27p-B7-5

金/酸化マンガン表面でのイオン液体の吸着状態の理論的研究

A theoretical study on adsorption state of ionic liquids on Au/MnO_2 surface

東北大 AIMR，○鄭 善鎬，赤木 和人

AIMR, Tohoku Univ., ○Sunho Jung, Kazuto Akagi

E-mail: sunho@wpi-aimr.tohoku.ac.jp

蓄電デバイスとして近年期待されている電気化学キャパシタは電解質を酸化･還元させることで高い静電容量を持たせるものであり、活物質として、酸化マンガンの有用性が知られている。これを活物質との界面の安定性や高いイオン電導性を示す多孔質金属を集電極として組み合わせ、広い電位窓・高イオン電導性・難燃性･不揮発性などの特徴を有するイオン液体を電解質として使用することで優れた特性を備えたデバイスの実現を目指す試みが始まった。しかし、充電・放電機構の最適化への指針となる、電極表面上でのイオン液体の吸着構造とその電子状態はまだ明らかではない。そこで我々は、現時点での実験との対応づけが可能な「イオン液体-金/酸化マンガン電極」系を選び、MnO_2 表面上でのイオン液体（カチオン-アニオン対）の吸着構造とその電子状態について第一原理計算による解析を行った。イオン液体としては、DEME-TFSI と EMI-DCA を選んだ。密度汎関数には、吸着構造の最適化に、GGA/PBE96 を、電子状態の適切な評価には、HSE06 を用いた。

Fig. 1 に MnO_2 表面上での代表的な吸着構造と電荷密度を示す。カチオンと比べて電荷密度の変化が大きいアニオンの方が MnO_2 とより強く相互作用していると示唆される。また、顕著な電荷密度の減少がみられる DCA は、TFSI と比べて電子移動が起こりやすいと考えられる。Fig. 2 には両吸着構造の電子状態密度を示す。MnO_2 とアニオンの HOMO（最高占有分子軌道）準位に注目すると、DCA は HOMO がより高く、電極電位の小さい変化で電子移動が起こりやすいと考えられる。これらの結果は、MnO_2 との組み合わせでは、DCA が TFSI よりも酸化・還元されやすいことを示す。実際、EMI-DCA/MnO_2 系の静電容量は電気二重層キャパシタとしての見積もりよりも大きいことが報告されており[1]、本結果と傾向が一致している。発表では、イオン液体の MnO_2 と金の表面上の吸着構造を比較した結果も合わせて報告する。

[1] J. K. Chang *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **19** (2009) 373.

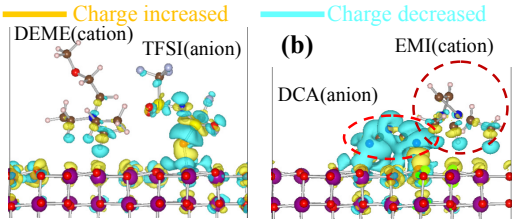

Fig. 1 Charge density of adsorbed structure of (a) DEME-TFSI, (b) EMI-DCA on MnO_2.

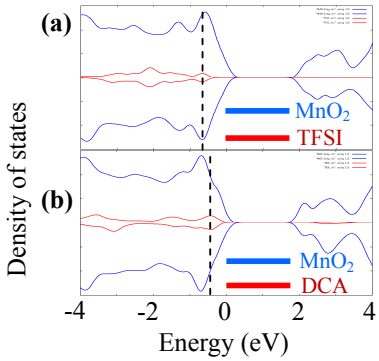

Fig. 2 Electronic states of (a) DEME-TFSI/MnO_2, (b) EMI-DCA/MnO_2.

© 2013 年　応用物理学会