

研究助成報告書（中間・終了）

No.1

| | | | |
|------|-----------|-------|------|
| 整理番号 | H29-J-075 | 報告者氏名 | 芝 隼人 |
|------|-----------|-------|------|

研究課題名 電解質イオン液体の蓄電性向上に向けた誘電物性評価シミュレーション
— ナノ構造形成を軸として

<代表研究者> 機関名：東北大学・金属材料研究所 職名：特任助教（研究） 氏名：芝 隼人

<共同研究者> 機関名：東北大学・金属材料研究所 職名：研究支援者 氏名：彭 海龙

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

イオン液体とは、イオンのみからなるが常温で液体状態をとる单一成分の塩の総称である。安定性、不揮発性などで知られ、またイオンのみであっても流動相を示すという特異な性質を持つ。イオン液体は单一成分の塩でありながら、内部にナノスケール構造を有することで、蓄電デバイスなど電気化学デバイスへの応用可能性を持つ。イオン液体における電荷移動現象を材料応用へと繋げるためには、イオン液体のナノスケール構造や内部自由度と、粘度や緩和時間との間の関係の理解を確立することが重要となる。

以上の立場から、本研究では最大マイクロ秒までに及ぶ長時間の古典分子シミュレーションを実行し、イオン液体が持つナノ構造と動力学を研究した。幅広い時空間スケールにわたる相関関数を取得することで、イオン運動の動力学特性と構造との相関、温度低下に伴う拡散の抑制と粘度増加の関係を調べた。

アルキル鎖が長いイミダゾリウム系イオン液体を過冷却すると、数百ナノ秒という長時間をかけてスマートティック液晶が形成された。温度低下に伴ってアレニウス的に緩和時間の緩慢化は液晶構造形成に伴う配向秩序化に支配されること、液晶構造形成後のイオンの局所運動はナノスケール液晶構造に制約される形で異方的となることが見出された。さらに、緩和特性および粘度の温度依存性がアルキル鎖の長さによってどのように変わるかを調べると、液晶構造を形成するイオン液体では、粘度上昇と回転緩和時間が温度低下に伴ってお互いに相関して成長しており、アルキル鎖長8前後を境として回転自由度が緩和挙動に対して支配的な因子となることが示唆された。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭

- ・「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」

芝隼人、彭海龙

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

2018年5月12日（千葉県柏市）

- ・「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」

芝隼人

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 2018

2018年10月22日（宮城県仙台市）

ポスター

- ・「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」

芝隼人、彭海龙

第135回東北大学金属材料研究所講演会

2018年5月23日（宮城県仙台市）

誌上

- ・“Molecular dynamics study of mesophase transitions upon annealing of imidazolium-based ionic liquids with long-alkyl chains”

Hailong Peng, Momoji Kubo, and Hayato Shiba

Physical Chemistry Chemical Physics **20**, 9796-9805 (2018).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

【研究の目的】

イオン液体とは、イオンのみからなるが常温で液体状態をとる单一成分の塩の総称である。安定性、不揮発性などで知られ、またイオンのみであっても流動相を示すという特異な性質を持つ。

典型的なイオン液体として、図1にアルキルイミダゾリウム系イオン液体のカチオンおよびアニオン分子の化学構造を示した。構成分子のうち、カチオンにおいては極性を持った芳香族中心環を中心として、様々な側鎖構造が付与される。この側鎖が非極性であることにより、イオン液体は单一成分系の塩であるにもかかわらず、しばしば複数のイオンの極性部同士の会合構造を形成する。このナノスケール構造が、電気二重層形成など電気化学的現象などはじめ、イオン液体の外場応答や輸送特性に大きな影響を与える。

イオン液体は耐電圧性や安全性などの優れた性質を併せ持つことで知られるが、それとともに全てイオンであるという特性上、電気化学デバイスへの応用可能性を秘めている。しかし、イオンのみからなることから避けがたく粘度が高いことは、応用を考える上で障害となる。イオン液体における電荷移動を制御的に利用するためには、そのナノスケール不均一性と分子構造との関係を理解し、イオンの移動様式を詳細に明らかにする必要がある。

本研究課題では、最大マイクロ秒までの構造変化と動力学を古典分子シミュレーションによりイオン液体が持つナノ構造と動力学の対応を明らかにすることを目的とした。取り上げるカチオンは典型的で、かつシミュレーションの実行に用いる相互作用力場がよく整備されているアルキルイミダゾリウム系とした。研究として特徴的なのは、回転自由度と側鎖長との関係に着目した長時間シミュレーションを行ったことである。幅広い時空間スケールにわたる相關関数を取得し、電荷運動の動力学特性と構造との相関、温度低下に伴う拡散の抑制と粘度増加の関係を系統的に調べた。

【研究の経過・結果・考察】

● シミュレーションおよびトラジェクトリ解析

アルキルイミダゾリウム系イオン液体として、 $C_{n}mimPF_6$ (1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) を取り上げて分子動力学シミュレーション計算を行った。計算量を節約するために、非極性の炭化水素鎖にある水素を省略して（図2）全原子モデルから少し簡単化した2011年提案の合同原子（United-Atom）力場を採用した [X. Zhong et al., J. Phys. Chem. B 115, 10027 (2011)]。シミュレーションの実行には、材料系の並列分子

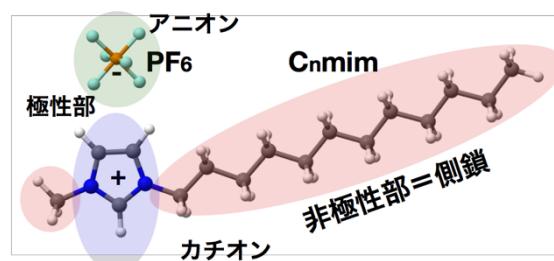


図1：典型的なイオン液体である $C_{n}mimPF_6$ (1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) の分子模式図。カチオンにおいてアルキル鎖を置換し、様々な大きさや特性を持つ非極性側鎖を付与できる。

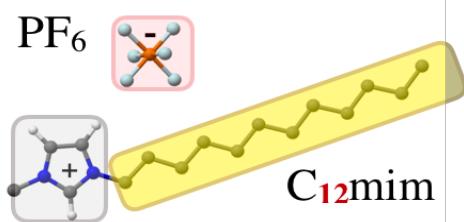


図2： $C_{n}mimPF_6$ の合同原子モデルの模式図 ($n=12$)。カチオンの芳香族環（グレー）、アルキル鎖（黄色）、アニオン（ピンク）の配色は、図3の可視化の配色に対応する。

動力学計算用フリーソフトウェアである LAMMPS パッケージを使用した。タイムステップは 1fs または 2fs とし、静電相互作用の長距離部分は P³M により計算、相対誤差は 10⁻⁶ まで許容する高精度の計算を行った。液体状態から急冷して定温条件をマイクロ秒にわたり保ったシミュレーションを様々な温度条件に対して実施した。静的な構造関数の他、カチオン・アニオン分子の並進自由度の緩和関数（中間散乱関数）、カチオンの芳香族環やアルキル鎖が示す配向ベクトルの緩和関数を計算し、分子内自由度が示す運動の協調性と緩慢化を仔細に調べた。

長時間の緩和挙動と構造計算を行うにあたっては、インハウスの解析プログラムを用いて蓄積したシミュレーショントラジェクトリを直接解析した。1000 イオン対、すなわち約 20000 原子の計算では、シミュレーションスナップ 1 枚が 1.2MB 程度のデータ量に相当する。従って、1 マイクロ秒の時系列データをピコ秒の時間分解能で解析した場合、要求されるスナップショット数は 10⁶ となり、温度条件を変えながら 100 系列にわたり計算すれば 100TB 程度となる。今回、泉科学技術振興財団から得た助成金は、代表研究者が研究室で保有しているクラスター計算機のヘッドノードのストレージを 110TB 強化するのにはほぼ全額を充てた。これは、今回行ったイオン液体の動力学の詳細な時系列解析に必要不可欠なものであった。

● 長鎖イオン液体における液晶形成と緩和動力学

今回取り上げた中で、最もアルキル鎖長が長い n=12 の場合に着目する。この場合、容易にイオン液体は徐冷により結晶化するが、この結晶相はカチオン分子のアルキル鎖とカチオン、アニオン分子の極性部分が交替層を形成するイオン性液晶である。一方で液相に着目した研究では、最近の X 線・中性子散乱実験などにより、液体状態においてもナノスケール構造が見られている。このような、ナノスケール構造は、誘電性を代表とする電気化学的性質を与えることから、この実態を明らかにする計算を行った。

計算の結果、並進運動の緩和時間が温度の低下に伴って非アレニウス的に上昇する、というガラス転移へ

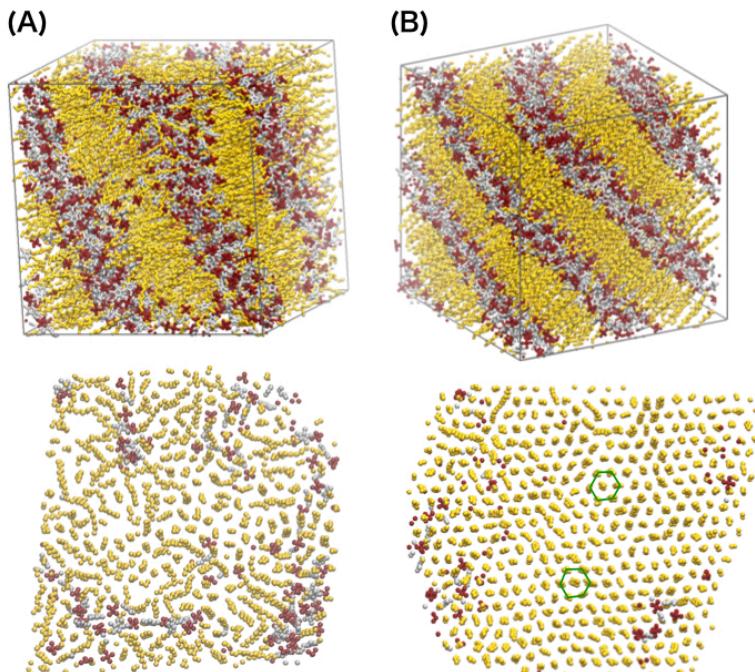


図 3 :急冷後に過冷却状態の C₁₂mimPF₆ における液晶構造。配色は図 2 に準じ、上側がバルク全体、下側は液晶層断面を示している。T=430 K では(A) に示すような、アルキル鎖が乱れ層内秩序を失った SmA 相、400 K では (B) に示すようにアルキル鎖が三角格子を形成する SmB 相が実現する。

の接近に伴う典型的な挙動が見られた。またそれとともに、アルキル鎖の配向緩和関数の緩和時間にも強い非アレニウス性を示した。定温シミュレーションを継続し最大 0.8 マイクロ秒に及ぶ長時間にわたって緩和させる、温度によって異なる液晶構造が形成された。常圧条件、430 K ではアルキル鎖が層内で乱れたたスマクティック A (Sm A) 相が得られたが、さらに冷却すると 400 K ではアルキル鎖が三角格子を形成し 6 回対称的な結晶秩序を獲得したスマクティック B (SmB) 相が見られた(図 3)。後者の SmB 相の形成や、温度の計算と実験との間での対応についてはさらなる注意深い検討が必要であるが、SmA 液晶形成については融点以下に過冷却した $C_n\text{mimPF}_6$ に対する最近の実験 [F. Nemoto, J. Phys. Chem. B 5028-5034 (2015).] と定性的に一致した。

● 液晶構造とイオンの運動性

上述の液晶構造形成は、イオンの伝導性や運動に対して制約的に働くことから、電気伝導性、誘電性に影響すると考えられる。材料応用を探る出発点として、液晶相における不均一層構造とイオン移動のダイナミクスの関係性を探ることにした。平均自乗変位 (MSD) を層に平行方向、鉛直方向、それぞれ評価し、これを調べた。

結果を図 4 に示す。前項で論じた SmA 相 (430 K) では、層間でカチオン、アニオンが移動することにより、MSD が長時間ではほぼ線形に増加、単純拡散に近い挙動を示した。一方、より深く冷却することで得られる SmB 相 (400 K) では、アニオン、カチオンの運動が層内に閉じ込められ層鉛直方向での MSD の成長は途中で止まる一方、アニオンは液晶層内で拡散運動することがわかった。

以上の結果は、電荷輸送がナノスケール構造に強く制約されており、微視的レベルでは異方的なイオン輸送過程まで考慮する必要があることを示している。

● アルキル鎖長依存性

イオン液体でスマクティック液晶相が現れるアルキル鎖長は、アニオンの種類にも依存するが 10 前後であることが実験的に知られている。我々は、さらに様々なアルキル鎖長に対して緩和関数の温度依存性を現在のモデルの範囲で網羅的に計算した。この結果、液晶層の形成する場合には、回転自由度と並進自由度の緩和時間が分離することを見出した。応力テンソルの時間相關関数から粘度の温度依存性を調べたところ、回転緩和と相關する傾向が見出された。助成期間終了後も引き続き、ナノスケール構造と関わっていると期待される粘度の支配因子と内部自由度の役割に着目し、分子シミュレーション計算による材料特性の予言性能向上に引き組む。

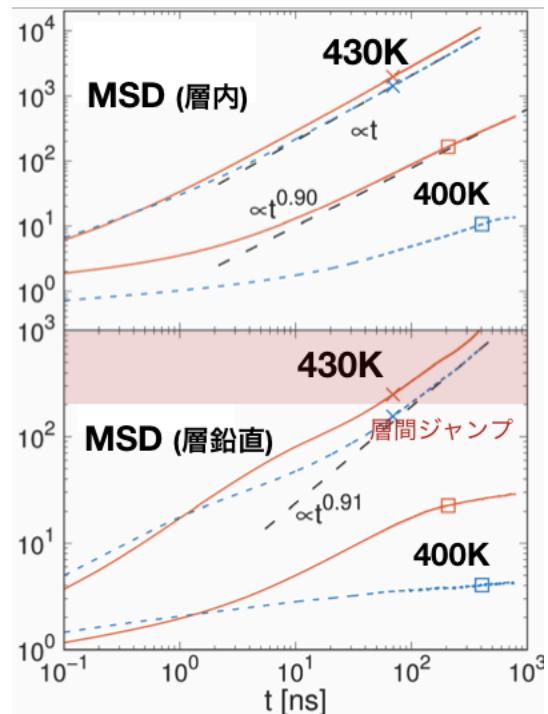


図 4 : 図 3 における 2 つの温度 (430 K, 400 K) の液晶状態に対し、カチオン、アニオンの平均自乗変位を層に平行方向 (上段)、鉛直方向 (下段)、それぞれに対してプロットした。青点線がカチオン、赤実線がアニオンの運動を示す。