



イオン液体がカーボンナノ制約系で形成する超イオン状態の電場印加による影響

二村竜祐 金子克美

信州大学 先鋭領域融合研究群 環境・エネルギー材料科学研究所

キーワード：スーパーキャパシタ，イオン液体，カーボンナノ細孔，in-situ X 線散乱測定

1. 背景と研究目的

これまでに我々は、カーバイドドライドカーボン (CDC) 細孔中における 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (EMI-TFSI) イオン液体の構造について X 線散乱測定から検討を行ってきた(あいち SR BL5S2 ビームライン)。その X 線散乱データにハイブリッドリバース・モンテカルロ(HRMC)法を適用することで、カーボン細孔中においてアニオン(カチオン)の第一配位圏におけるアニオン(カチオン)の濃度が増加する傾向があることを突き止めた[1, 2]。これは、電導性のカーボン壁による静電遮蔽効果のため、同種イオン間のクーロン反発が軽減されることに由来すると予想される[3]。この同種イオンが高濃度で存在する特異な状態(超イオン状態)は外部電場を印加することでより強調されることが予測されるが、これまでに実験による証拠は得られていない。本研究では、電場印加状態で in-situ XRD 測定ができるマイクロセルを開発し、外部電圧印加状態における超イオン状態について検討を行った。

2. 実験内容

カーバイドドライドカーボン(CDC:細孔径 $w = 0.79$ nm)電極をサポートした白金線をイオン液体である EMI-TFSI に浸しキャピラリーに固定・密封した電場印加 in-situ X 線散乱測定セルを作成し、あいち SR の粉末 X 線散乱測定ライン(BL5S2)に持ち込んだ。このセルについて電気化学測定装置を用いて電圧印可時における細孔内制約電解質溶液の高輝度 X 線回折測定を行った($\lambda = 0.079966$ nm)。0 V、+2 V、および-2 V の条件でそれぞれ 1.5 時間充電し、その後 10 分間の XRD 測定を行った。

3. 結果および考察

図 1(a)に CDC 細孔中における EMI-TFSI の X 線散乱プロファイルの外部電圧依存性を示す。0 V における散乱プロファイルはこれまでの我々の結果と良い一致を示し[1]、バルクの EMI-TFSI イオン液体の X 線散乱プロファイルと比べ、散乱パラメータ $s = 9$ nm⁻¹ と $s = 14$ nm⁻¹ のピーク強度が逆転した。

2 V 印加時の正極側の X 線散乱プロファイル(+2 V)では 0 V と比べ、 $s = 20 \sim 30$ nm⁻¹ の領域において、陰イオンである TFSI イオンの分子内構造に由来する散乱がより顕著となり、強度の増加が見られた。こ

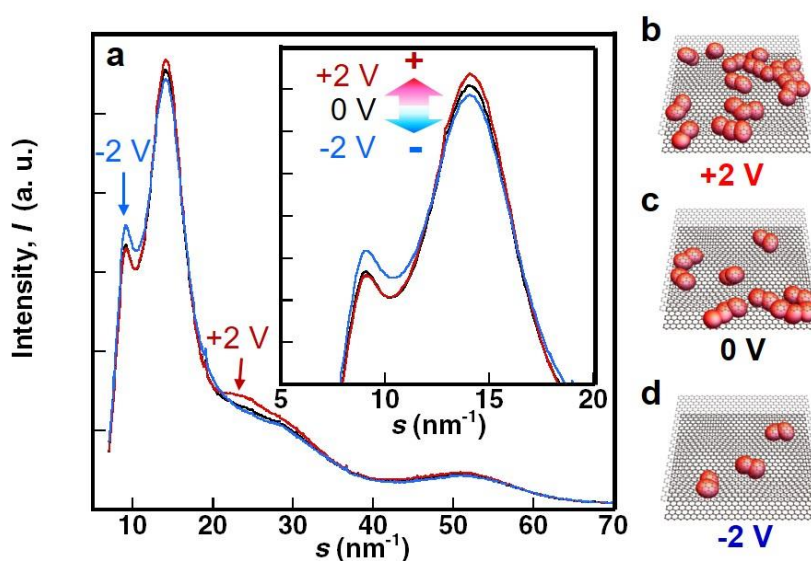


図 1(a) X 線散乱プロファイルの外部電圧依存性 (b,c,d) +2 V (b), 0 V (c) 及び -2 V (d) のシミュレーション結果のスナップショットから取り出した陰イオン(赤)のペア形成

のことは、正に帯電したカーボン細孔中において陰イオンが選択的に吸着されていることを示している。さらに+2 V では近距離の陰イオン間の構造に由来する 14 nm^{-1} のピーク強度が増加した。-2 V では 14 nm^{-1} のピーク強度が減少する一方で、遠距離の陰イオン間の構造に由来する 9 nm^{-1} のピーク強度が大きくなった。

HRMC シミュレーションのスナップショット(図 1(b,c,d))は、このことをビジュアルに示しており、0 V と比べ陰イオンのペアが+2 V ではより密となり-2 V では疎となっていることが分かる。陽イオンである EMI イオンにおいても、正負逆の電極であるが、同様の傾向が見られた[2]。これらのことは Kondrat らが理論計算により示した“超イオン状態形成”を実験的に初めて示した例である。

4. 参考文献

1. 二村竜祐、飯山拓、金子克美 アンサンブル **19**, 21-27 (2017)
2. R. Futamura et al. *Paper in revision*.
3. S.Kondrat & A. A. Kornyshev, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 022201- 022205 (2011).