



# 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 溶媒和による影響

二村竜祐<sup>1</sup>、金子克美<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 信州大学 理学部化学コース

<sup>2</sup> 信州大学 先端材料研究所

キーワード：スーパーキャパシタ，脱溶媒和，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、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<sup>1</sup>。これにより単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)の濃度が増加する傾向があることを突き止めた(超イオン状態)<sup>2</sup>。さらにこの同種イオンの近接構造は電場の印加により、一層顕著となった<sup>1</sup>。これはスーパーキャパシタの充放電状態において電極内部で起こっている現象をミクロな手法により捉えた重要な結果である。

本研究では有機系の電解液を用いたスーパーキャパシタの充放電状態について、同様の in-situ X 線散乱測定を行い、充放電の際のイオンの脱溶媒和挙動について検討を行った。

## 2. 実験内容

CDC( $w = 0.8$  nm)電極をサポートした白金線を、EMI-TFSI をアセトニトリルに溶解した体積比 1:1 の EMI-TFSI アセトニトリル溶液に浸しキャピラリーに固定・密封した。この電場印加 in-situ X 線散乱測定セルをあいち 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( $\lambda = 0.09998$  nm)。0 V、+2 V、および-2 V の条件でそれぞれ 1 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) に 0.8 nm の平均細孔径を有する CDC 電極細孔中における EMI-TFSI-アセトニトリル溶液の X 線散乱プロファイルを示す。この in-situ X 線散乱セルのサイクリックボルタモグラム(図 1 (b)) は長方形型となり、高い比静電容量を示した。図 2 (a) に同様の in-situ X 線散乱測定を、純粋なイオン液体 (EMI-TFSI) を電解液として行った結果を示す。図 2 (a) でみられた電場印加による  $14 \text{ nm}^{-1}$  のピーク強度の変化は、正極 (または負極) での陰イオンの選択的な吸着 (または脱着) に伴い陰イオン同士の近接構造が顕著になっていることを意味している<sup>1</sup>。しかしながら、EMI-TFSI-アセトニトリル溶液系 (図 1 (a)) では、 $14 \text{ nm}^{-1}$  のピーク強度は正極側で小さくなり一方で負極側で大きくなった。これは純粋なイオン液体を電解液として用いた EMI-TFSI 系と全く逆の傾向であり、溶媒の存在により充放電機構が大きく変化することを示唆している。これらのことは、各イオンが電場の印加によって吸着される際、溶媒分子を引き連れて吸着するかどうかという、イオンの溶媒和が関係していると考えられる。さらに詳細について検討を行うために、X 線散乱データを 3 次元的に解釈するハイブリッドリバース・モンテカルロ(HRMC)法を行うことを計画している。

## 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).

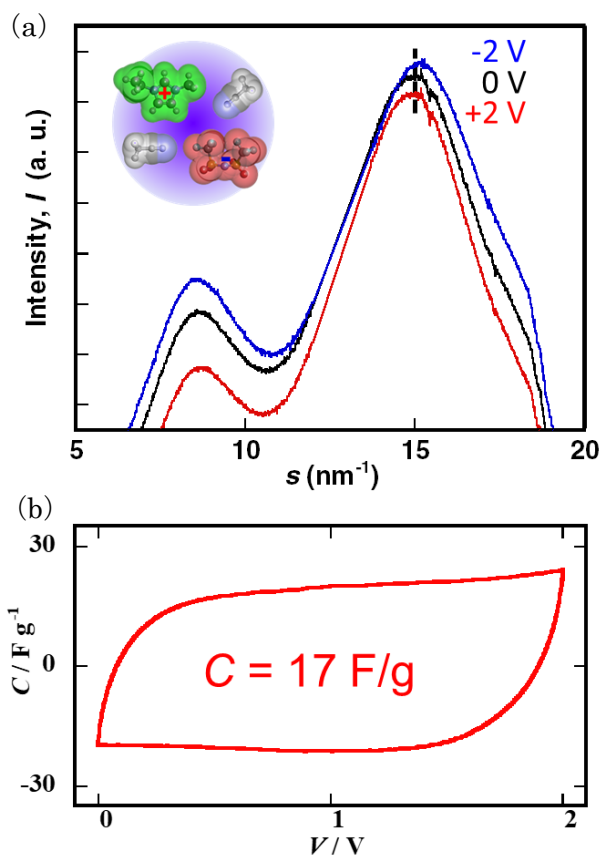


図 1 (a) EMI-TFSI アセトニトリル溶液を電解液として用いたときの in-situ X 線散乱プロファイル (b) in-situ セルのサイクリックボルタモグラム(掃引速度  $1 \text{ mVs}^{-1}$ )

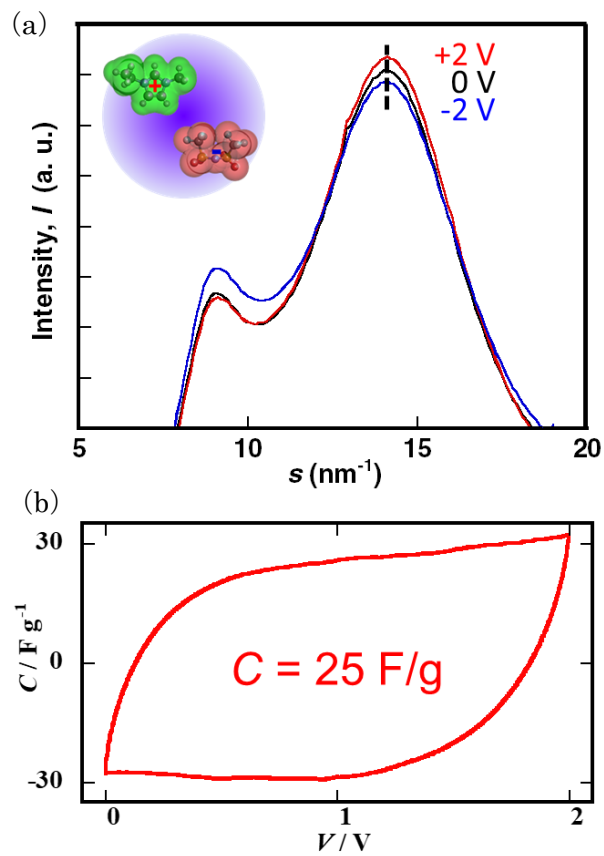


図 2 (a) EMI-TFSI を電解液として用いたときの in-situ X 線散乱プロファイル (b) in-situ セルのサイクリックボルタモグラム(掃引速度  $0.5 \text{ mVs}^{-1}$ )