

## イオン液体による金電極電位シフトの理論的解析

<sup>1</sup>名大院・情報, <sup>2</sup>京大ESICB, <sup>3</sup>CREST-JST  
○稲垣 泰一<sup>1</sup>, 竹中 規雄<sup>1,2</sup>, 長岡 正隆<sup>1-3</sup>

### Theoretical analysis of Au electrode potential shift by ionic liquid

○Taichi Inagaki<sup>1</sup>, Norio Takenaka<sup>1,2</sup>, Masataka Nagaoka<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup>Department of Informatics, Nagoya University, Japan

<sup>2</sup>Elements Strategy Initiative for Catalysts and Batteries (ESICB), Kyoto University, Japan

<sup>3</sup>Core Research for Evolutional Science and Technology (CREST), Japan Science and Technology (JST), Japan

**【Abstract】** Potential of zero charge (PZC) is essential in electrochemistry to understand an electrode-electrolyte interface. We reveal the mechanism on the negative potential shift from work function to PZC observed experimentally in the Au/ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide: [BMIM][TFSA]) system by using a computational approach combining classical molecular simulations and first-principles calculations. The resultant potential shift is shown to be in good agreement with the experimental one, and the electron redistribution at the Au/IL interface is found to play an essential role for the shift. The detailed analyses based on electron density change and density of states indicate that the electron redistribution corresponds to the electron transfer not only from the anionic TFSA but also from cationic BMIM molecules to the Au electrode surface. The unique observation is understood to originate from the interfacial structure where the IL molecules are in very close to the electrode surface via the dispersion interaction.

**【序】** ゼロ電荷電位(PZC)は、電極が正味の電荷を持たない状況での電極電位として定義され、電極表面での現象を理解するために非常に重要な値である。これまで、金属電極/水系においては電極金属の仕事関数由来の電位から負の電位シフトが起こることによってPZCが得られる、と実験的に示されてきた。その負の電位シフトは、その後、界面水分子から電極表面への電子移動によって生み出されている、と理論研究により理解された[1]。近年では、イオン液体を電解液として用いる新規な電気化学デバイスが注目され、多くの電極/イオン液体界面の研究が行われている。電極電位に注目すると、イオン液体系においても水系と同様な負の電位シフトが実験的に報告されている。その結果に従うと、水系と同様な電子移動機構がイオン液体系に対しても期待されるが、Buchnerらの理論研究[2]は金属/イオン液体系におけるそのような電子移動を支持していない。よって、イオン液体系における電位シフトの詳細な機構は未だ明らかになっていない。そこで、本研究では実験的に約1.0 Vの負の電位シフト(絶対電極電位において4.1~4.5 VのPZC)が見られているAu/イオン液体(ビス(トリフルオロメタン sulfonil)アミド 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム: [BMIM][TFSA])系[3]に注目し、その機構を解明するため第一原理計算によって界面電子構造の解析を行った[4]。

**【方法】** 本研究では、「電位シフトは系内に生じる複数の界面電位変化を足し合わせることで得られる」という考えに基づき、電位シフト $\Delta\Psi$ とその結果として得られるPZCを計算した。ここでは次の3つの界面における電位変化を考慮した

$\delta\Psi/e$ : 電極-真空界面, イオン液体分子の吸着による電極表面の構造歪みの寄与、

$\delta\phi_{\text{ele}}$ : 電極-イオン液体界面, イオン液体分子の吸着による界面電子構造変化の寄与、

$\delta\phi_{\text{ori}}$ : イオン液体-真空界面, イオン液体の配向の寄与。

これらの寄与と仕事関数  $\Psi$  を用いて、PZC は  $\Psi/e + \Delta\Psi$  として算出した。

イオン液体の構造は Figure 1 の電極/イオン液体系を用いて古典分子動力学計算でサンプルし、PBE 汎関数と分散力のエネルギー補正を用いて構造最適化した後、界面電子構造を決定した。

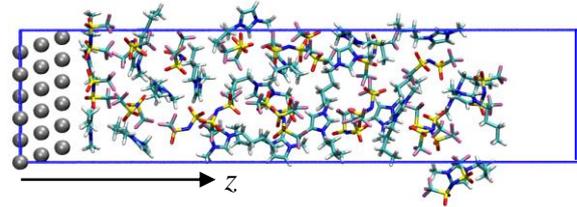


Figure 1. Au/IL interfacial model system.

**【結果・考察】** 計算された Au の仕事関数、それぞれの電位変化の寄与、最終的な PZC の値を Table 1 に示す。この表から電位シフトは  $-0.95$  V となり、それから得られる PZC は実験 ( $4.1\sim 4.5$  V) と非常に良い一致を示すことがわかった。また、各寄与の大きさを比べると、電極-イオン液体界面での電子構造変化の寄与 ( $\delta\phi_{\text{ele}}$ ) が特に大きいことが明らかとなった。これは、イオン液体の Au 表面への吸着による電子再分配(分極効果)が負の電位シフトに重大な影響を与えていることを示唆している。

Table 1. Computed work function, three contributions to the potential shift, and resultant PZC (V).

$\Psi_{\text{Au}}/e$	$\delta\Psi/e$	$\delta\phi_{\text{ele}}$	$\delta\phi_{\text{ori}}$	PZC
5.28	-0.14	-0.74	-0.07	4.33

界面の電子構造の変化をより詳細に調べるために、電子密度変化と電子状態密度(DOS)を計算した。ここでは、より明確な理解を得るために表面に 1 イオンペアを置いた系を使用した。Figure 2 は、イオン液体分子の吸着による電子密度変化を  $z$  座標に沿って示している。イオン液体側の領域では分子に関わらず電子密度は減少し、電極側では分子吸着面に依存するが全体では増加している。また、Figure 3 は BMIM の占有分子軌道(MO)と非占有 MO に射影した DOS を示している。占有 MO へ射影した DOS はフェルミ準位を超えたエネルギー領域に染み出している。このような結果はカチオンを含むイオン液体から電極表面への電子移動があることを示唆している。当日は、方法と結果をより詳細に議論し、電子移動の起源が分散力によるイオン液体分子と電極表面の接近にあることを報告する。

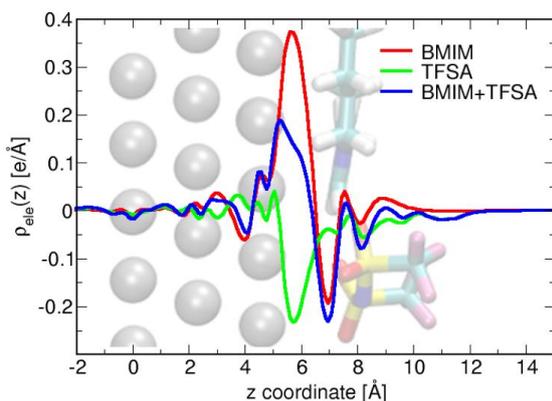


Figure 2. Electron density changes upon IL adsorption associated with BMIM (red) and TFSA (green). Blue curve is the sum of them.

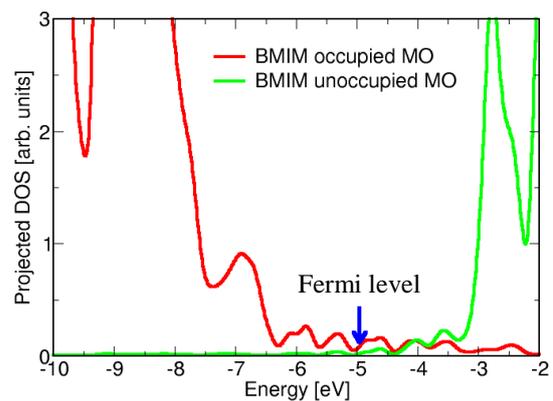


Figure 3. MO projected DOSs. Red and green curves show the contributions from BMIM occupied and unoccupied MOs, respectively.

#### 【参考文献】

- [1] 例えば、J. Le *et al.* *Phys. Rev. Lett.* **119**, 016801 (2017) など。 [2] F. Buchner *et al.* *ACS Nano* **7**, 7773 (2013). [3] K. Motobayashi *et al.* *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 3110 (2013). [4] T. Inagaki *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* submitted for publication.