



カーボンナノチューブ細孔中で形成される電解液の 電場摂動構造の解明

二村竜祐、藤森利彦、金子克美

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

2013 年 11 月 6 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成し、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。

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、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、あいち SR BL5S2 ビームラインにて X 線散乱測定を行った ($\lambda = 0.70 \text{ \AA}$)。

4. 実験内容

カーボン電極材料には SG-SWCNT を用いた。前処理として空気存在下で 450°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。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-methylimidazoliumbis(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 (マイクロ電極) を作成し、あいち SR にて、電圧印可 ($0 \sim 3.5 \text{ V}$ 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。

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 nm^{-1} にイオン

間の秩序構造に由来する2つのピークが見られる。0, 2 及び 3.5V に帯電した電気二重層キャパシタの陽極側では、電圧が大きくなるに従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た (Fig. 1)。反対に陰極側(-3.5V)では第二ピークの強度が減少した (Fig. 2)。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では陰イオン (TFSI) 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ことが予測される。+3.5V から 0V の動径分布関数の差分を求めた差分動径分布関数では新たなピークの出現は確認できず第一第二隣接ピーク強度の増加のみが見られた。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。

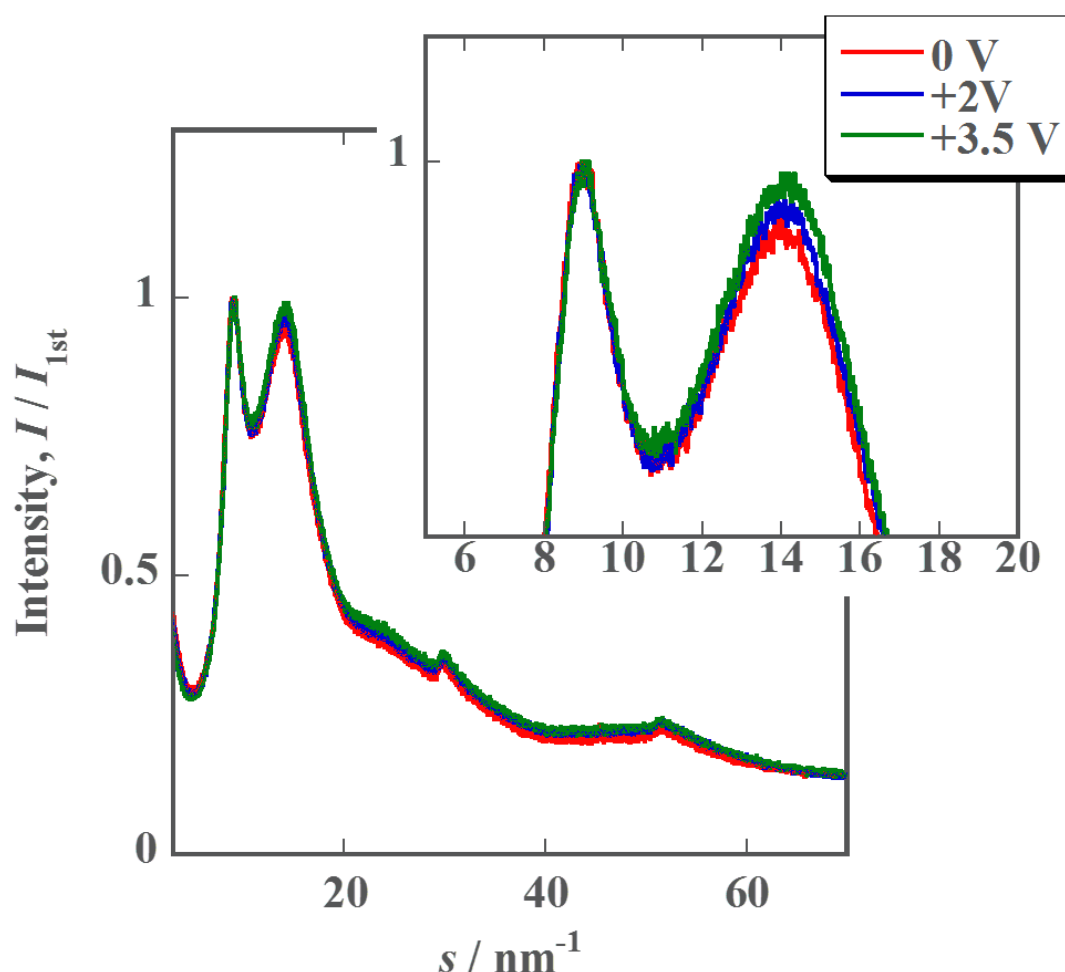


Fig.1 SWCNT電極の電圧によるX線散乱強度変化

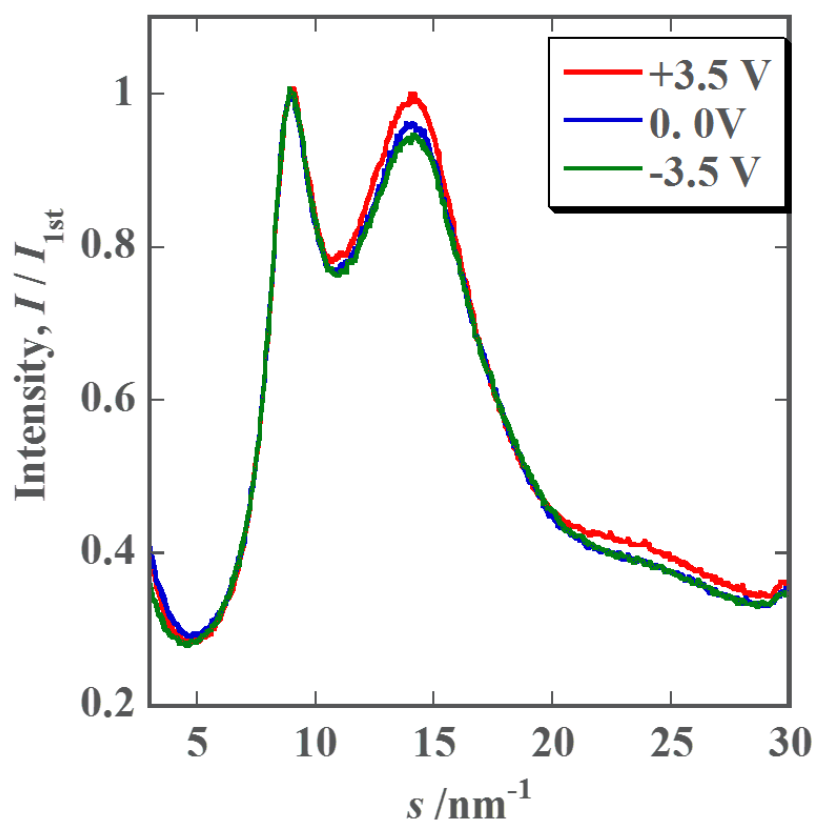


Fig.2 SWCNT電極の電圧の正負によるX線散乱強度変化

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、電極としてキャップの閉じた SWCNT を用い同様の測定をすることでチューブ害表面と内表面への吸着挙動の違いを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。

さらに本研究では電気二重層キャパシタの充電状態の時間変化に対して in-situ X 線散乱測定を行い、X 線散乱プロファイルの時間変化をとらえることに成功している。このことは本手法がキャパシタのミクロな視点からの充電特性の評価にも有効であることを示唆しており今後の検討が期待される。

7. 参考文献

特になし