

# 2010A 期 萌芽的研究支援課題研究報告書

研究題目： 強電場ナノ空間中における溶媒和イオンの  
構造解析

千葉大学大学院理学研究科 博士後期課程 1 年

小嶋 夏子

平成23年2月28日

## 2010A 期 萌芽的研究支援課題研究報告書

下記のとおり課題を実施しましたので、報告いたします。

### 記

研究題目：強電場ナノ空間中における溶媒和イオンの構造解析

課題番号：2010A1601

ビームライン：BL02B2

研究の概要： サブナノ細孔を持つカーボン電極におけるキャパシタ増強効果を理解するため、有機電解質溶液を吸着させたカーバイド誘導カーボンを用い、電圧印加前後での粉末 X 線回折測定を行った。X 線回折結果より、細孔内の電解質溶液はバルクよりも秩序だった構造を取っており、電圧印加するとイオンに配位した溶媒分子間距離が広がることが示唆された。

## 【緒言】

細孔中に閉じ込められた分子は、バルク構造には見られないナノ空間の幾何学的構造に依存した特異的な分子集団を形成する事が当研究室より報告されている<sup>1)</sup>。また、ナノ空間は、その中に入った分子に対して、擬似的な高圧効果(擬高圧効果)を及ぼすため、室温・常圧下においてもバルクでは不安定な高圧相の分子集団構造が形成される事が示唆されている<sup>2)</sup>。これは、制限された空間内における強いポテンシャル場が大きく寄与しており、数ナノメートルオーダーの制限空間内で実現される。このような微小空間の特異的性質の利用により、電気二重層キャパシタへの応用や物質創成場としての利用が期待される。

電極—電解液界面に形成されるイオンの吸着層(電気二重層)を利用したエネルギー貯蔵デバイスである電気二重層キャパシタ(EDLC)は、非常に大きな静電容量を有し、充放電サイクル特性や、重金属等を使用せず低環境負荷であるため、クリーンエネルギー社会に大きく寄与すると期待されている。Patrice Simonらの研究では、1 nmより小さな細孔をもつカーボン材料を電極に用いると、キャパシタが異常に大きくなることがわかり<sup>3)</sup>、サブナノ細孔においては、溶媒和あるいは脱溶媒和したイオンが細孔内で特異な状態にあり、これが異常なキャパシタ増強の効果をもたらしていると推定されている。特にカーバイド誘導カーボン(CDC)は1 nm以下の細孔を持ち、上記の異常に大きなキャパシタを示すことで知られ、注目されている。また、EDLCにおける充放電は、電解質溶液が電極表面に存在する細孔へ吸脱着することにより進行するが、細孔内への吸脱着過程に於ける電解質溶液中のイオンの構造に関する研究は十分になされていない。このような微小空間における細孔内のイオンの構造および電荷蓄積モデルを解明することで、より高容量化のキャパシタを創成することが可能となると考えられる。本研究では、電圧印加の有無によるCDC中の電解質溶液の構造変化についてSPring-8の放射光を用いた粉末X線回折測定により解明を試みた。

## 【実験方法】

キャピラリー( $\phi = 0.5$  mm)に作用電極としてチタンカーバイドから作成されたカーバイド誘導カーボン(CDC、平均細孔径 0.65 nm)、電解液として1 M  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$  プロピレンカーボネート溶液を入れ、対極として白金線を差込、封緘したセルを作成した(Fig.1)。セルのカーボン部分にX線が当たるように位置を合わせた後、粉末X線回折測定(温度 303 K、測定時間 30 分、波長 0.9993 Å)を行った(SPring-8 BL02B2)。測定終了後、セルを電気化学測定装置に繋ぎ、電圧 0.9 V、3 時間印加した。電圧印加後、同様の条件で測定を行った。

セルは2つ作成し、それぞれ測定することで再現性を確認した。また、電圧印加せず、CDCのみ、電解液のみ、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$ のみキャピラリーに入れ、封緘したセルも同様に測定し、バルクと細孔内での構造の相違について比較した。

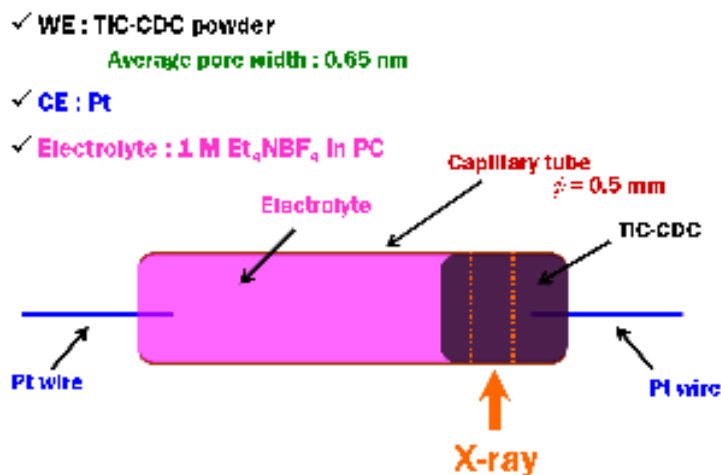


Fig. 1 電圧印加セル

### 【結果と考察】

Fig.2 に電圧印加前後の X 線回折測定結果を示す。CDC のみでは 15 度、28 度、50 度付近にグラファイトの構造由来のピークが見られたが、電圧印加セル (EC-cell, EC-cell applied V) では 14 度に大きなピークがみられた。バルクの電解液 (1.0M bulk) のピークが 12 度付近にあるため、これは CDC に吸着された電解液由来のピークであると考えられる。ピーク形状を比べると電圧印加セルのほうがバルクに比べ半値幅が狭く、強度比も大きくなった。したがって細孔内で電解液中の溶媒分子やイオンはより秩序だった構造を取っていることを示している。また、電圧印加セルでは鋭いピークが多数みられた。一部は CDC に残留した原料のチタンカーバイドもしくはチタンによるものであるが、多くは  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$  のみ測定した時のピークと一致するため、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$  が外表面に析出、もしくは細孔内部で結晶状態になったと考えられる。目視では結晶は確認されなかったため、外表面に析出していたとしても微量であると考えられる。バルクの電解液では鋭いピークがみられなかったことから、細孔内もしくはカーボン表面では結晶化しやすいといえる。

電圧印加前後での変化を見ると、14 度と 28 度のピークが電圧印加後 (EC-cell applied V) わずかではあるが低角度側へシフトしていたが、 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$  由来のピーク位置は変化していなかった (Fig.3)。これは電圧印加で CDC が帯電し、細孔内の結晶化していない  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+ - \text{BF}_4^-$  イオン間距離が広がり、

それにより  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+$  に配位したプロピレンカーボネート分子 -  $\text{BF}_4^-$  に配位したプロピレンカーボネート分子間距離も広がったためであると推測される。また、30 度以降の高角度側のピーク位置に変化が無いことから、電圧印加によってプロピレンカーボネート分子内の構造は変化せず、プロピレンカーボネート分子間の構造が変化していると考えられる。EC-cell 1 と EC-cell 1 applied V を比較すると、EC-cell 1 applied V の  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$  由来のピーク強度が強くなっていることから、電圧印加後において  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{NBF}_4$  はより結晶性が高くなっていると考えられるが、EC-cell 2 と EC-cell 2 applied V では明瞭な差が現れなかったことから、更なる検討が必要である。

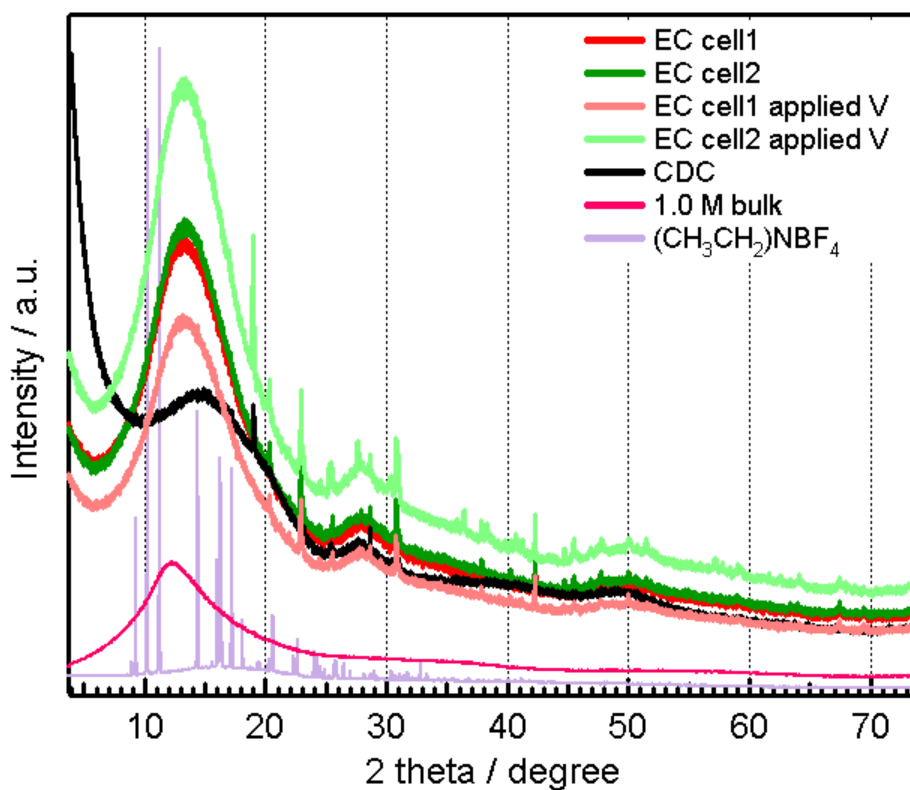


Fig. 2 電圧印加前後の X 線回折パターン

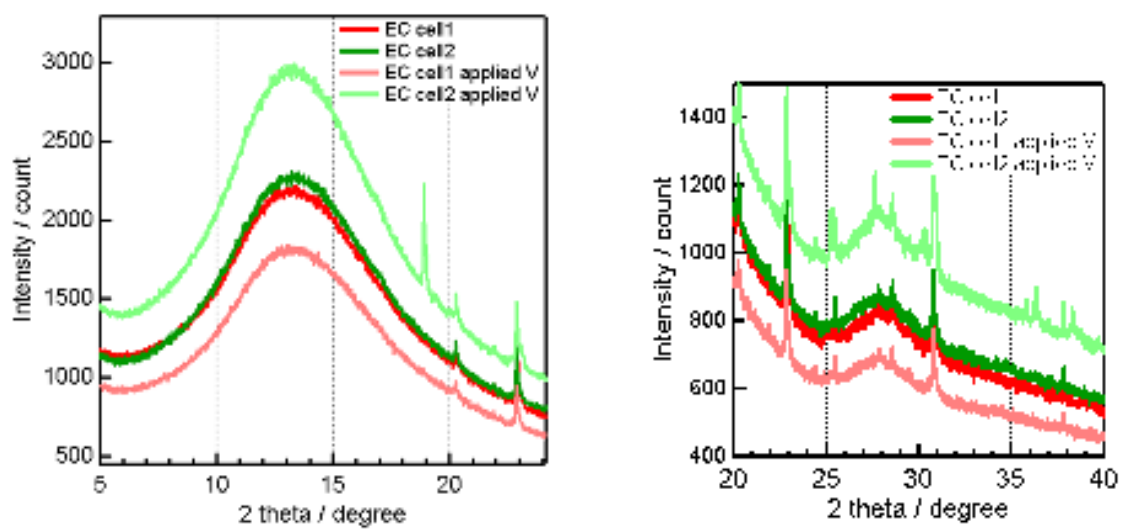


Fig. 3 Fig. 2 の拡大図 (左 : 15 度付近 右 : 30 度付近)

【参考文献】

- 1) K. Kaneko et al., *Adsorption* **2005**, *11*, 21.
- 2) T. Iiyama et al., *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 3037.
- 3) P. Simon et al., *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 845.