

(様式第4号)

実施課題名※ 制約されたナノ空間中における電解質イオンの構造解明
English Clarification of the Structure of Electrolyte Ions in Confined Nanospaces

著者氏名 山田 博俊
English Hirotoshi Yamada

著者所属 長崎大学大学院生産科学研究科
English Graduate School of Science and Technology, Nagasaki University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

電気二重層キャパシタ用多孔カーボン電極のナノ細孔内における電解質イオンの局所構造を調べるため、シンクロトロン光を利用した XAFS 測定を行った。電極の電位を変化させて測定することにより、電解質イオンの配位構造や溶媒和への影響を調べた。

(English)

Local structure of electrolyte ions in nanopores of carbon electrodes of electric double layer capacitors were investigated by XAFS using synchrotron irradiation. Dependence of solvation of electrolytes ions on electrode potential were studied.

2. 背景と研究目的：

電気二重層キャパシタ(EDLC)は、電極表面近傍に電解質イオンが吸着することにより電荷を蓄積するため、電極材の比表面積が EDLC の容量に寄与する。これまで、活性炭などの高比表面積を有した多孔性炭素材料が EDLC の電極として用いられてきたが、多孔性炭素電極が有する細孔のうち、Stokes 径より小さい細孔は EDLC の容量に寄与しないと考えられてきた。しかしながら、われわれは、ナノ細孔性カーボンにおいて有機電解液系での単位面積当たりの電気二重層容量が増加するという特異な結果を見出しており、また、細孔内における溶媒和構造がバルク相とは異なる可能性を X 線吸収測定より示唆されている。すなわち溶質イオン (AsF_6^- , Zn^{2+}) の動径構造関数にて、溶媒分子に起因するピーク強度が増加し、溶媒和構造が変化していると考えられた。一方、分子吸着の観点から、数 nm 程度の細孔内における分子挙動は、細孔壁分子からの強い相互作用によってバルク相とは異なる事が知られている。しかしながら、有機溶媒系 EDLC の高容量化に寄与する局所的な細孔内電解質の溶媒和構造(特に充電時における構造)は、未だ十分に解明されていない段階である。

本研究では、細孔サイズが制御された炭素電極材に導入された有機電解質溶液の X 線吸収測定を行い、電気二重層の充放電にともなう細孔内の電解質イオン周辺の局所構造変化を解明することを目的とする。これまでの細孔内におけるイオン状態に関する知見は、電気化学測定による間接的な結果によるものが多く、特に有機溶媒系電解液の充電時の細孔内溶媒和構造に関する情報は十分に得られていない。また、対象物が液相であるため X 線回折などの手法から構造解析する事は困難である。一方、XAFS は非晶質でも構造解析が可能であり、細孔内溶媒和構造を解析するのに最適な手法である。しかしながら、電気化学測定セルを組み in situ 測定を透過法によって行う場合、バルク相の電解

液や対極の情報を含み、着目している作用電極内のわずかな電解質イオンの溶媒和構造のみの情報を得ることは困難である。そこで、本研究では、バルク電解液の影響を除去できる電気化学セルを用いた透過法による測定と、試料電流法による測定を行い、細孔内におけるイオンの局所構造を解明することを目的とする。

3. 実験内容 (試料, 実験方法の説明)

試料には、ナノ細孔を有する2種類の多孔カーボンを用いた。これらはシリカを鋳型としたカーボンでシリカの加水分解時に加えた触媒の pH の違いにより、細孔形状が直線的な試料と屈曲した試料である。in situ 電気化学 XAFS 測定用には、図1のセルを用いた。セル内には空洞があり、透過法で XAFS 測定を行う場合は、バルクの電解液が光路上に無い状態になるようにした。多孔カーボンをテフロンと混合して電極とした。電解液には 1 M LiAsF_6 のプロピレンカーボネート溶液および 0.1 M の臭化テトラエチルアンモニウムのプロピレンカーボネート溶液を用いた。 LiAsF_6 を用いた場合は、参照極、対極に金属 Li を用いた。臭化テトラエチルアンモニウムを用いた場合は、参照極に銀線、対極にカーボンを用いた。ポテンショ・ガルバノスタットを用いて、一定電位に達するまで充電・放電を行い、電位が安定した状態で XAFS 測定を行った。

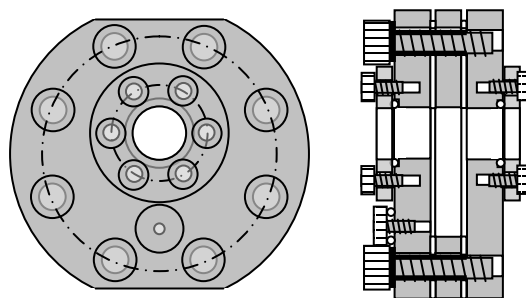


図1 in-situ 電気化学 XAFS セル

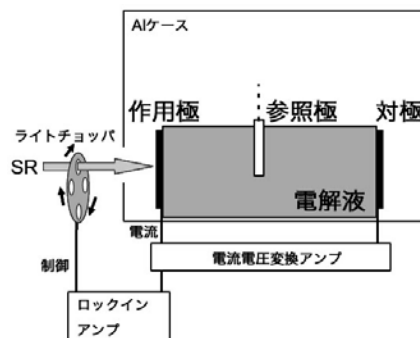


図2 試料電流法による測定のレイアウト

XAFS 測定は九州シンクロトロン光研究センターBL-11において行った。Si(111)のダブルモノクロメータで単色化し、湾曲ミラーで集光した。入射光強度は、17 cm のイオンチャンバに $\text{Ar}/\text{N}_2(\text{Ar}15\%)$ のガスを導入し、透過光強度は 31 cm のイオンチャンバに $\text{Ar}100\%$ を導入して検出した。エネルギー校正は Cu 箔を用いた。

試料電流法で測定する際は、図2のように、チョッパを用いて間歇的に X 線を入射し、電極近傍の電解質を励起して得られる電子を、作用極から引き出し、ロックインアンプで信号を増幅した。

4. 実験結果と考察

臭化テトラエチルアンモニウムを電解液として用いた場合、副反応によると考えられる電流が観測されたため、XAFS 測定は行わなかった。 LiAsF_6 の系では、副反応は見られなかった。

試料電流法による測定では、チョッパの周波数、ロックインアンプの設定、回路の接続等を種々の条件で検討した。図3に測定データの一例を示すが、いずれの場合にも信号強度が弱く十分な測定が行えなかった。

透過法による測定では、初期平衡電位および 4.0 ~ 2.0 V vs. Li/Li^+ の電位における多孔電極内における電解質イオンの状態を測定し

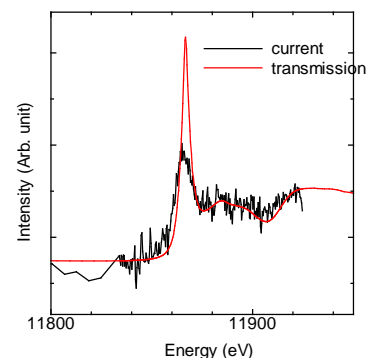


図3 試料電流法による測定結果の一例 (AsF_6^-)

た。解析は $k = 3 \sim 15 \text{ \AA}^{-1}$ において行った。

酸触媒を用いて作製した多孔カーボンを電極とし、電位を 4.0 ~ 2.4 V vs. Li/Li⁺ で測定したときの XAFS を図 4 (a) に示す。吸収端より低エネルギー側ではスペクトルはほぼ重なっているが、高エネルギー側では、電極電位が下がるにつれて吸光度は減少した。これは電位の変化に対応して、電極近傍のイオン濃度が変化していることに対応する。この結果から、本測定において、電極近傍の電解質を観測できていることが分かる。図 4 (b), (c) にはエッジジャンプ高さで規格化した XANES を示す。ホワイトラインは低電位になるほど強く、高エネルギー側へと約 0.4 eV シフトした。特に開回路電位より低い 3 V 以下でのシフトが顕著に見られた。電位の影響を受けて電子状態が変化していることが示唆される。

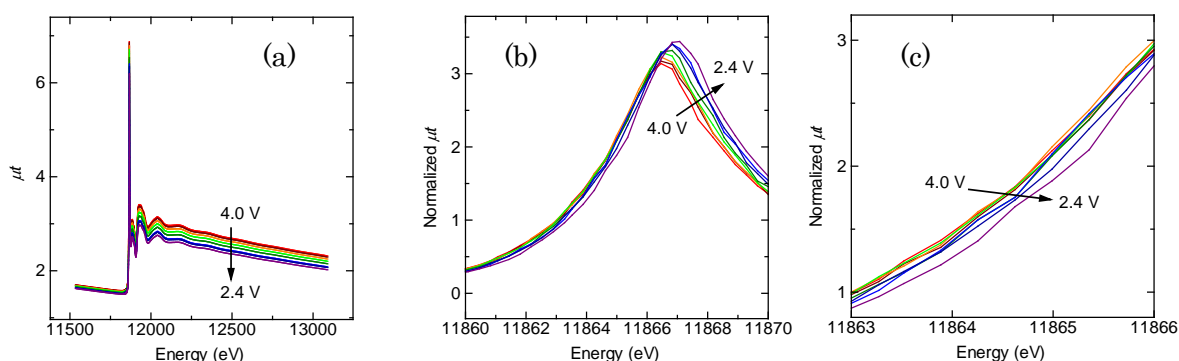


図 4 in-situ 電気化学 XAFS による As K 端の電位依存性
(a)全体, (b)XANES, (c)XANES の拡大図

また EXAFS スペクトルより得られた動径構造関数を図 5 に示す。XANES では違いが見られたにもかかわらず、動径構造関数の電位依存性は全く見られなかった。動径構造関数に見られたピークは解析の結果、As-F(1.4 Å)および多重散乱 As-F-As-F(~3.1 Å)に由来するものであり、AsF₆⁻イオンは歪みの無い正八面体構造であることがわかった。またこれ以外にピークは観察されず、溶媒和は観察されなかった。これは一般にアニオンが弱い溶媒和構造をとるため、溶媒の交換が早いため、XAFS では捕らえられなかったと考えられる。

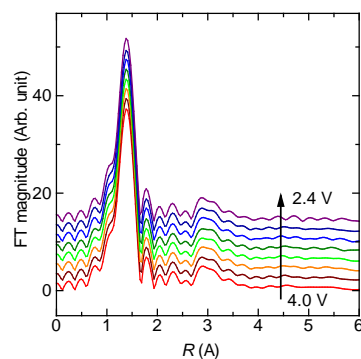


図 5 in-situ 電気化学 XAFS による As K 端の EXAFS の動径構造関数

また塩基性触媒を用いて作製した多孔カーボンについても、同様の測定を行ったが、違いはみられなかった。

5. 今後の課題：

試料電流法については、引き出し電圧などを検討し、感度が向上する条件を探す必要がある。

透過法では、XANES では違いみられたものの EXAFS では違いがなかった。これがどのような状態によるのかを考え、NMR などの他の分析法と合わせて考察を行う。また今回 AsF₆⁻イオンでは違いが溶媒和構造が見られなかったので、カチオン系の電解質イオンを対象として測定を行う。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

なし

8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

- ・ XAFS

X線吸収微細構造。高エネルギーのX線を照射し、内殻の電子を励起することによる吸収スペクトルを解析することにより、元素の状態、局所構造を解析する。

- ・ 試料電流法

試料に高エネルギーのX線を照射することにより放出された電子を検出することにより、X線の吸収量を測定する。