



# カーボンナノチューブ細孔中で形成されるイオン液体構造 の電場印加による影響

二村竜祐、藤森利彦

信州大学 エキゾチックナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点

## 1. 測定実施日

2014年4月8日 10時 - 18時30分 (2シフト) , BL5S2

## 2. 概要

カーボンナノチューブ電極にイオン液体を含浸させた、マイクロ電極を作製し、電場印加 in-situ 状態での X 線散乱測定を行い、電場印加によるイオン液体構造の変化を直接とらえた。さらにナノチューブの酸化処理の有無により、ナノチューブ細孔中及び細孔外での、イオンの電気化学吸着状態を選択的に捉えた。

## 3. 背景と研究目的

次世代の蓄電デバイスである電気二重層キャパシタは、多孔性炭素電極 - 電解液界面に電気二重層を形成することで、電気エネルギーを蓄えることができるが<sup>1)</sup>、電気二重層キャパシタの充電状態におけるイオンの挙動については、有効な実験手段が限られていることもあり、まだ十分に解明されていない。

本研究では、カーボンナノチューブ(SWCNT)電極中でのイオン液体の電場印加状態について、X線散乱測定を行った。

## 4. 実験内容

カーボン電極材料には SG-SWCNT (super growth SWCNT) を用いた<sup>2)</sup>。

ナノチューブの開口処理として、空気存在下で 570 °C まで加熱し、カーボンナノチューブの両端のキャップを除去した。窒素吸着等温線測から得られた SWCNT の細孔径は 2.4 nm である。SWCNT 電極をサポートした白金線を、イオン液体である 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (EMI-TFSA) 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 ミクロ電極 を作製し、あいち SR BL5S2 ビームラインにて、電圧印可 (0 ~ ±3.5V 程度) 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 ( $\lambda = 0.70 \text{ \AA}$ )。なお SG-SWCNT はメノウ乳鉢で磨砕し、紛体状にした後、キャピラリーに導入した。検出器にはイメージングプレートを用いた。

## 5. 結果および考察

バルクの EMI-TFSA の X 線散乱プロファイルでは、 $8.9$  および  $13.7\text{nm}^{-1}$  に、イオン間の秩序構造に由来する第一・第二ピークが見られる<sup>3)</sup>。まず開孔した SWCNT を電極として用いて電気二重層キャパシタを作製し、 $3.5\text{V}$  における充電状態の X 線散乱測定を行った (Fig.1)。陽極側では、電圧の印加に伴い、第一ピークに対する第二ピークの強度の割合が増加し、反対に陰極側 ( $-3.5\text{V}$ ) では、第二ピークの強度の割合が減少した。EMI と TFSI は、ともに分子サイズの同程度の大きさのイオンであるが、X 線の散乱能を決める電子数 (電子密度) では、陰イオン (TFSA) が陽イオン (EMI) の 2 倍以上の値を有している。正の電場を印加することで、X 線散乱能の大きな陰イオンが吸着されることによりピーク強度が増加し、逆に負の電場では、散乱能の小さな陽イオンが選択的に吸着されることで、ピーク強度は小さくなるのが推測される。このことは電気二重層キャパシタの充電機構が、イオン液体構造の配列の変化というよりは、むしろ陽イオンと陰イオンのイオン交換により引き起こされているということを示している。

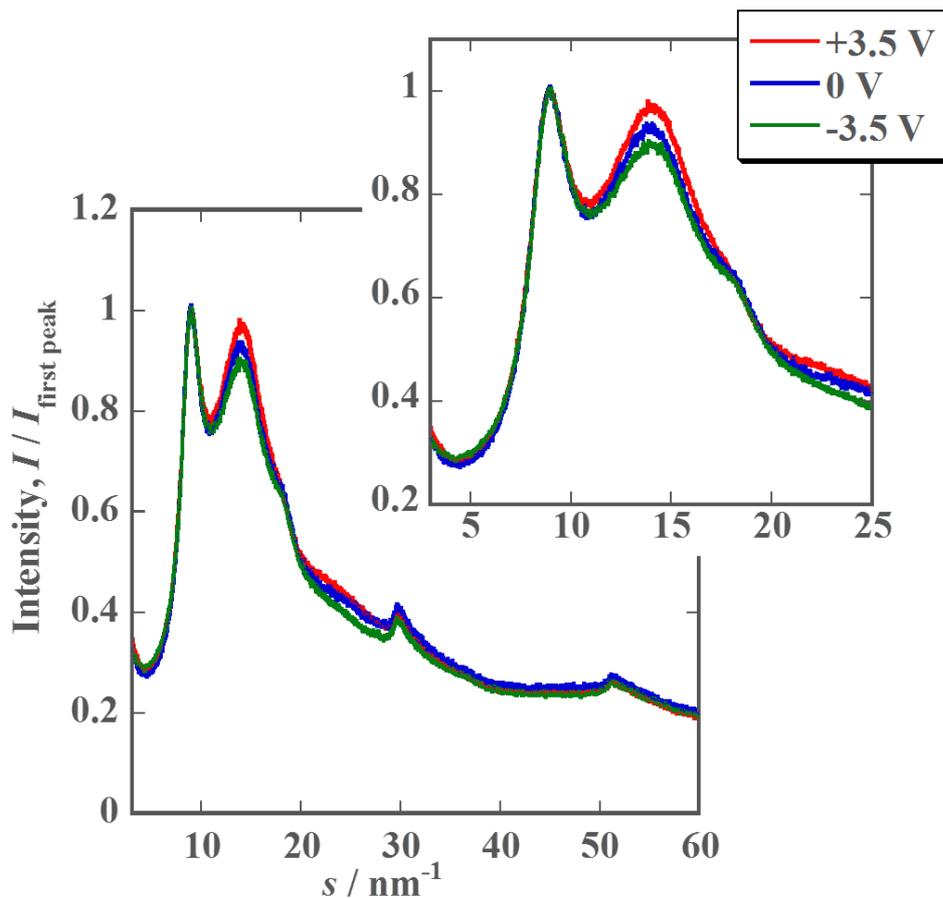


Figure 1 開孔処理を行った SWCNT を電極として、EMI-TFSI を電解液として

## 用いた電気二重層キャパシタの in-situX 線散乱測定

さらに、酸化開孔処理を行っていない SWCNT を電極として用いて、同様の電場印加状態での X 線散乱測定を行った (Fig.2)。開口していない SWCNT では、開口処理した SWCNT と同様に、電場印加に伴い第一第二ピークの強度比に変化が現れたが、変化率は開口処理したものと比べて大幅に小さくなった。このことは、電気二重層キャパシタの充放電状態において、外表面と比べてカーボンナノチューブの内部細孔への、イオンの電気化学吸着の寄与が非常に大きいことを示している。

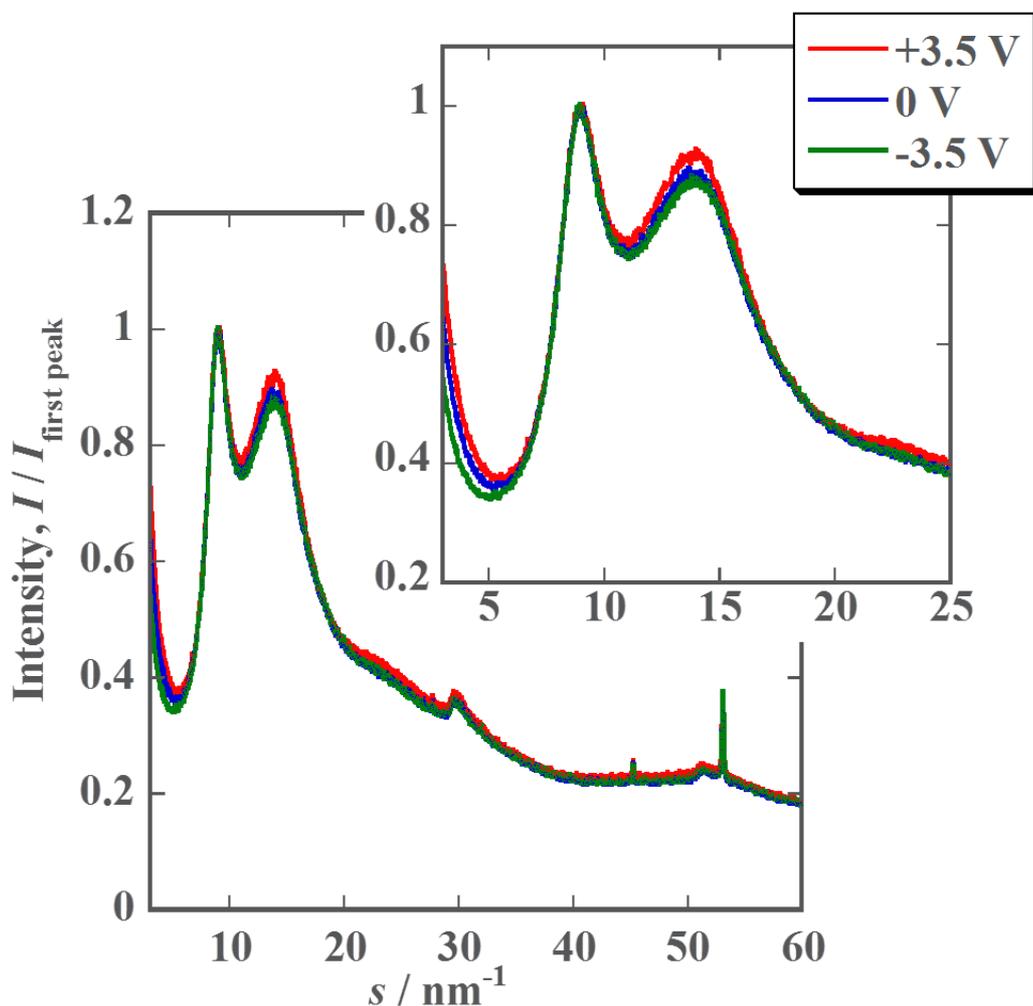


Figure 2 開孔処理を行っていない SWCNT を電極として、EMI-TFSI を電解液として用いた電気二重層キャパシタの in-situX 線散乱測定

## 6. 今後の課題

今後さらに電気二重層キャパシタ電極中でのイオンの挙動について明らかにするために、電極としてスリット型のカーボンナノ細孔を有する、カーバイドドライブドカーボンを用い同様の測定をする。このことにより、細孔形状の違いによるイオンの電気化学吸着機構への影響について、明らかにできると考えている。

これら構造の詳細な分子論的解釈は、リバースモンテカルロシミュレーションを用いて現在検討中である。

## 7. 参考文献

- 1) Simon, P. & Gogotsi, Y. Materials for electrochemical capacitors. *Nature Mater.* **7**, 845-854 (2008)
- 2) Hata, K., Futaba, D. N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., Iijima, S. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon Nanotubes. *Science* **136** 1362-1364 (2004)
- 3) Fujii, K. et al. Liquid structure of room-temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide. *J. Phys. Chem. B* **112**, 4329-4336 (2008).