

(様式第4号)

試料電流 XAFS によるナノ多孔性電極内における電解質イオンの局所構造解析

Local Structure of Electrolyte Ion in Nano-porous Electrode Studied by Sample Current XAFS

山田 博俊
Hirotoshi Yamada

長崎大学大学院工学研究科

Graduate School of Engineering, 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

ナノ多孔性カーボン電極内における電解質イオン AsF_6^- の局所構造を X 線吸収分光 (XAS) により分析した。XAS は透過法および試料電流法により分析を行った。透過スペクトルでも、吸光度の電極電位性がみられたが、局所構造の変化に関する情報は得られなかった。一方、試料電流法では、バルクと異なるスペクトルが得られ、ナノ細孔内におけるイオンの歪みが示唆された。

(English)

Local structure of electrolyte ion (AsF_6^- in PC) stored in microporous carbon electrodes were studied by XAS at As K-edge. XAS were measured by transmission method and sample current method. For transmission mode, absorption depended on the electrode potential, but information on the local structure of the ions in the nanopores was not obtained. On the other hand, for sample current mode, spectra were different from bulk solution and distortion of ions in nanopores were suggested.

2. 背景と研究目的：

環境・エネルギー問題の高まりを背景に、リチウムイオン二次電池(LIB)や電気二重層キャパシタ(EDLC)などの電気化学的蓄電デバイスが注目され、大容量化、高出力化や安全性・信頼性の向上に向けた研究・開発がすすめられている。これらの性能の向上には電極表面における反応素過程を理解することが不可欠である。高出力化を目的として、電極構造の多孔化、微粒子化などによるナノサイズ化が進められているが、電極近傍のナノ空間における電解質の局所構造や動的挙動は分かっていない。例えば、これまで EDLC の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) より小さい細孔にはイオンが入ることができ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。¹⁾ 水溶液系では、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が報告されている。²⁾ 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。³⁾ 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。また電場印加時の電解質イオンの状態など、未解明な点も多い。

これまで申請者らは、透過法 XAFS によるナノ細孔における電解質イオンの構造を調べてきたが、透過法では電極界面近傍だけではなく、少し離れたバルク溶液中のイオンの情報も含んでしまうという問題があった。これに対して試料電流法では、電気化学系における電解質中の元素の X 線吸収スペクトルを、電極を通して電流として検出する手法である。測定では励起された電子が電極に到達する界面近傍の元素のみの情報が得られることから、電極のすぐ近くに存在する電解質イオンに関する情報を実際の電気化学セルに電位を掛けた状態で in-situ で得るのに適している。

試料電流は、非常に微弱であり、高比表面積の電極材料を用いて界面の情報を増幅しても良質なデータを得ることは困難である。このため高輝度の X 線源である放射光施設における実験が不可欠である。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

ナノ多孔性炭素材料は、1) ミクロ細孔を多く有する炭素試料、2) 非多孔性のアセチレンブラックの合計2種類とする。電解液溶媒として、一般にEDLCで用いられるプロピレンカーボネート(PC)を用いる。電解質は、XAFS測定可能な元素を考慮して六フッ化砒酸リチウム[LiAsF₆](As K吸収端：11.9 keV)を対象とし、濃度は1 Mとする。測定はSaga-LS BL15で行う。試料電流法ではXANES領域の測定を行い、透過法によるXAFS測定 (XANES +EXAFS) も併せて行う。

Fig. 1に電子収量法によるXAFS測定のレイアウトを示す。放射光を電極を通して溶液に照射し、電極に流れる電流をモニターすることにより電極細孔内の電解液成分のXAFSを測定する。主にXANES領域の測定を行う。放射光をライトチョッパにより変調し、電流電圧変換アンプにより増幅した電極電流をロックインアンプに入力することで、微小な放射光励起による電流成分の取り出しを行う。作用電極としては、細孔サイズの制御されたナノ多孔性炭素材料を用いる。検出器には、試料電流法と透過法の両手法において、入射X線用に17 cmのイオンチェンバーにN₂+Ar (85:15)を用い、透過X線用に31 cmのイオンチェンバーにArを流したものをを用いる。

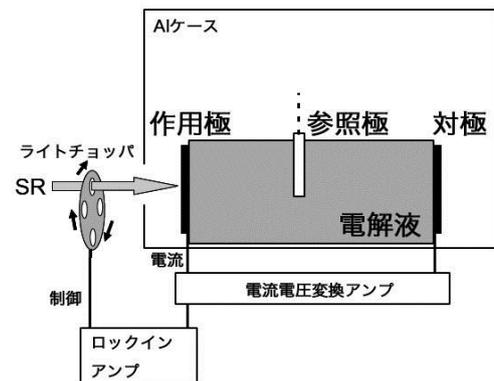


Fig. 1 試料電流法のレイアウト

4. 実験結果と考察

多孔カーボン電極 (全比表面積 1759 m² g⁻¹) は、2 nm 以下のミクロ細孔を多く有する。Fig. 2に 1 M LiAsF₆/PC を含む多孔カーボン電極の As K 吸収端における X 線吸収スペクトルの電位依存性を示す。電位を卑に掃引するにつれ、吸収が小さくなっており、電極近傍における AsF₆⁻イオン濃度が低下していることがわかる。また EXAFS のフーリエ強度は、電位による違いは見られず、AsF₆⁻イオンの構造変化は確認できなかった。透過法による XANES, EXAFS はバルク溶液のものとよく一致しており、カーボン粒子間の比較的大きな空隙内の電解質イオンによる吸収を反映していると考えられる。一方、試料電流法の XANES では、1s → 4p 遷移による吸収ピーク (ホワイトライン) 強度が弱く、またブロードであった (Fig. 3)。これより電極最近傍でイオンの局所構造が変化していることが示唆される。

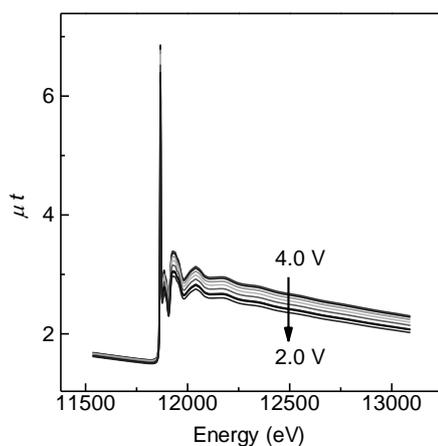


Fig. 2. 透過モードでの X 線吸収スペクトルの電位依存性 (As K 吸収端)。

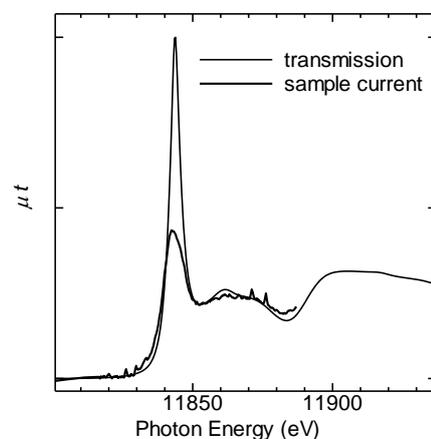


Fig. 3. 透過法及び試料電流法によるナノ細孔内の電解質イオン AsF₆⁻の X 線吸収スペクトル。

多孔カーボン電極に対する透過スペクトルは、バルクの透過スペクトルとよく一致したことから、細孔内のイオンではなく、多孔カーボンの粒子間隙に存在するバルク溶液の構造を反映していると考えられる。これに対し、試料電流法におけるスペクトルの変化は、電極表面における局所構造の変化を反映していると考えられる。

バルクの電解液の吸収スペクトルのホワイトラインは、ローレンツ関数によってよくフィッティングできた。ホワイトラインの広がりローレンツ分布であることは、不確定性原理による自然広がりを反映していることを示唆する。すなわち、 AsF_6^- は正八面体対称にあり、3つの4p軌道(4p_x, 4p_y, 4p_z)は縮退していることを意味する。

一方、試料電流法による多孔カーボン電極中の AsF_6^- イオンのスペクトルのホワイトラインは、ガウス関数によりフィッティングできた。ホワイトラインがガウス分布であることは、4p軌道のエネルギー準位が確率的な広がりを持つこと意味する。すなわち、 AsF_6^- は歪んでおり、正八面体対称性を失い、3つの4p軌道の縮退は解けている。 AsF_6^- の歪みの程度は、イオンによって異なり分布があると考えられる。

歪みの原因としては、電極表面の電気二重層内での電場効果と、ナノ細孔による歪みの二つの可能性がある。一つ目の電気二重層効果は、電気二重層のヘルムホルツ層において強い電場によって、電解質イオンが歪むというものである。しかし、試料電流スペクトルは電極電位に依存しなかったことから、電気二重層効果の可能性は低く、ナノ細孔による歪みであると考えられる。

5. 今後の課題：

試料電流法により、電極表面におけるイオンの局所構造が分析できることが示された。今回測定した結果は、S/Nがあまりよくなかったため、XANES領域だけの議論であった。今後は測定法や回路等の検討により、S/Nを向上させ、EXAFSの解析も可能となることが望まれる。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

- 1) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P. L. Taberna, *Science*, 313 (2006) 1760-1763.
- 2) T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 11860-11861.
- 3) H. Yamada, I. Moriguchi, T. Kudo, *J. Power Sources*, 175 (2008) 651-656.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

・ X線吸収分光分析

原子の内殻電子の励起に伴う吸収スペクトルを分析する。吸収が起こるエネルギー近傍(吸収端)のスペクトルを解析するXANESと吸収端より高エネルギーの領域を解析するEXAFSがあり、原子の化学状態や配位構造に関する情報が得られる。両者をまとめてXASあるいはXAFSと呼ぶ。

・ 透過法 XAFS

試料の前後でX線強度を測定し、XAFSスペクトルを得る。

・ 試料電流法 XAFS

入射X線によって放出された電子を電極を通して、電流として検出する手法。