

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：24506

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2023

課題番号：18K13513

研究課題名（和文）イオン液体の示すメソスケール協同現象の計算科学研究：遅い緩和と界面ゆらぎ

研究課題名（英文）Simulation study of mesoscale cooperative phenomena in ionic liquids - slow relaxation and interface fluctuation

研究代表者

芝 隼人 (Hayato, Shiba)

兵庫県立大学・情報科学研究科・准教授

研究者番号：20549563

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：イオン液体は、カチオンに非極性アルキル側鎖を伴うことによって、単一成分であっても極性部・非極性部のナノスケール不均一構造を発現し、複雑な挙動を実現する。本研究課題では、特に界面上でのイオン液体の振る舞いによる電気的特性に着目して一定電圧差の電極間に置かれたナノスケールキャパシタの全原子分子動力学シミュレーションを実施した。その結果、ナノスケール閉じ込め下において、イオン液体の界面吸着挙動が電気二重層形成に影響を与えている実態を明らかにした。また、アルキルイミダゾリウムイオン液体における並進緩和・回転緩和のカップリングあるいはデカップリングを調べるための緩和解析手法を発展させた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

また本研究課題を通して、イオン液体のナノスケール・メソスケールにおける性質を分子論的に理解の基盤構築に寄与したと考えられる。また、電極間距離に依存したキャパシタンスの振る舞いについての結果は、今後の電気二重層キャパシタのエネルギー密度向上などへの指針を与えるのに寄与する重要な知見を与える。

研究成果の概要（英文）：Owing to the existence of polar and nonpolar part with cations, ionic liquids often exhibit nanoscale heterogeneity in their structure, which allows them to behave in a complex manner. In this research, we have conducted molecular dynamics simulations of a nanoscale ionic-liquid capacitor by using a numerical technique that allows for a constant potential between the cathode and the anode. We have revealed how interfacial adsorption of ionic liquids on the electrode affects the formation of electric double layer under nanoscale confinement. We also developed a relaxation analysis method that can probe coupling or decoupling of translational and rotational relaxation in alkylimidazolium ionic liquids.

研究分野：計算物性物理

キーワード：イオン液体 電解質キャパシタ 電圧一定アンサンブル 回転緩和

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

イオン液体とは、常温条件で液体となる塩である。カチオン分子は極性の芳香族環を中心とし、多彩な側鎖構造やアニオンを採用でき、かつ、イオンだけで流動する特殊な状態を実現できる。このような他の材料物質と異なる特性は、新たな材料機能を引き出せる可能性への期待を持たせるに十分であり、広く材料化学・電気化学分野においてイオン液体を対象とした研究が進められてきた。

以前の研究を通じて、イオン液体は単一成分液体であっても、内部で複雑な分子構造とナノスケールでの不均一性を示していること、さらには階層的な空間構造と動力学を示すこと、そして静電相互作用、化学結合、分子の立体障害が微妙なバランスで拮抗していることが示されている。

しかし、イオン液体の材料特性である電気電動度、粘度や融点、その他物理化学的性質に対して重要なのは、メソスケールでの分子集合体としての協同現象である。遅い構造緩和の発現の基礎的メカニズムや、(電気化学的応用に際して重要となる) 界面での静電相互作用によるゆらぎの影響について、実験データから完全な時空間解析を実施することは難しい現状と見受けられる。

この状況のもと、研究代表者自身も本研究課題の開始前に、アルキル鎖が長い場合に見られるスメクティック相発現時に見られるイオン移動と分子配向のダイナミクスの階層性について明らかにする研究を行っているところであった [H. Peng, M. Kubo, and H. Shiba, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 9796-9805 (2018)]。

2. 研究の目的

本研究では、上記 1. 「研究開始当初の背景」に記載した事情を踏まえ、イオン液体のナノからメソスケールにおける性質に対する分子論的理解を与えることを目的とした。特に、(i) 遅い構造緩和ダイナミクスの機構解明と輸送の発現機構 (ii) 界面上のイオン液体の構造形成と電気的性質の関係、の 2 点に焦点を当て、イオン液体の興味深い物性の由来を概念的に明確化することに、本研究課題の目的を置いた。イオン液体においては、分子レベルでの構造変化ダイナミクスが静電相互作用が、材料特性に影響を及ぼしていることから、本研究課題では全原子あるいは United-Atom モデルによる分子動力学シミュレーションに依拠する。

3. 研究の方法

(i) イオン液体の遅い構造緩和ダイナミクス解析

過冷却状態に置かれたイオン液体について、その遅い構造緩和ダイナミクスの機構、とりわけ分子の並進・回転自由度の緩和がお互いにどうかかわりあうかに着目した解析を行った。本来、高温液体における並進自由度と回転自由度の緩和、これらは独立でランダムなものであるが、低温(過冷却状態)になると動力的協調性を反映して、お互いが協調的に振る舞う場合も存在する。我々は、粘性緩和をシミュレーションから計算し、その基盤の上で液体論に則った解析を実施した。

イオン液体としては、カチオンが比較的単純な構造をとっている 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムヘキサフルオロリン酸塩を取り上げ、カチオンのアルキル基に対しては United-Atom 模型を採用することにより、計算量を節約し、最大 400 ナノ秒の時間スケールまで動力学を直接計算ことを行い、これにより現実的に可能な最大精度で粘度の定量化を行い、その上で、並進・回転自由度の緩和および粘性緩和がお互いに相関しているかもしくはカップルするかを調べた。

(ii) 界面上のイオン液体の構造形成と電気的性質の関係

グラファイト電極間にイオン液体を封入する数値実験により、電極間ギャップサイズを極めて小さくした時の電気容量特性を調べるとともに、固体界面上で吸着されたイオン液体分子が構造化している様子を見る計算を実施した。

実験においては、一定電圧条件を満たすべく電極付近の電解液の状態を反映して電極電荷密度はゆらぐ。このような状態を最適に模擬するため、計算が容易な電極電荷一定条件ではなく一定電圧アンサンブルを使用することにした。このアンサンブルにおいては、分子シミュレーション数ステップごとに電圧一定の拘束条件をかけることで系のポテンシャルエネルギーを最小化するように電荷分布の再調整を行う手法である。一定電圧アンサンブルは、Z. Wang (*J. Chem.*

Phys., 2004)らによって公開されているサブルーチンに修正を加えたものを利用して、3次元エwald和に対してYeh-Berkowitz (J. Chem. Phys., 1999)の形状修正因子を適用する方法を用いることで実装されている。

4. 研究成果

(i) イオン液体の遅い構造緩和ダイナミクス解析

前項 3. (i)に記した方針にしたがって、アルキル鎖長を2から12まで変化させてシミュレーションデータを蓄積、解析を行った。アルキル鎖長が短い時には、分子配置の変化と同時に大角度での回転が伴っている。他方、鎖長が大きくなると、カチオンの極性部・非極性部同士が互いに集合することで形成されるドメインの介在でアルキル鎖の運動が阻害され、回転運動から大角度ジャンプ運動が失われ拡散的(流体力学的)振舞いを回復することを見出した。一番基本的な並進拡散と回転拡散の結合則である回転デバイ則は、アルキル鎖長が長くなり液晶秩序が発現に向かっていくと、液晶秩序が出ない短い鎖長であれば回転運動の様式に拘らず保存している。また、イオン液体では非荷電の(フラジャイル)ガラス形成液体よりもStokes-Einstein (SE)則の破れが顕著であり、高温領域でもその成立を見ることはシミュレーションの範囲では困難であった。さらに、イオン液体における並進拡散係数と配向緩和時間との間には、液晶秩序が関与しない領域では反比例関係が成立しており、基本的に並進緩和と回転緩和はお互いにカップリングしているものであることが明らかになった。

また、本課題を検討する過程においてイオン液体ではないガラス系に対して、構造緩和と粘性緩和の結びつける解析手法の開発で成果が得られた。ここで扱ったのは2次元2成分のレナードジョーンズ粒子系(修正Kob-Andersenパラメータによる)であるが、2次元系であるために特有の巨大な熱振動ゆらぎがある場合に、局所的な構造緩和を特徴づける「正しい」変数を使用すれば、その応力緩和を整合的に特徴づけることができることを示した。この成果は、2019年にPhysical Review Lettersにて、研究代表者自身の主著レター論文として報告された。本研究課題の中で直接的にその有効性を示す成果には至らなかったものの、イオン液体のような静電相互作用に由来した強い揺らぎを有する液体の解析に有効であると思われる。

(ii) 界面上のイオン液体の構造形成と電気的性質の関係

イオン液体として1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドを用い、これを一定電圧差を印加したグラファイト平板電極間に封入した電解液キャパシタをモデル化した系の全原子分子動力学シミュレーションを行い、電極平板間のギャップサイズに依存してどのように挙動が変わるかを計算した。

1.4 nmを下回るギャップサイズの場合には、全キャパシタンスは、文献にある以前の分子シミュレーション結果同様なピークを示しており、また電気二重層は存在ができない状況となる。一方、2 nmを超えるギャップサイズになってくると、全キャパシタンスは印加ポテンシャルと閉じ込めからの直接の影響を受けなくなり、電気容量を決める因子として電気二重層の効果が顕在化してくる。電極間ギャップが1.5-10 nmの範囲であれば、温度・ギャップ間距離に応じて電解液の寄与から来る微分容量のポテンシャルドロップ依存性がベル形状・ラクダ形状(camel)を示した。この微分容量の振る舞いは過去に議論されてきたラングミュアの界面吸着モデルと整合していることから、結果的に、分子スケールでの界面吸着が電気容量の振る舞いに強く影響を及ぼしていることが判明したと言える。

10 nmを超えるギャップサイズの場合には、電気二重層は3-4 nmにわたる厚さを持ち、完全な二重層として振る舞っている。

これら、電極間距離に依存したキャパシタンスの振る舞いについての知見は特定の物質種の設定、比較的簡易な電極モデルのもとで得られた結果ではあるが、今後の電気二重層キャパシタのエネルギー密度向上など材料科学的課題への示唆を与える。本成果は、2023年にJournal of Physical Chemistry Cにおいて原著論文として発表された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Bonnaud Patrick A., Shiba Hayato	4. 巻 127
2. 論文標題 Molecular Simulations of Ionic Liquids at Charged Graphite Interfaces	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 22917 ~ 22933
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.3c06257	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shiba Hayato, Kawasaki Takeshi, Kim Kang	4. 巻 123
2. 論文標題 Local Density Fluctuation Governs the Divergence of Viscosity Underlying Elastic and Hydrodynamic Anomalies in a 2D Glass-Forming Liquid	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Review Letters	6. 最初と最後の頁 265501/1-6
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevLett.123.265501	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 0件/うち国際学会 4件）

1. 発表者名 Hayato Shiba
2. 発表標題 Local density fluctuation governs the divergence of viscosity underlying elastic and hydrodynamic anomalies in a 2D glass-forming liquid
3. 学会等名 11th Liquid Matter Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hayato Shiba
2. 発表標題 Identifying relaxation processes in glass-forming liquids in two dimensions
3. 学会等名 2019 International Workshop on Glass Physics in Beijing (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hayato Shiba, Hailong Peng, and Momoji Kubo
2. 発表標題 Molecular dynamics study of nanostructure formation of imidazolium-based ionic liquids with long-alkyl chains
3. 学会等名 13th International Symposium on Electrokinetics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Patrick A. Bonnaud and Hayato Shiba
2. 発表標題 Molecular Simulations of Ionic-Liquid-based Electrical Double Layer Capacitors
3. 学会等名 第10回イオン液体討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Patrick Bonnaud and Hayato Shiba
2. 発表標題 "Molecular Simulations of Ionic-Liquid-based Electrical Double Layer Capacitors
3. 学会等名 第33回分子シミュレーション討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芝隼人
2. 発表標題 イオン液体におけるメソ液晶構造形成と動力学の分子シミュレーション
3. 学会等名 東京大学物性研究所短期研究会：ガラス転移と関連分野の最先端研究
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 芝隼人, Hailong Peng
2. 発表標題 アルキルイミダゾリウム系イオン液体におけるメソ構造形成のシミュレーション
3. 学会等名 第135回東北大学金属材料研究所講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 芝隼人
2. 発表標題 メソスケール分子集合系の分子シミュレーション - 連続極限の直接計算に向けて
3. 学会等名 PCoMSシンポジウム&計算物質科学スーパーコンピュータ共用事業報告会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hayato Shiba, Hailong Peng, and Momoji Kubo
2. 発表標題 Molecular dynamics study of nanostructure formation of imidazolium-based ionic liquids with long-alkyl chains
3. 学会等名 13th International Symposium on Electrokinetics (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------