

イオン液体-電極界面の電気二重層に関する理論解析

東京大学大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻
安藤 康伸

要旨

固液界面に生じる電気二重層容量の微視的理解は、エネルギーデバイス開発といった応用研究や電界誘起ドーピングに基づく物性制御といった基礎研究 双方で重要な課題である。著者はイオン液体-電極界面における静電ポテンシャルを第一原理分子動力学計算に基づいて計算し、電子密度・静電ポテンシャルの統計解析を通じて電気二重層の微視的構造を明らかにすることを目指した。その結果、イオン液体界面においても水溶液界面同様、界面近傍での電位降下が顕著であることがわかった。また、カチオン・アニオンの入れ子構造に起因した長周期の電荷密度変化が生じており、中性分子である水とは異なる電場遮蔽機構が働いていることが明らかとなった。

1. 研究背景と目的

固液界面に生じる電気二重層は19世紀に Helmholtz によって最初のモデルが提唱されて以来、現代では電気化学の基本的な概念のひとつとして知られている。また固液界面に生じる巨大なキャパシタンスを利用したスーパーキャパシタは、高い出力密度や環境条件にロバストである点から次世代蓄電デバイスのひとつとして積極的に開発が進められている。物質科学的観点では、電気二重層を利用して高い電荷密度を電極(固体)表面に誘起させる技術が、化学ドーピングに変わる新たな電荷制御技術として高い注目を集めており、岩佐らは電解液にイオン液体を用いることで金属-絶縁体転移、超伝導転移、キュリー温度、バレー自由度を用いた円偏光発生電界制御などを実現している[1]。

通常の液体-電極界面では、Gouy-Chapman-Stern モデルに基づき、表面最近接水和イオンと表面電荷がつくる平板間の平均距離でキャパシタンスが決まるとされている。そしてイオン液体(RTIL)は電極と接することが出来るために平均距離が近くなり、その結果キャパシタンスが大きくなると考えられてきた。しかし著者の研究成果により、電気二重層の電位勾配は電極-最近接イオン間全域ではなく、電極-水第一層目で最も大きく生じていることが理論的に示された[2]。この結果に基づくと前述の RTIL 界面に生じるキャパシタンスの起源に対する理解は不十分である可能性が高い。以上の背景から、電気二

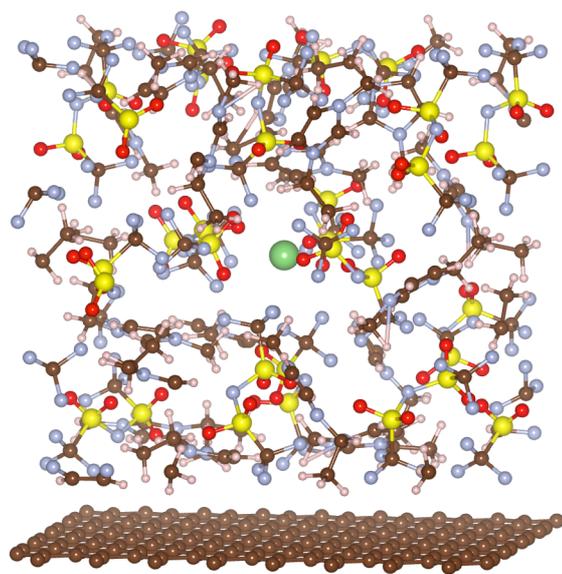


図1 イオン液体-グラフェン界面モデル

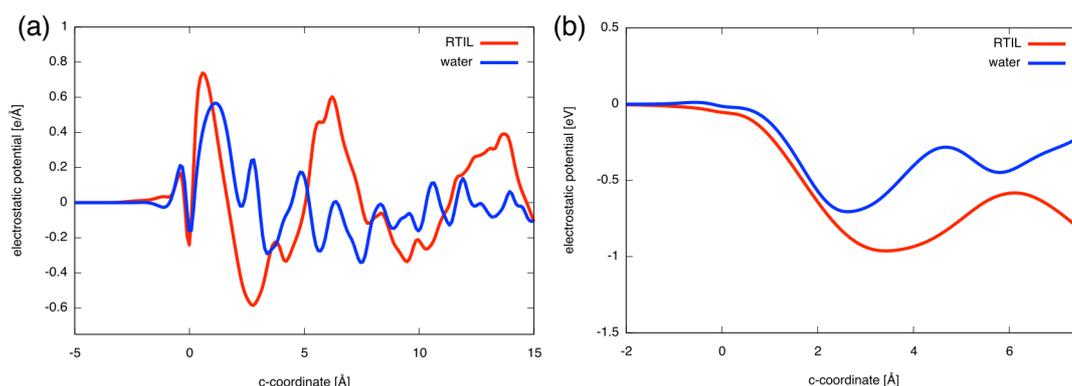


図2 RTIL 界面および水溶液界面における (a) 電子密度分布変化 (b) 静電ポテンシャル変化

重層の利用を促進するためにも、原子スケールからの電気二重層のより一層の理解が必要であることと認識し、電場印加の下での第一原理分子動力学法によって明らかにすることを本研究の目的とした。

2. 結果及び考察

RTIL-グラフェン界面のモデルはモンテカルロ法を用いたランダム構造の作製技術と古典分子動力学に基づいた構造緩和によって作成した (図1)。RTIL として 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [EMI⁺][TFSI⁻]を、電極にはグラフェンを採用した。また Li イオンをイオン液体内に導入している。同様に、比較のため水-グラフェン界面モデルも作成した。界面における構造サンプリングは第一原理分子動力学 (AIMD) によって行った。計算には第一原理計算プログラム OpenMX を用いた。界面垂直方向に関する静電場の補正は有効遮蔽媒質 (ESM) 法を用いた[2]。数 ps の緩和ののちにサンプルした 2000step 程度の計算結果を元に 20step おきの構造・電荷・静電ポテンシャルについて統計解析を行った。統計解析の手法はすでに発表している内容に沿って行った[3]。

結果として得られた電子密度分布と界面に誘起された静電ポテンシャル分布をそれぞれ図2 (a) (b)に示す。これらからイオン液体界面においても水溶液界面同様、界面近傍での電位降下が顕著であることがわかった。また、RTIL 界面ではカチオン・アニオンの入れ子構造に起因した長周期の電荷密度変化が生じており、中性分子である水とは異なる電場遮蔽機構が働いていることが明らかとなった。

3. まとめと今後の課題

解析の結果、RTIL 界面はカチオン・アニオンが平均的に 5 Å 程度の入れ子層状構造を取ることで長周期の電荷分布変化が生じていることがわかった。一方で、RTIL が高い表面電子密度を実現できる要因の理解は不十分である。今後の展開として、より強い電場を界面に印加した際の遮蔽現象の差異を、水溶液・イオン液体界面で比較し、高電位と高電荷密度が実現されるメカニズムのさらなる解明を目指す。

参考文献

- [1] Iwasa et. al., nature mater. 9, 125 (2010).
- [2] M. Otani, and O. Sugino, Phys. Rev. B 73, 115407 (2006).
- [3] Y. Ando et. al., Chem. Phys. Lett. 556, 9-12 (2013).