

(様式第4号)

**実施課題名** ナノ細孔内における電解質イオンの局所構造に関する研究  
**English** Study on Local Structure of Electrolyte Ions in Nanosized Pores

**著者氏名** 山田 博俊  
**Hirotooshi Yamada**

**著者所属** 長崎大学工学部  
**Faculty of Engineering, Nagasaki University**

**1. 概要**

ナノ細孔の中での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 X 線吸収測定を行い、EXAFS を解析した。種々の多孔カーボンに有機電解質溶液を含浸させた試料を調整し、細孔および細孔構造による電解質イオンの配位構造や溶媒和への影響を調べた。

( English )

X-ray absorption spectra were measured by using synchrotron irradiation to investigate local structure of electrolyte ions loaded in nano-sized pores. Organic electrolytes were impregnated in several nano-structured pores, and dependence of coordination and solvation on of pores and porous structure was studied.

**2. 背景と研究目的：**

電気二重層キャパシタ(EDLC)は、電極表面近傍での電気二重層への電解質イオンの蓄積により電荷を蓄積する。EDLC を高容量化するため、活性炭などの高比表面積を有する多孔性炭素電極が用いられる。これまで多孔性炭素電極の細孔については、電解質イオンサイズ( 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いたが、電解質溶液がナノメートルサイズの空間に存在する時、イオン周辺の構造はバルク電解液中とは異なることが示唆されている。水溶液系では、Ohkubo らが RbBr 水溶液を含浸した活性炭繊維の X 線吸収測定により、溶媒和構造が変化することを示した。<sup>1,2)</sup> 一方申請者らは、有機溶媒を用いた場合、ナノ細孔を持つ多孔カーボンにおいて、有機電解液系で単位表面積あ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た。有機電解液においても、細孔内では電解質イオン周辺の局所構造が変化していることが、示唆されているが、具体的な構造は明らかになっていない。そこで本研究では、ナノ細孔内の電解質イオンの局所構造を X 線吸収スペクトルの EXAFS により解析し、知見を得ることを目的とする。

**3. 実験内容：**

X線吸収測定に用いた試料は、異なる細孔構造を有する3種類の多孔カーボン ( P502-HCl, P502-NH<sub>3</sub>, C5 ) を用いた。これらは細孔径および細孔径分布が異なっている。また電解液として、1 M LiAsF<sub>6</sub>のプロピレンカーボネート(PC)溶液、1 M LiAsF<sub>6</sub>のプロピレンカーボネート + 1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒 ( PC+DME ) 溶液 ( 体積比1:1 )、1 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/PC、1 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/(PC+DME)の合計4種類の電解質を各多孔カーボンに減圧含浸させて得た。またバルクの電解質溶液の構造を調べるため、溶液のみの測定も行った。

試料は透過率を勘案して所望の厚みとなるようにスペーサに充填し、カプトンフィルムを貼り付けて密封した。

X線吸収測定は、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのBL-11を用い、透過法により行った。AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>に対しては、As K吸収端 ( E<sub>0</sub> = 11.9 keV )、Zn<sup>2+</sup>に対してはZn K吸収端 ( E<sub>0</sub> = 9.7 keV ) におけるX線吸収を測定した。エネルギー校正はCu箔を用い、pre-edgeピークが8.9803 keVとなるようにした。X線の強度は、イオンチェンバにより測定した。Zn K吸収端測定時は入射光用に17 cmのイオンチェンバにN<sub>2</sub>(100%)を充填し、透過光用に31 cmのイオンチェンバにN<sub>2</sub>とArの混合ガス(Ar15%)を満たした。またAs K吸収端測

定時は入射光用に17 cmのイオンチェンバにN<sub>2</sub>とArの混合ガス(Ar15%)を、透過光用に31 cmのイオンチェンバにAr(100)をそれぞれ満たした。

得られたX線吸収スペクトルは解析ソフトAthenaまたはREX2000を用いて、XANESおよびEXAFSの解析を行った。

#### 4. 結果, および, 考察:

Fig. 1, 2 に実験に用いた多孔カーボンの細孔径分布を示す。図より, P502-NH3 および P502-HCl はミクロ細孔が支配的であることがわかる。また P502-NH3 は P502-HCl と比べて, 2 nm 付近の細孔を多く有している。一方, C5 は他の多孔カーボンと同程度のミクロ細孔を有するが, 10~30 nm のメゾ細孔が多く存在する。

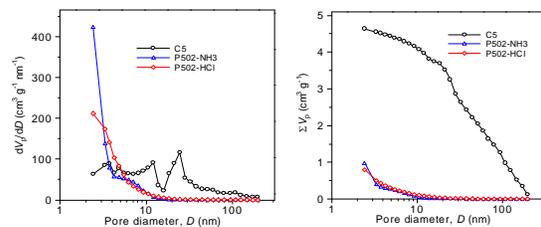


Fig. 1 Mesopore size distribution of porous carbons. (left) derivative, (right) integrated distribution.

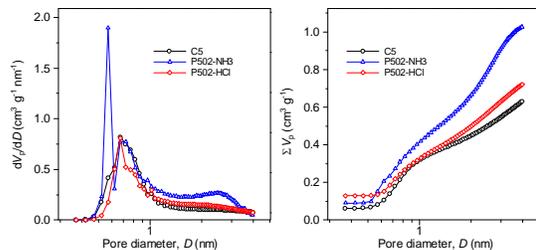


Fig. 2 Micropore size distribution of porous carbons. (left) derivative, (right) integrated distribution.

Fig. 3(a, b)に多孔カーボン中に充填した1 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>OのPC溶液およびPC+DME溶液のAs K吸収端のEXAFSのフーリエ変換により求めた動径構造関数を示す。1.6 Å 付近のピークは, Zn<sup>2+</sup>に配位結合している水分子によるものであり, ピークフィッティングの結果から, 4配位構造[Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>であると考えられる。また

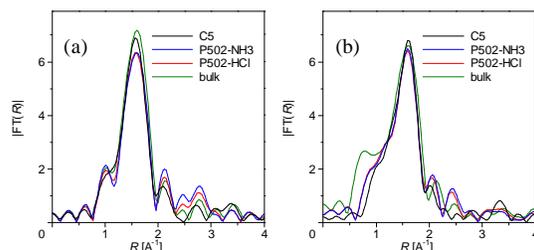


Fig. 3 Radial structure function of Zn for (a) 1 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/PC and (b) 1M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O/PC+DME

2.1 Å および 2.8 Å 付近のピークは, [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>に近接する溶媒分子であると考えられる。PCを溶媒に用いた系では, P502-HClおよびP502-NH3において, 溶媒和分子に起因するピークが強くなっている。これら二つの多孔カーボンは, 細孔径分布において, ミクロ細孔が支配的であることから, ミクロ細孔内でのイオンの局所構造の変化を反映していると考えられる。すなわち, 溶媒和している溶媒分子が増加している。溶媒分子は, バルクではイオン周辺と溶液との間で自由に交換していると考えられるが, ミクロ細孔内において, 自由な交換ができなくなっていると考えられる。これは溶媒分子の自由な運動が制限されていることに由来すると考えられる。また溶媒としてPC-DMEを用いた場合, 溶媒和分子のピーク位置はPC系とは異なっているが, やはりP502-HCl, P502-NH3内において, 溶媒和構造が強くなっていることが示唆される。

Fig. 4(a, b)には, 多孔カーボン中に充填した多孔カーボン中に充填した1 M LiAsF<sub>6</sub>のPC溶液およびPC+DME溶液のAs K吸収端のEXAFSのフーリエ変換により求めた動径構造関数を示す。どちらの溶媒を用いた系に於いても, バルク溶液中と, 多孔カーボンの細孔内とは, イオンの局所構造に大きな違いは見られなかった。特にPC-DMEを用いた系(Fig. 4(b))では, 全ての多孔カーボンに対して, よく一致し, 同じ構造をしていることがわかった。Fig. 4からわかるように, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>は, [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>と異なり, バルク溶液においても溶媒和構造が強く見られている。従って細孔内における溶媒和には変化が見られなかったと考えられる。

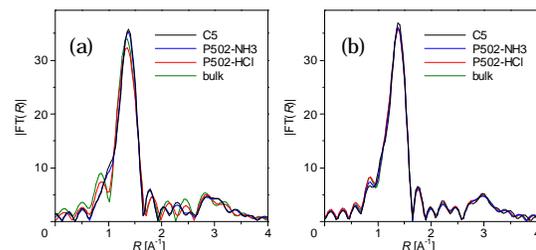


Fig. 4 Radial structure function of As for (a) 1M LiAsF<sub>6</sub>/PC and (b) 1M LiAsF<sub>6</sub>/PC+DME

#### 5. 今後の課題:

本実験によって, 細孔内において溶媒和構造が変化することがわかった。すなわち, 溶媒和構造が弱いイオンは細孔内で溶媒和が強まり, 一方もともと溶媒和構造をもつイオンは溶媒和構造に影響しなかった。

本研究ではシンクロトロン光を用いたX線吸収によって溶媒和イオンの局所構造に関する情報が得られることを明らかにした。今後は細孔径, イオン半径, 溶媒和半径が異なる試料を調

整し，溶媒和構造におよぼす影響を調べ，最適な細孔径を求めることが必要である．

## 6．論文発表状況・特許状況

口頭発表

山田，西岡，高倉，森口，第 50 回電池討論会，2D13，(2009) 京都．

## 7．参考文献

- 1) T. Ohkubo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 11860.
- 2) T. Ohkubo, et al., *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 13616.
- 3) M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 3336.
- 4) M. Ue, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 2577.

## 8．キーワード

・電気二重層キャパシタ(EDLC)

電極 / 電解質界面に形成される電気二重層へのイオンの吸着・脱着により電荷を蓄積・放出する蓄電デバイス．電極には活性炭などの高比表面積を有する多孔カーボンが用いられる．

