

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 26 日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K04260

研究課題名（和文）イオン液体粘性係数の流路幅依存性を決定する要因の特定と依存性のモデル化

研究課題名（英文）Identification of factors determining the channel width dependence of ionic liquid viscosity coefficients and modeling of the dependence

研究代表者

福島 啓悟（Fukushima, Akinori）

福井大学・学術研究院工学系部門・講師

研究者番号：50725322

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では分子動力学シミュレーションを用いてイオン液体の粘性係数が微細流路の大きさによってどのように変化するのが明らかになる事を目的として研究を行った。微細流路に流路に垂直な方向に電場を印可した結果、内部に生じる電場は流路幅によって大きく変化することが分かった。これは、イオン液体の電気二重奏の構造が流路幅に大きく依存することを明らかにした。一方、粘性係数は実験値を過小評価した。そのため定量的な数値モデルの作成を行う為に電視状態計算を用いて電荷の決定を行った。しかし、電荷を過小評価する傾向は変わらなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

イオン液体は特に電気化学分野での利用が期待されている物質である。特に近年発展が著しいナノデバイスにおいてその挙動を数値計算で解析することができれば、今後のナノオーダーデバイスの開発に大きく貢献することが出来る。本研究で得られた知見は、流路幅が十分に小さくなるとイオン液体の誘電特性が変化することが明らかになった。これは電池の高効率化などに大きく貢献できると考えられる。また、イオン液体の粘性係数の計算が通常の古典分子動力学では難しい事は知られて来たが、電視状態計算を用いた電荷解析を用いても困難であり、分極モデルを加味したモデルで計算する必要がある事が再確認された。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study was to clarify how the viscosity coefficient of ionic liquids varies with the size of microchannels using molecular dynamics simulations. When an electric field was applied to the microchannel in the direction perpendicular to the channel, it was found that the electric field generated inside the microchannel varied significantly with the channel width. This revealed that the structure of the electric doublet of the ionic liquid depends strongly on the channel width. On the other hand, the viscosity coefficient underestimated the experimental value. Therefore, in order to develop a quantitative numerical model, the charge that can be represented the experimental results of viscosity was determined using first principle calculations. However, the tendency to underestimate the viscosity did not change.

研究分野：物理化学

キーワード：イオン液体 粘性係数 分子動力学 電視状態計算

1. 研究開始当初の背景

液体の輸送現象は自然科学の様々な分野で重要な現象である。特に微細な構造の内部における輸送現象は、輸送に関与する分子数が数 100～数 1000 個程度と少なく、液体の粘性係数などの物性値が通常の物質と比べて変化するなど、我々の身近にある流れ場とは大きく異なっていることが知られている。この様な現象は、細胞壁を通じた水分調整など生物の分野でよく見られる現象であったが、電池を始めとしたエネルギーデバイスの急速な小型化及び微細化により工学の分野でも見られるようになってきており、微細流路内を輸送される物質の輸送現象がデバイスの輸送効率を左右することから、実験及びシミュレーションの両面から盛んに研究が行われている。近年では特に、イオン液体と呼ばれる 100°C近傍で液体状態の塩(えん)の液体の微細流路での挙動が電気化学や医療の分野で注目されている。イオン液体を用いたデバイスの一例が金属-空気二次電池である。放電時、負極において金属は金属イオンと電子に分かれ電子は外部回路を、また金属イオンはイオン液体の電解質を通り正極に移動する。正極において、酸素-電子-金属イオンが化学反応し電極上に金属酸化物(または金属水酸化物)の相を形成する。この反応の中で、本研究では炭素正極に注目する。炭素正極は、炭素の微細粒子が集まって形成されており炭素微粒子間の距離が狭い部分では数 nm 程度となっている部分が存在する。炭素微細粒子は負に帯電しており、その影響でイオン液体は電極近傍で電気二重層を形成する。この電気二重層は数 nm 程度の厚さであり、炭素微粒子間の距離が十分に大きければ、金属イオンの輸送などへの影響を無視できる。しかし、微粒子間の距離が数 nm 程度の場合、金属イオンの輸送に大きな影響を与えると考えられているが、その影響はわかっていない。このような、イオン液体が固体壁面との間に形成する界面(SEI)が液体の構造や輸送特性に与える影響はイオン液体を用いた研究にとって非常に重要であるにも関わらず、実験的な測定が困難であることもあって明確になっておらず、影響を統一的に記述できる数値モデルは存在しない。

2. 研究の目的

流路幅が数 nm 程度になると、輸送に関与する液体分子数が数 100～数 1000 個程度と少なくなり、液体の粘性係数(=伝導度)が流路幅に依存するようになる。申請者のこれまでの研究からイオン液体では流路幅が変化することで粘性係数が変化する可能性は示唆されているが、粘性係数の変化を定量的に説明できる数値モデルは存在しない。その原因として、イオン液体の分子構造が多様であり、統一的な議論がなされていないことが挙げられる。本研究では、分子動力学シミュレーションを用いて複数のイオン液体の輸送特性における流路幅依存性を評価し、その依存性が何に依存しているのかを明らかにする。さらに、輸送特性の流路幅依存性を定量的に評価できかつ複数のイオン液体に適応可能な数値モデルの作成を目指す。

3. 研究の方法

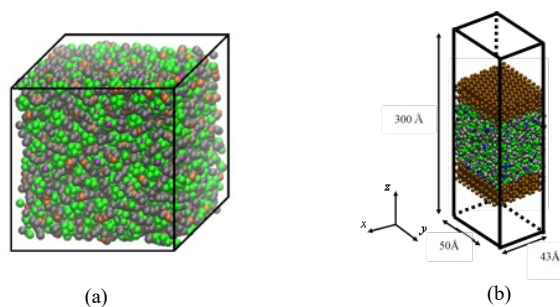


Fig.1 Simulation system in this study. (a) Bulk (b) Nano channels

炭素壁面で構成された微細流路内部を運動するイオン液体の固体壁面での静的構造・内部の輸送特性の評価を行う。図 1 に示すように帯電した炭素壁面(グラファイト)で構成された微細流路内をイオン液体で満たし、定常状態における密度分布及び密度分布の偏りによって生じる静電ポテンシャルを求め、これをもって電気二重層の構造を評価する。また、液体にせん断を与えることで粘性係数を求める。粘性係数は Nernst-Einstein 式と Stokes-Einstein 式によりイオン伝導率と結びつける事が可能である為、粘性係数を用いて輸送特性を評価する。固体壁面距離を変化させることで流路幅を超イオン状態と呼ばれる状態が生じる 1nm 程度から、固体壁面の電気的な作用が十分無視できる数 10nm まで流路幅を変化させる。また、流路内の静電ポテンシャルを計算し電気二重層の構造を評価した。

4. 研究成果

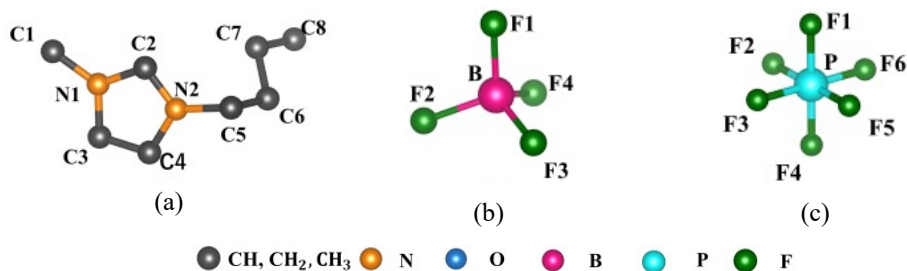


Fig.2 Molecular structure of cations and anions. (a) C_4mim^+ , (b) BF_4^- , (c) PF_6^-

図 2 に最初に使用したイオン液体の構造を示す。対称性が高いイオン液体を用いて微細流路内における静電ポテンシャルを評価した。得られた静電ポテンシャルの分布を図 3 に示す。

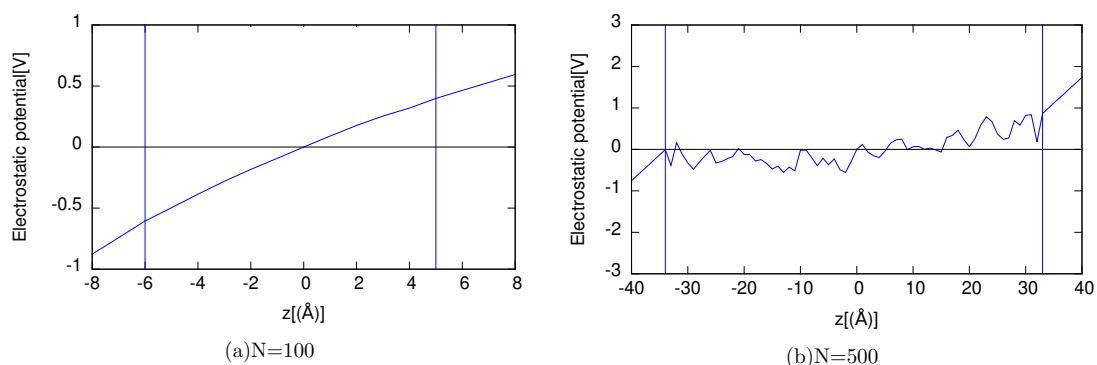


Fig.3 Electro Static Potential of $[C_4mim^+][PF_6^-]$. (a) $N=100$ (b) $N=500$.

図 3(a)はイオン液体 100 個の場合を示し、図 3(b)は 500 個の場合を示す。0.08eV/Å の電場を印可し。分子数が少ない場合は、静電ポテンシャルが概ね線形に増加している事がわかる。一方分子数が大きくなると内部での静電ポテンシャルが大きく低下していることがわかる。これは、液体分子数減少すると、固体壁面との相互作用が無視できないほど大きくなり、電気的な挙動が異なっていることがわかる。これにより、流路幅の違いによって電気二重層の挙動が大きく変化することが分かる。一方、粘性係数の計算結果は Bulk 状態であっても実験値を大きく過小評価してしまった。これは、他の分子による分極を無視して静電ポテンシャルを決定してしまった事が原因と考えられる。そこで、粘性係数を表現できるポテンシャルを設定する為に、電視状態計算を用いて分子の電荷を決定した。以下にポテンシャルの決定方法を示す。

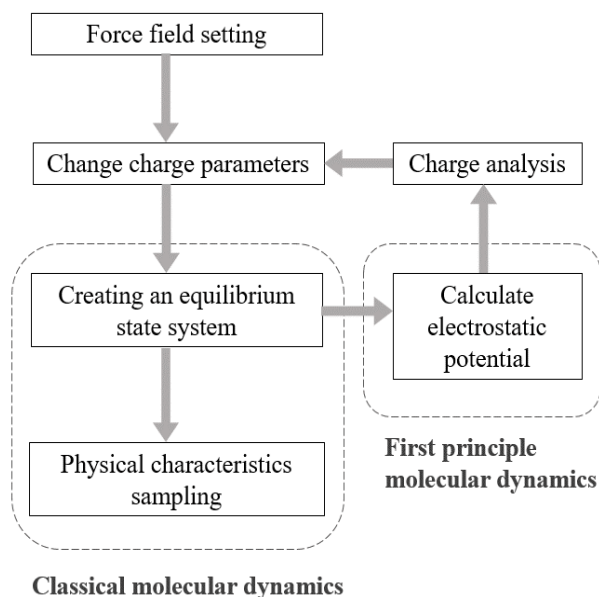


Fig.4 Schematic diagram of determining of charge parameters.

Fig.4 に電荷の決定方法を示す。分子動力学計算で凝集状態をもとめ、凝集状態における電視状態計算を行って電荷を決定する。この 2 つの計算を電荷が一定になるまで繰り返し計算を行っ

た. その他の力場パラメータは既存のものを利用した. 計算結果の検証には Poly Ether Oxide と Li+TFSI-の系で計算を行い実験結果との比較を行った. 電荷調整前の Li+の拡散係数の計算結果は $0.05 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であったが, 調整後は $0.03 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ と小さくなっていることが分かる. 以後, パラメータの調整を行ったが, カチオンとアニオンの電荷量を保存したまま粘性係数の値が得られるパラメータは得られなかった.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 福島啓悟、丹下智之
2. 発表標題 分子動力学を用いたイオン液体粘性係数の分子構造依存性の評価
3. 学会等名 2020年度 日本機械学会年次大会
4. 発表年 2020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
---------	---------