電荷を置いたグラフェン (110 \AA) 近傍ではカチオンの割合が増えるが、いずれのグラフェンにもカチオンとアニオンの両方が接触している。グラフェンに置いた電荷と同符号の電荷を持つイオンもグラフェン近傍に分布するのは、一方の符号の電荷を持つイオンだけが集まることによる反発を緩和するためと思われる。アニオンの選択はグラフェン近傍のイオン液体の構造にも大きな影響を与える。グラフェンに電荷を置いた場合の [pmpyro][FSA] イオン液体中のイオンの分布を図 3 に示す。[pmpyro][TFSA] イオン液体の場合と比べて charge-ordering 構造の生成する範囲が広く、グラフェンから 50 \AA 以上まで広がっている。図 4 にはグラフェンに電荷を置いた場合の [pmpyro][BF₄] イオン液体中のイオンの分布を示す。Charge-ordering 構造の生成する範囲は [pmpyro][TFSA] イオン液体よりも長く、[pmpyro][FSA] イオン液体よりも短くなっている。

【参考文献】 [1] S. Tsuzuki, W. Shinoda, H. Saito, M. Mikami, H. Tokuda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, *113*, 10641-10649.

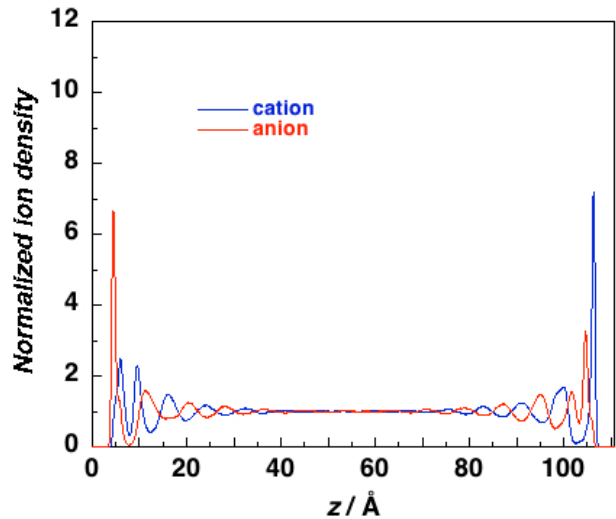


Fig. 2. Normalized ion density profile of [pmpyro][TFSA] between charged ($Q_e = \pm 0.01 e$) graphenes.

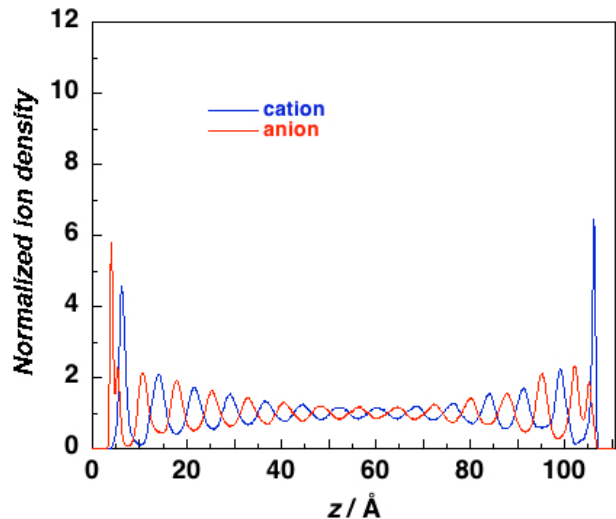


Fig. 3. Normalized ion density profile of [pmpyro][FSA] between charged ($Q_e = \pm 0.01 e$) graphenes.

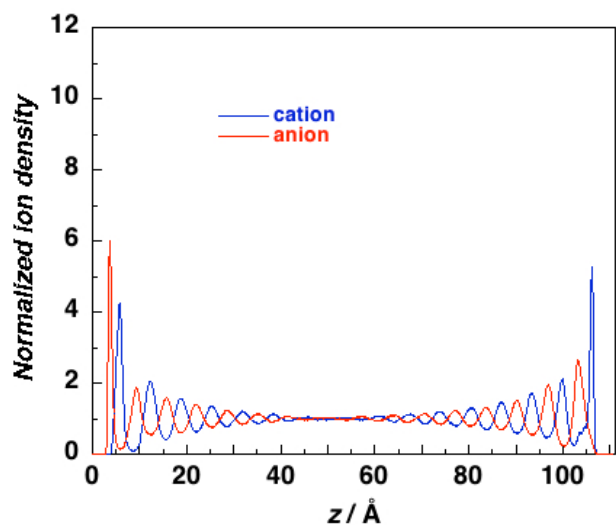


Fig. 4. Normalized ion density profile of [pmpyro][BF₄] between charged ($Q_e = \pm 0.01 e$) graphenes.