



# 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状態に対する In-situ X 線散乱測定からの解明

AichiSR

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

多孔性カーボン細孔中における電解液の振る舞いは、次世代の蓄電デバイスとして期待されるスーパーキャパシタの性能向上につながる非常に重要な研究課題である。これまでに我々は、カーバイドドライブドカーボン（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、1 分子サイズの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(超イオン状態)ことを突き止めた[1, 2]。これは、導電性を有するカーボン細孔壁からの静電遮蔽効果に由来する[3]。

さらに前回のシフトでは(実験番号：201606124)、充電状態の CDC(細孔径  $w = 0.7$  nm)電極細孔中におけるイオン液体に対し in-situ XRD 測定を行った。これにより、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を明らかにした。本実験では 2 分子程度のサイズの細孔径を持つ CDC( $w = 1$  nm)を用いて同様の in-situ XRD 測定を行い、電場印加状態で形成する超イオン状態の細孔径による影響について検討を行った。

## 2. 実験内容

CDC( $w = 1$  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製し、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)、(b) に 0.7 nm および 1 nm の平均細孔径を有する 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それぞれ示す。図 1(a)、(b)ともに 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[2]、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<sup>-1</sup> と  $s = 14$  nm<sup>-1</sup> のピーク強度が逆転した。またこれらの変化は 1 nm-CDC 細孔中(図 1(b))に比べ 0.7 nm-CDC 細孔中(図 1(a))のほうがより顕著になった。

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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> のピーク強度が増加した。-2 V では 14 nm<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> のピーク強度が大きくなった。これらの電場による変化は図 1(a)、(b)ともに見られ、+2 V では陰イオン間の近接濃度、また-2 V では陽イオン間の近接濃度が 0 V と比べ増加していることを示している[2]。

図 1(a)(b)の違いにおいて非常に興味深い点は、細孔径が 1 分子サイズである 0.7 nm-CDC 細孔中の結果(図 1(a))が、2 分子サイズである 1 nm-CDC 細孔中の結果(図 1(b))に比べて、電場による変化の割合が大きいことである。このことは細孔径が 1 分子サイズの空間において、同種イオンの作る特異なペア形成がより顕著であることを示している。この結果は Kondrat らの予測した超イオン状態とよく合致し、1 分子サイズのカーボン細孔空間では両サイドのカーボン細孔壁から有効に静電遮蔽効果が働くために、同種イオンの近接構造が形成されやすいことを示している。

#### 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, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M. J. Biggs, M. Salanne, J. Ségolini, P. Simon and K. Kaneko *Nature Mater.* *in Press.*
3. S.Kondrat & A. A. Kornyshev, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 022201- 022205 (2011).

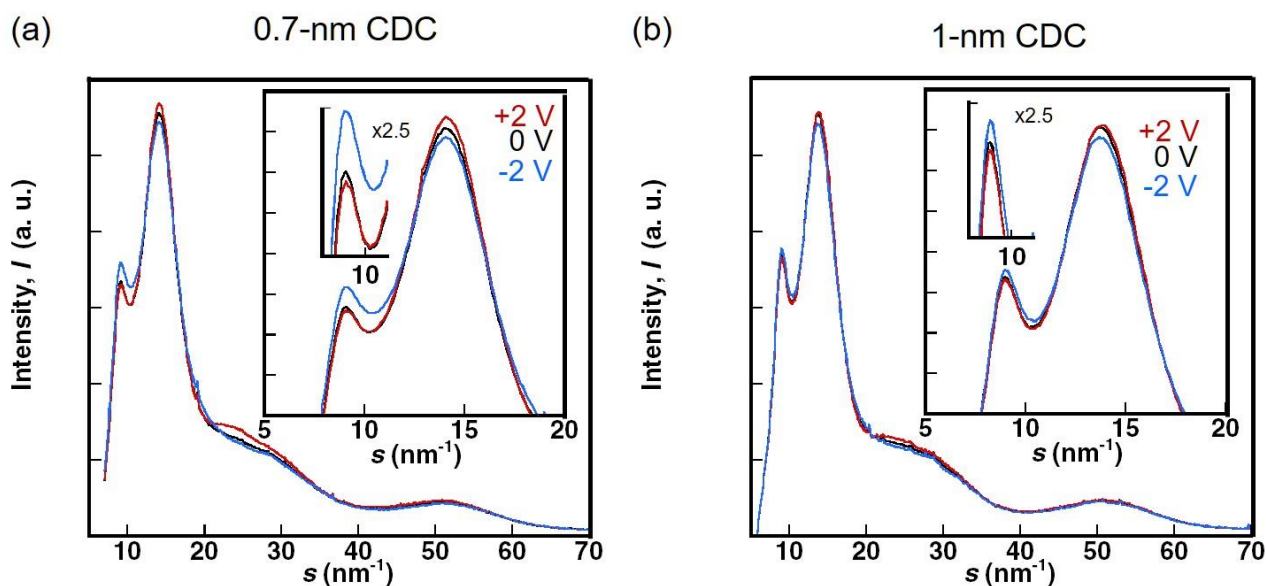


図 1 0.7 nm(a)および 1nm(b)の平均細孔径を有する CDC 電極細孔中におけるイオン液体の電場印加状態に対する in-situ X 線散乱測定結果