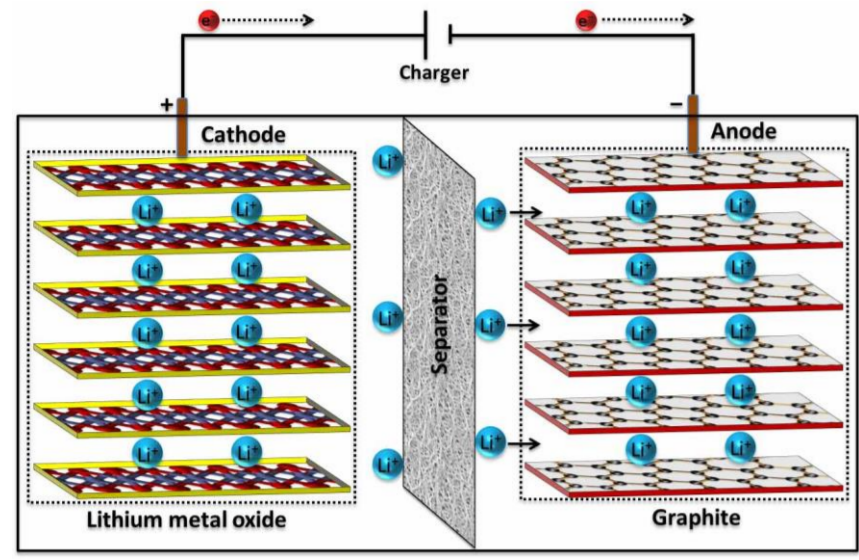


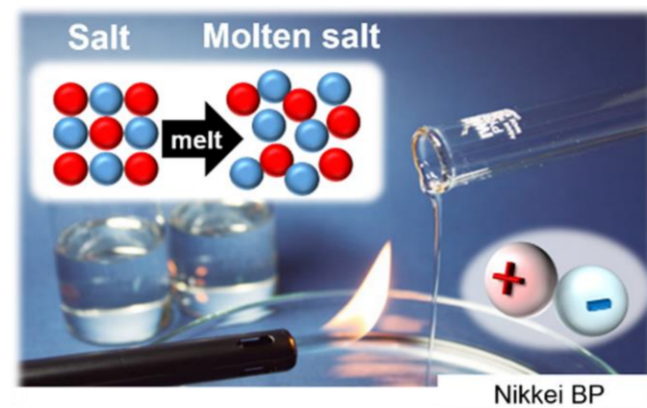


Introduction

● リチウムイオン電池



● イオン液体

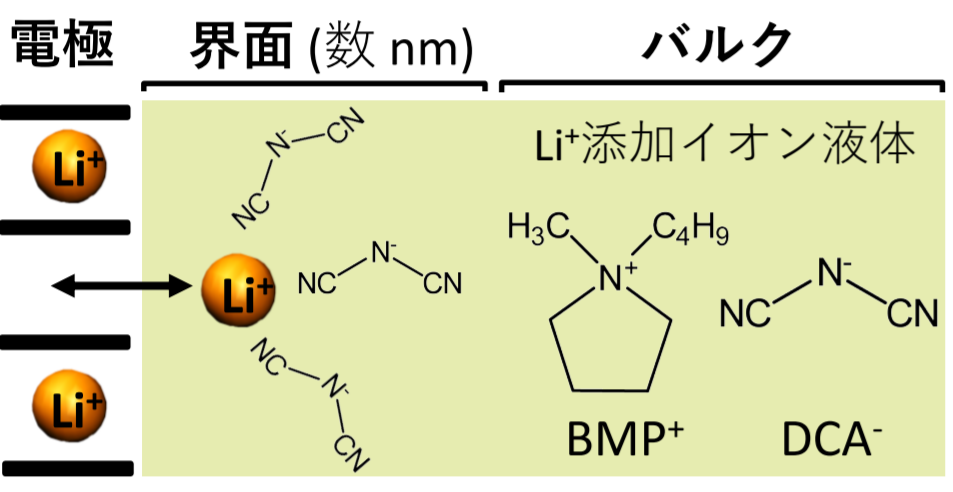


- 特徴
- ・難燃性
 - ・不揮発性
 - ・広い電位窓
 - ・高い電導度

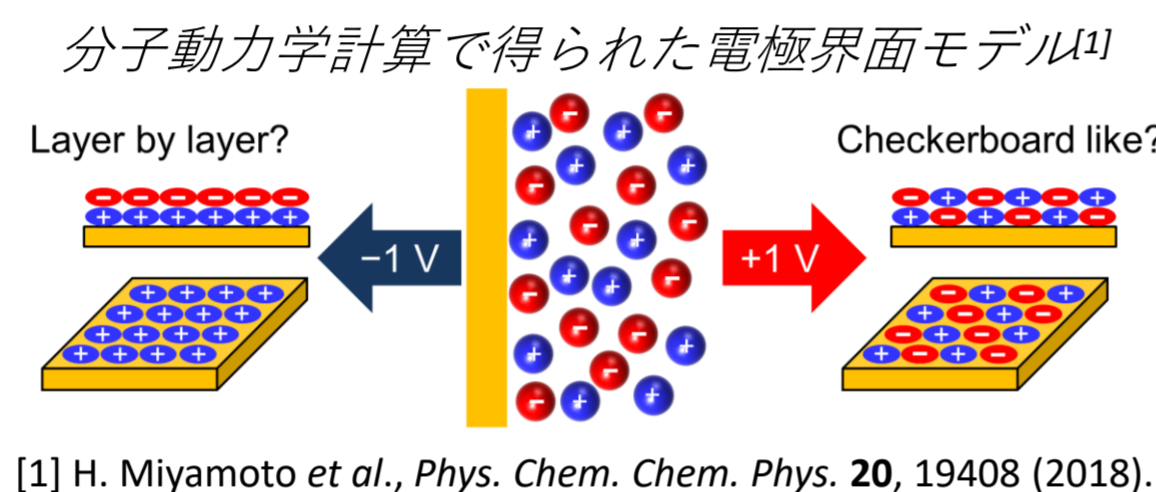
高効率で安全なLIB電解液として応用
⇒ 電極界面での反応メカニズムは？

● 電極界面のイオン液体電解液

電極界面イオン液体の局所構造 + HOMO / LUMO近傍の電子状態



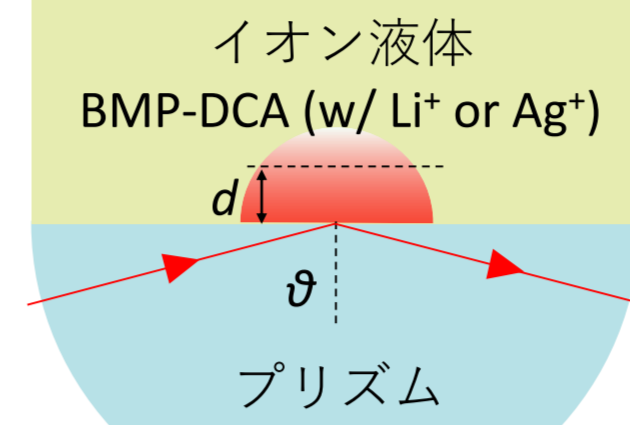
1. 金属イオンへの溶媒和
2. 電極界面での局所配向 (界面選択的な分光)



分子動力学計算で得られた電極界面モデル^[1]
電子遷移由来のスペクトル測定 × 理論計算を用いたスペクトル帰属
によって解明

Experimental

● 減衰全反射遠紫外 (ATR-FUV) 分光法^[2,3]



1. 分子内外電子遷移の吸収スペクトル
 - ・ 140 – 450 nm : HOMO/LUMO近傍の情報
 - ・ 分子間相対配置や分子構造変化に敏感
2. 検出領域 (エバネッセント波の染み出し長: d) が入射角度によって可変 (30 ~ 100 nm)

1. イオン液体 (BMP-DCA)電子状態の金属イオン種(Li⁺ / Ag⁺)依存性
2. 電極界面イオン液体の電子状態測定への応用 (Future plan)

[2] N. Higashi et al., Rev. Sci. Instrum., 78, 103107 (2007). [3] I. Tanabe et al., Analyst, 143, 2539 (2018).

Simulation

● 電子励起状態計算 (時間依存密度汎関数理論: TD-DFT)



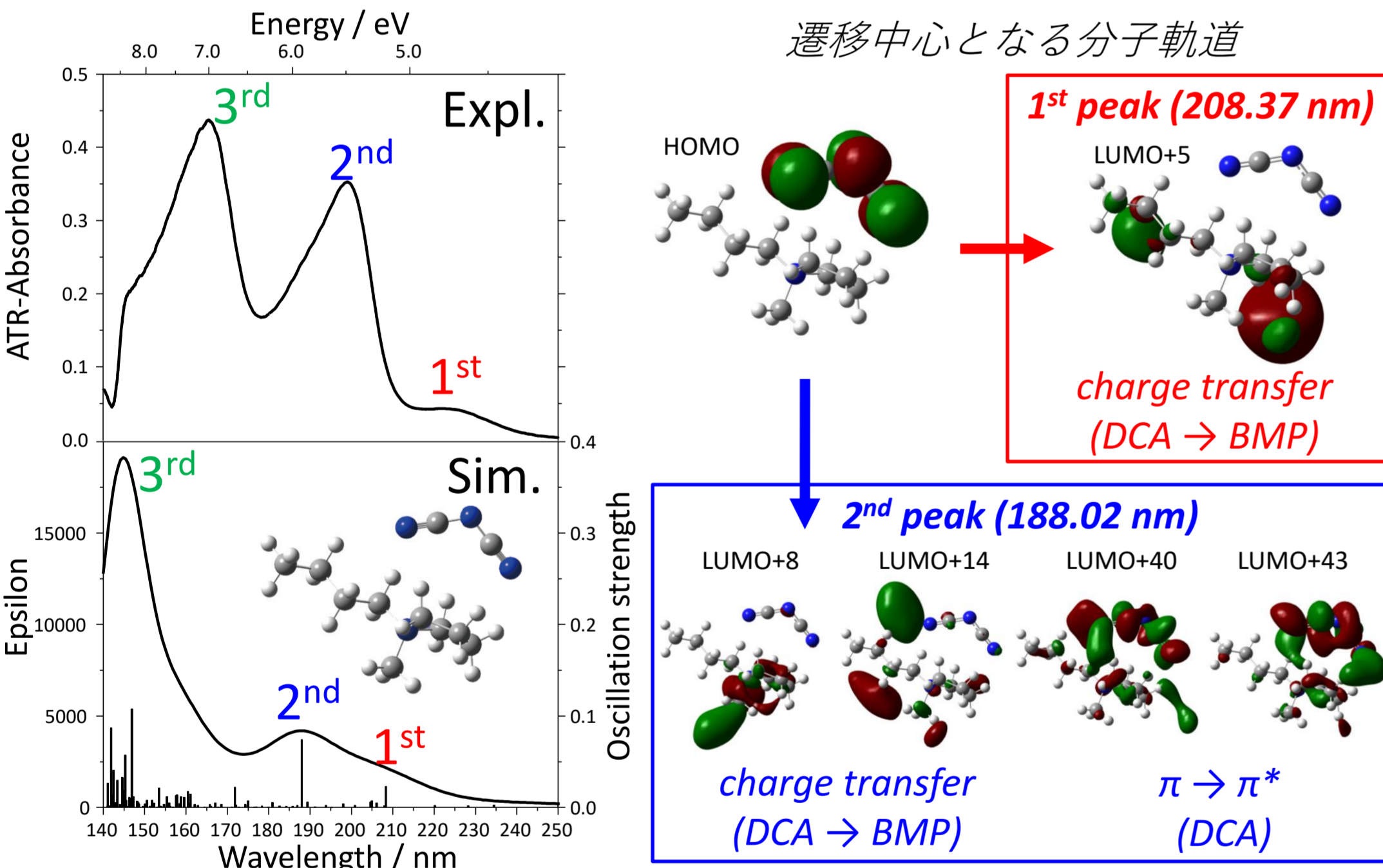
パッケージ: Gaussian 16 (阪大所有スパコンOCTOPUSで使用)

1. 電子遷移に由来する吸収波長と振動子強度を予測
2. 分光法で得られた吸収スペクトルをイオン液体の電子状態(分子軌道)に帰属

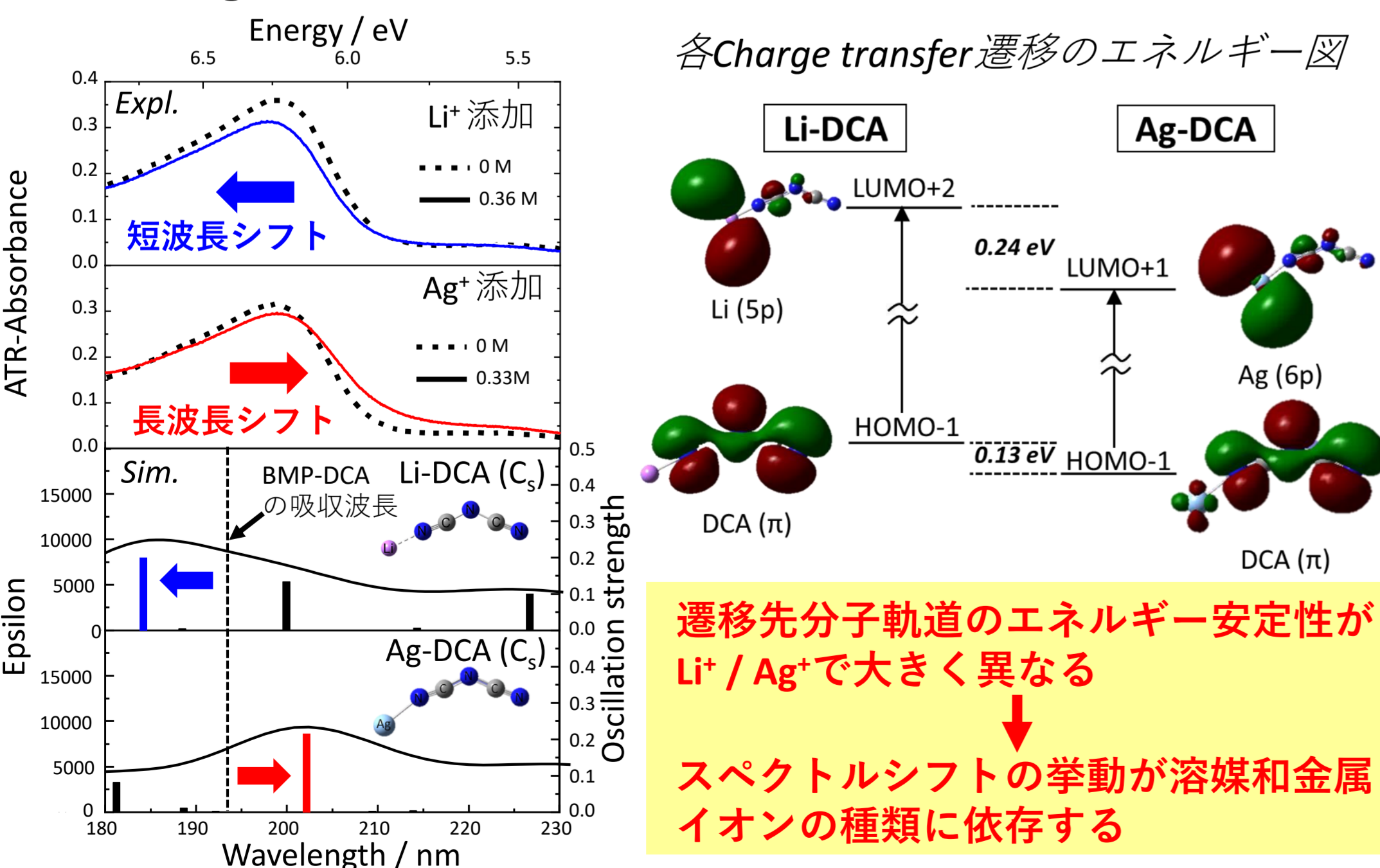
1. イオンペアの構造最適化: B3LYP / aug-cc-PVTZ (diffuse関数を含む)
2. 励起状態計算 (TD-DFT): CAM-B3LYP / aug-cc-PVTZ (N = 150)
*Ag⁺にはaug-cc-PVTZ-PPを使用

Results and Discussion

● BMP-DCAの吸収スペクトルと電子状態



● Li⁺ / Ag⁺ BMP-DCA溶液の吸収スペクトルと電子状態

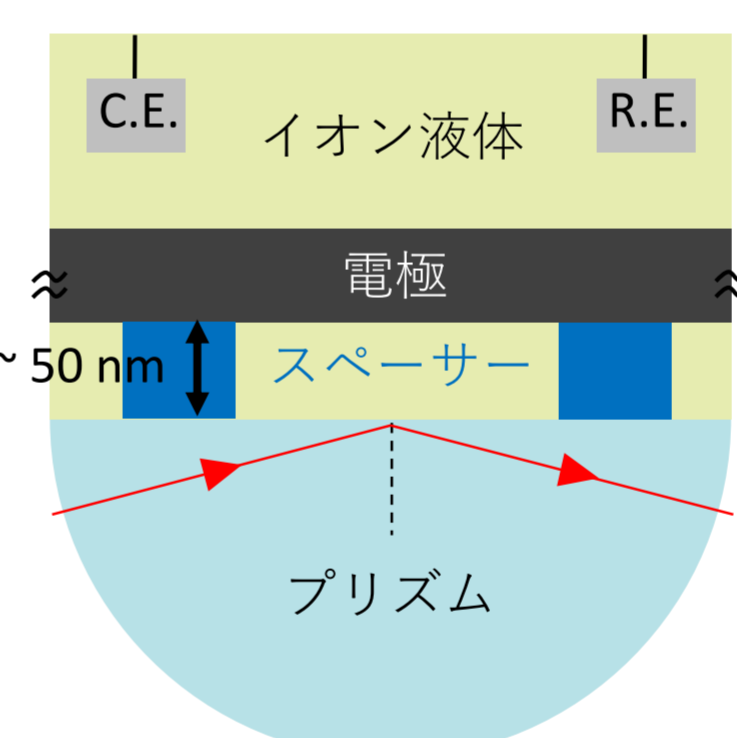


Future Plan

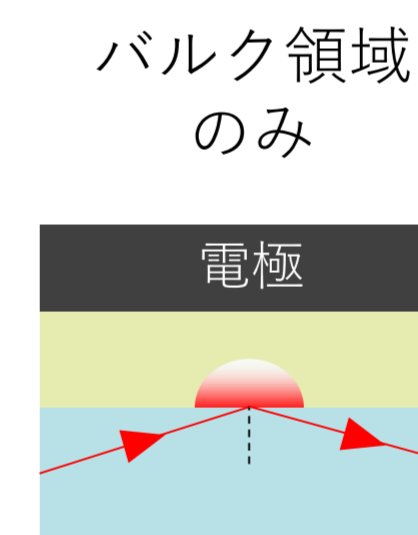
● 電極界面イオン液体の電子状態解析

1. 電気化学ATR-FUV分光装置の作製と測定

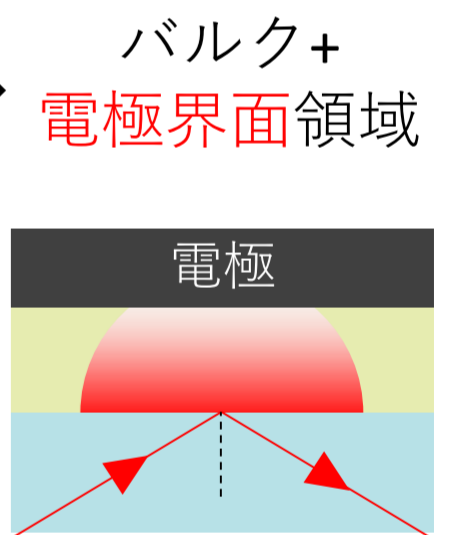
対向電極型セットアップ



入射角: 大



入射角: 小



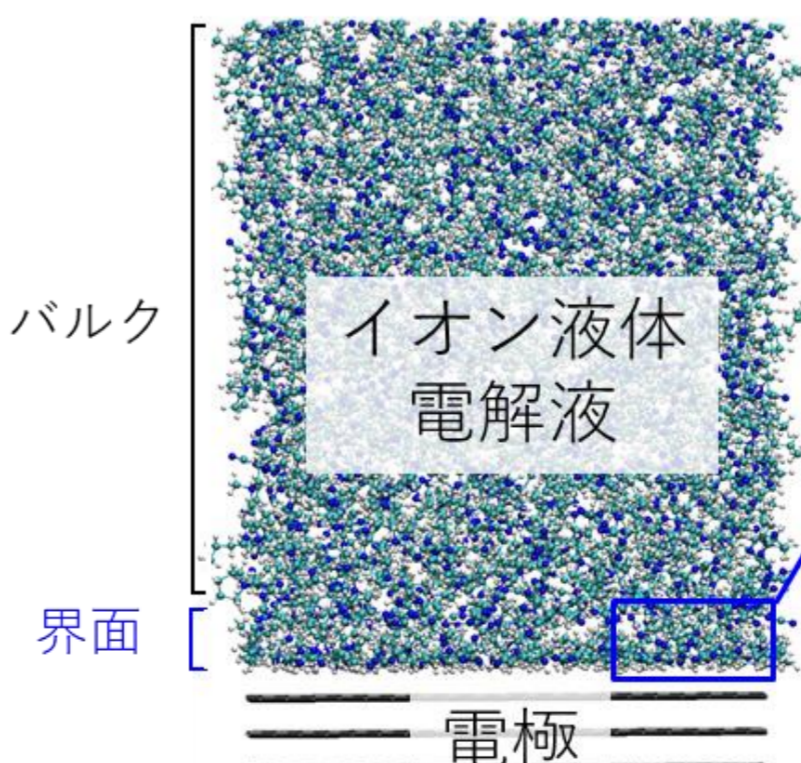
入射角を変えることで電極界面深さ依存の吸収スペクトル測定が可能

電極界面イオン液体由来の吸収スペクトル測定を目指す

2. 理論計算 (分子動力学 + 量子化学計算) による帰属

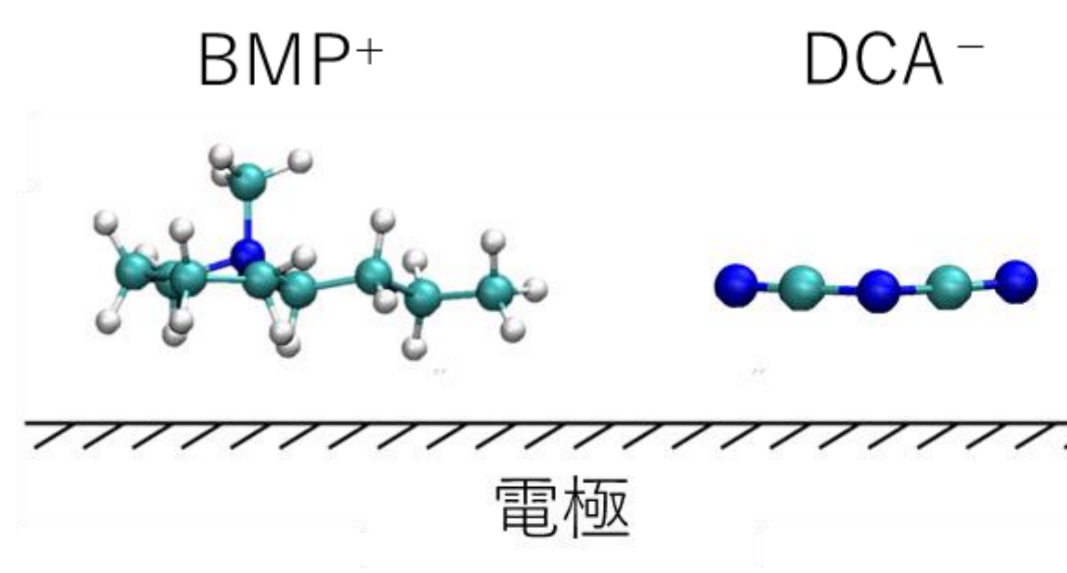
↑ 阪大所有スパコンOCTOPUSを使用した大規模計算を計画

MD計算



量子化学計算

主要な配向状態



電極界面で主要な配向局所構造、相対配置を抽出 → MD結果を初期構造としたTD-DFT計算・吸収スペクトルへの帰属

・イオン液体の局所構造・配向・イオンペア構造とその割合
・上記ダイナミクス電極電位依存性の解明が期待される