



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細孔径による影響 (II)

二村竜祐、金子克美
信州大学 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

我々はこれまでにナノカーボン細孔中における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、単分子層サイズ(細孔径 $w = 0.7 \text{ nm}$)のカーボン細孔中において、近距離における同種イオンの濃度が増加する特異な構造(超イオン状態)を形成することを突き止めた[1]。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考えられる [3]。さらに、この同種イオンの会合構造は反対符号の電場の印加により強調される。しかしながらこの特異な構造は細孔径が 2 分子層サイズ($w = 1 \text{ nm}$)である空間では見られず、細孔径に大きく依存すると考えられる。そこで本研究では、マイクロ孔からメソ孔領域に平均細孔径を有する種々のナノポーラスカーボン材料を用いることで、イオン液体構造の細孔径依存性について検討を行ったので報告する。

2. 実験内容

ナノポーラスカーボン材料としてキャタラー社製の活性炭 CAT-A 及びアルドリッチ社製のカーボンブラック CarboPack X を用いた。これらのカーボン材料の有する平均細孔径は窒素吸着等温線に対する as 解析により決定し、それぞれ $w = 1.3 \text{ nm}$ 及び 3.4 nm である。これらの多孔性カーボンを電極とし EMI-TFSI に浸しキャピラリーに固定・密封した microelectrode 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 in-situ X 線回折測定を行った($\lambda = 0.079917 \text{ nm}$)。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)の挿入図にそれぞれ CAT-A 及び CarboPack X 電極のサイクリックボルタモグラムの示す(電場掃引速度 0.5 mV/s)。理想的なキャパシタでは CV 曲線が長方形になり、その面積の大きさがキャパシタンスに対応する。CAT-A および CarboPack X 電極共に長方形に近い曲線となり、これらの in-situ セルがキャパシタとして有効に働いていることがわかる。CV 曲線から算出したキャパシタンスの値は CAT-A で 17 F/g と大きいのに対し CarboPack X では 2.6 F/g と小さく、メソ孔を有するカーボンはスーパーキャパシタの電極材料としては適していないことがわかる。これまでの測定では 0.7 nm の細孔径を有するカーバイドドライブドカーボン(CDC)を電極材料として用いた場合で最大となり、 25 F/g であった。このことは細孔径がイオンサイズに近いほど細孔壁からの静電遮蔽効果が大きくなるという、我々のこれまでの X 線散乱測定からの結果とよい相関を示している[1]。そこでメソ孔を有する CAT-A および CarboPack X について in-situ X 線散乱測定を行った。

CAT-A および CarboPack X 電極を 0V、+2 V および-2V 印加した状態に対する in-situ X 線散乱測定の結果を図 1 (a) (b)に示す。CAT-A ではこれまでに行った 0.7 nm および 1 nm の細孔を有する CDC 電極では見られた同種イオンの会合構造に由来する第二ピーク (14 nm^{-1}) の電場印加による変化は小さく、電

場の印加に対し異なる傾向を示した。また+2V の印加で第一ピーク(9 nm⁻¹) の強度が小さくなり、逆に-2V の印加で第一ピークの強度が大きくなった。一方でメソ孔を有する CarboPack X では電場印加に対し散乱プロファイルにほとんど変化が見られなかった。これらのことより細孔径が大きくなるほど、電場の印加により同種イオンの会合構造が見られなくなり、スーパーキャパシタの充放電におけるマイクロ細孔中でのイオン液体構造の変化の特異性が明らかになった。

今後はこれらに対し HRMC シミュレーションを行うことで、細孔中でイオン液体が形成する特異なイオン間構造の細孔径依存性について明らかにしていく。

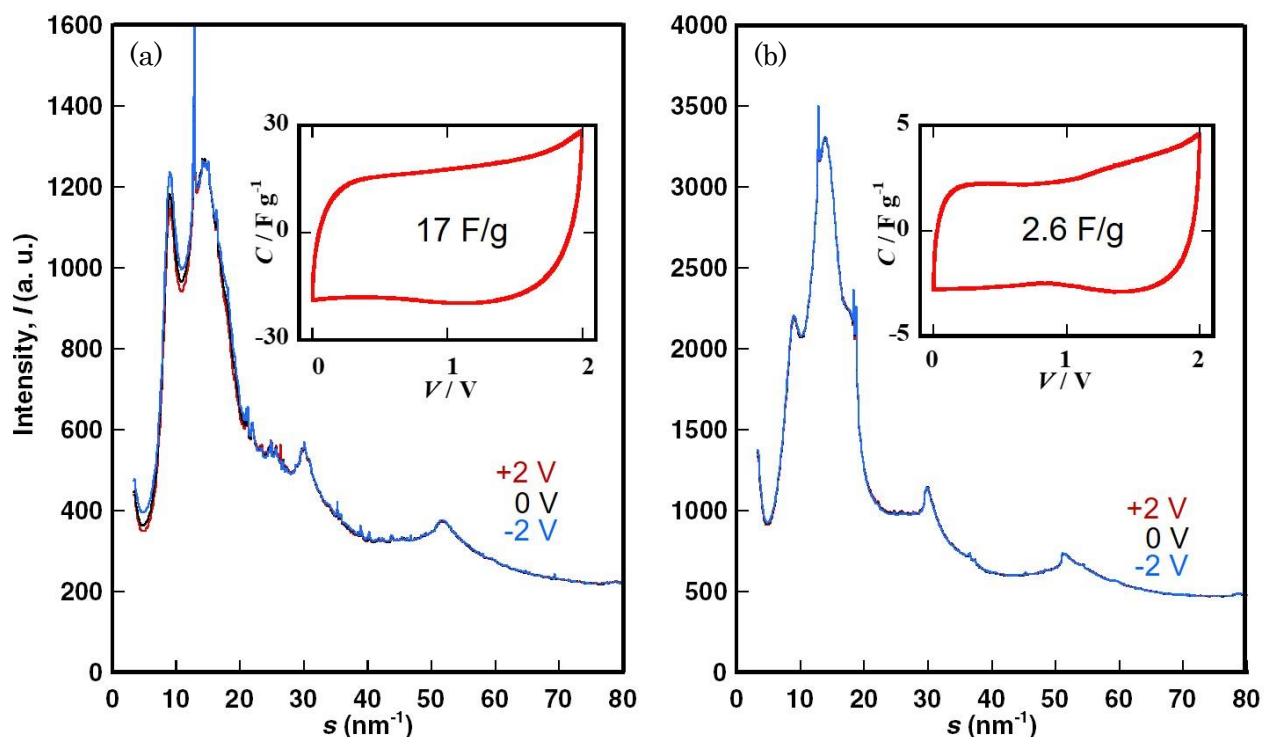


図 1 電極として CAT-A (a) 及び CarboPack X (b) 電解液として EMI-TFSI を用いた microelectrode の in-situ X線散乱プロファイル (挿入図はそれぞれのサイクリックボルタモグラム)

4. 参考文献

1. R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M. J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon and K. Kaneko, *Nature Mater.* 16, 1225-1231 (2017).
2. S.Kondrat & A. A. Kornyshev, *J. Phys.: Condens. Matter.* 23, 022201- 022205 (2011).