

## グラフェンの構造や電荷がグラフェン-イオン液体界面の液体構造に与える影響

<sup>1</sup>産総研機能材料, <sup>2</sup>名古屋大院工, <sup>3</sup>工学院大院先進工学,

<sup>4</sup>新潟大院自然科学, <sup>5</sup>横浜国大院工

○都築誠二<sup>1</sup>, 中村壮伸<sup>1</sup>, 森下徹也<sup>1</sup>, 篠田渉<sup>2</sup>, 関志朗<sup>3</sup>, 梅林泰宏<sup>4</sup>,  
上野和英<sup>5</sup>, 獨古薫<sup>5</sup>, 渡邊正義<sup>5</sup>

### Effects of structure and charges of graphene on the liquid structure of graphene-ionic liquid interface

○Seiji Tsuzuki,<sup>\*1</sup> Takenobu Nakamura,<sup>1</sup> Tetsuya Morishita,<sup>1</sup> Wataru Shinoda,<sup>2</sup> Shiro Seki,<sup>3</sup>  
Yasuhiro Umebayashi,<sup>4</sup> Kazuhide Ueno,<sup>5</sup> Kaoru Dokko,<sup>5</sup> Masayoshi Watanabe<sup>5</sup>

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

<sup>2</sup> *Department of Materials Chemistry, Nagoya University, Japan*

<sup>3</sup> *Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering, School of Advanced Engineering, Kogakuin University, Japan*

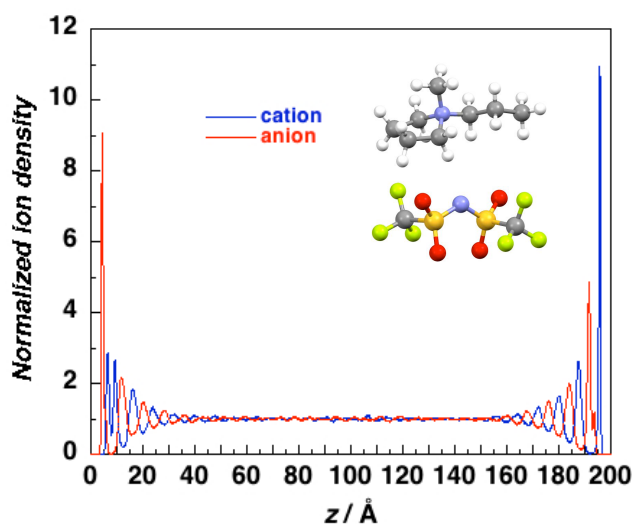
<sup>4</sup> *Graduate School of Science and Technology Niigata University, Japan*

<sup>5</sup> *Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University, Japan*

**【Abstract】** The effects of the charges on graphene and the structure of graphene on the structure of ionic liquids composed of cyclic quaternary ammonium and anions at the graphene interface were studied by molecular dynamics simulations. Although the magnitude of the charges on the graphene has large effects on the distribution of the ions at the interface, the range of the charge-ordering structure from the graphene does not largely depend on the magnitude of the charges. On the other hand, the range of charge-ordering structure depends strongly on the anions of ionic liquids. In addition, the range of charge-ordering structure on the negatively charged graphene is larger than that on the positively charged graphene.

**【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、グラフェンに電荷を置いた場合にグラフェン近傍で生じる charge-ordering 構造に電荷の大きさやアニオンの種類が与える影響を検討したのでその結果を報告する。

**【方法】** 分子動力学計算には LAMMPS プログラムとイオン液体



**Fig. 1.** Normalized ion density profile of [pmpyro][TFSA] between charged ( $Q_e = \pm 0.02 e$ )

用の OPLS 力場<sup>[1]</sup>を用いた。約 200 Å 間隔のグラフェンシートの間には 165-217 イオン対からなる [pmpyro][TFSA], [pmpyro][FSA], [pmpyro][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] 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 40 ns のシミュレーションを行った。

**【結果・考察】** 分子動力学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 1-3 に示す。これらの計算では一方のグラフェンの炭素原子に 0.02 e の電荷を、もう一方のグラフェンの炭素原子に -0.02e の電荷を置いている。アニオンの選択は charge-ordering 構造が生成する範囲に大きな影響を与える。[TFSA] アニオンでは電荷を置いたグラフェンから約 40 Å の範囲に charge-ordering 構造が生じる (図 1)。一方、[FSA], [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] アニオンの場合は charge-ordering がさらに遠距離まで生じる。また、これらのアニオンでは、正電荷を置いたグラフェンよりも負電荷を置いたグラフェンの界面でより長距離まで charge-ordering 構造が生成している。[pmpyro][FSA] イオン液体では、正電荷を置いたグラフェンから約 80 Å まで charge-ordering が生じているが、負電荷を置いたグラフェンでは約 100 Å 付近まで charge-ordering が生じている。図 4 にグラフェンの炭素原子に置く電荷をそれぞれ 0.01e, -0.01e にした場合の [pmpyro][TFSA] イオン液体中のイオンの重心の密度分布を示す。電荷が小さいと密度分布の変化は小さくなるが、charge-ordering の生じる範囲はあまり変化しない。また、グラフェンの配向を変えた場合のシミュレーションも行ったが、イオンの分布には大きな変化は見られなかった。

**【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.

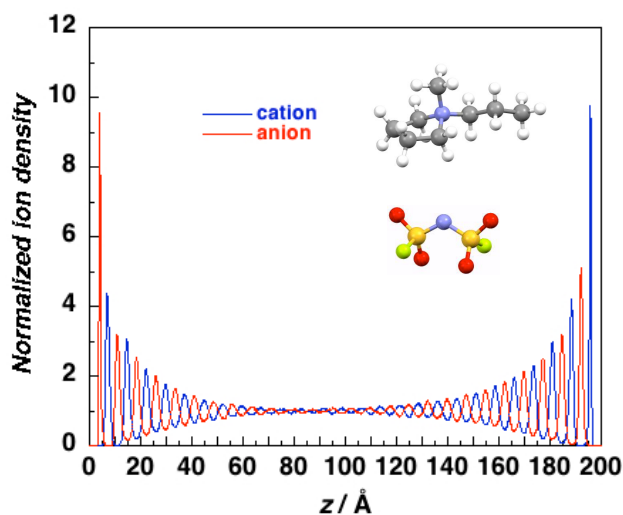


Fig. 2. Normalized ion density profile of [pmpyro][FSA] between charged ( $Q_e = \pm 0.02 e$ ) graphenes.

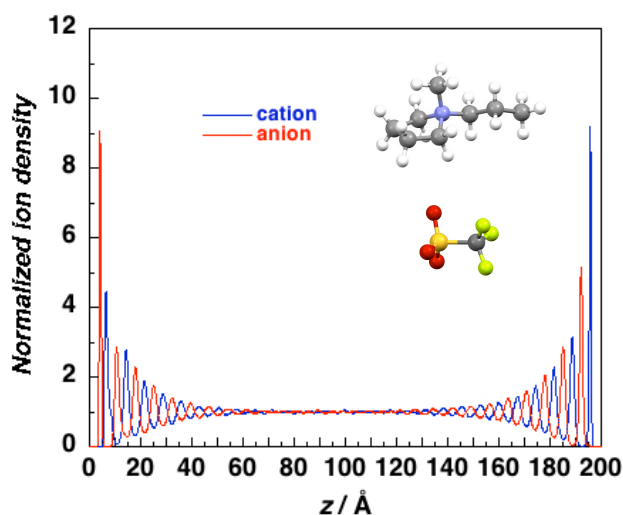


Fig. 3. Normalized ion density profile of [pmpyro][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] between charged ( $Q_e = \pm 0.02 e$ ) graphenes.

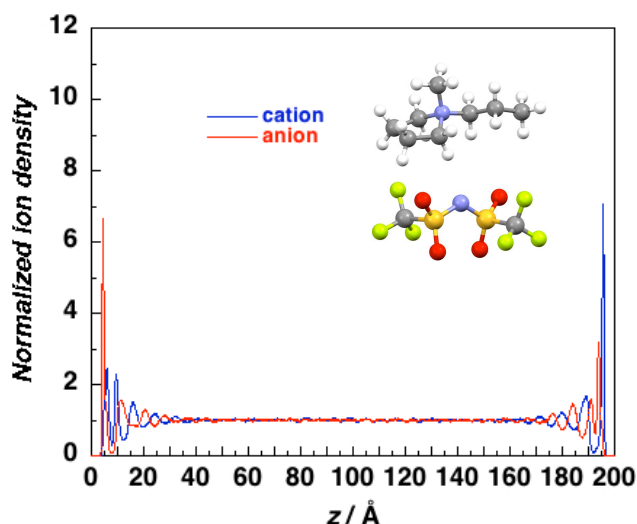


Fig. 4. Normalized ion density profile of [pmpyro][TFSA] between charged ( $Q_e = \pm 0.01 e$ ) graphenes.