



イオン液体がナノ制約空間で形成する超イオン状態に対する 細孔径依存性の検討

二村竜祐、金子克美
信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所

キーワード：スーパーキャパシタ，イオン液体，カーボンナノ細孔，in-situ X 線散乱測定

1. 背景と研究目的

我々はこれまでにナノカーボン細孔中における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(あいち SR BL5S2 ビームライン)。その X 線散乱データにハイブリッドリバース・モンテカルロ(HRMC)法を適用することで、単分子層サイズ(細孔径 $w = 0.7 \text{ nm}$)のスリット型カーボン細孔中において近距離における同種イオンの濃度が増加する特異な構造(超イオン状態)を形成することを突き止めた[1]。これは、電導性のカーボン壁による静電遮蔽効果のため、同種イオン間のクーロン反発が軽減されることに由来すると考えられる [2]。本研究では、より広範囲の細孔径を有する種々のカーボン材料を用いることで、ナノカーボン細孔中で形成されるイオン液体の特異な構造の細孔径依存性について詳細に検討を行った。さらにシリンダー型細孔を有するカーボンナノチューブ細孔中のイオン液体構造についても検討することで、活性炭(AC)を始めとする多くのカーボン材料の有するスリット型細孔中との比較も行った。

2. 実験内容

0.7 nm から 3.4 nm の平均細孔径を有する種々のナノポーラスカーボンを用い、イオン液体である 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (EMI-TFSI) を含浸したサンプルをガラスキャピラリーに詰め、あいち SR の粉末 X 線散乱測定ライン(BL5S2)に持ち込んだ。これらについて X 線散乱測定を行った($\lambda = 0.079926 \text{ nm}$)。また平均直径が 1.5 nm である単層カーボンナノチューブ(CNT)についても同様の測定を行った。

3. 結果および考察

図 1(a)に種々のカーボン細孔中に導入した EMI-TFSI の X 線散乱プロファイルを示した。3.4 nm 細孔中のものはバルクと比べ大きな変化は見られないが、1.5 nm 以下の細孔中では第一ピーク (9 nm^{-1}) 及び第二ピーク (14 nm^{-1}) に変化が現れた。細孔径が小さくなるに従い第一ピークでは強度が小さくなり、一方で第二ピークでは強度が大きくなった。これらの構造変化について詳細に検討を行うために HRMC シミュレーションを適用し解析を行った。

図 2 に HRMC シミュレーションにより得られた、それぞれのカーボン細孔中におけるイオンの細孔径方向の分布と、アニオンの第一配位圏に存在するイオンの割合について示した。イオンの細孔径方向の分布より、0.7 nm、1 nm 及び 1.5 nm 細孔中で EMI-TFSI はそれぞれ単分子層、二分子層及び三分子層を形成しており、0.8 nm 及び 1.3 nm はそれらの中間にあることがわかる。非常に興味深いことに、1 nm よりも小さな細孔径を有する 0.7 nm 及び 0.8 nm 細孔中でのみ、アニオンの第一配位圏に存在するアニオンの割合が大幅に増加した。広範囲にわたる細孔径について検討することで、1 nm 以下の細孔径を有する細孔中におけるイオン液体構造の特異性が明らかになった。

図 1(b)に 1.5 nm の平均直径を有する CNT 細孔中における EMI-TFSI の X 線散乱プロファイルを示した。比較のためにバルクの EMI-TFSI イオン液体及び平均細孔径が 1.5 nm であるスリット型細孔を有する活性炭細孔中のものも一緒に示した。非常に興味深いことに、細孔径が同程度であるにも関わらず、

活性炭細孔中と CNT 細孔中で X 線散乱プロファイルは大きく異なった。特に CNT 細孔中では第二ピークが 15 nm^{-1} まで高角側へシフトし、さらに 7.7 nm^{-1} 及び 12 nm^{-1} にバルクや活性炭細孔中で見られないシヨルダーが見られた。これらのことは、ポアジオメトリによってイオン液体が形成する構造が大きく影響を受けることを意味しており、今後さらなる検討が期待される。

4. 参考文献

1. R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M. J. Biggs, M. Salanne, J. Ségolini, 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).

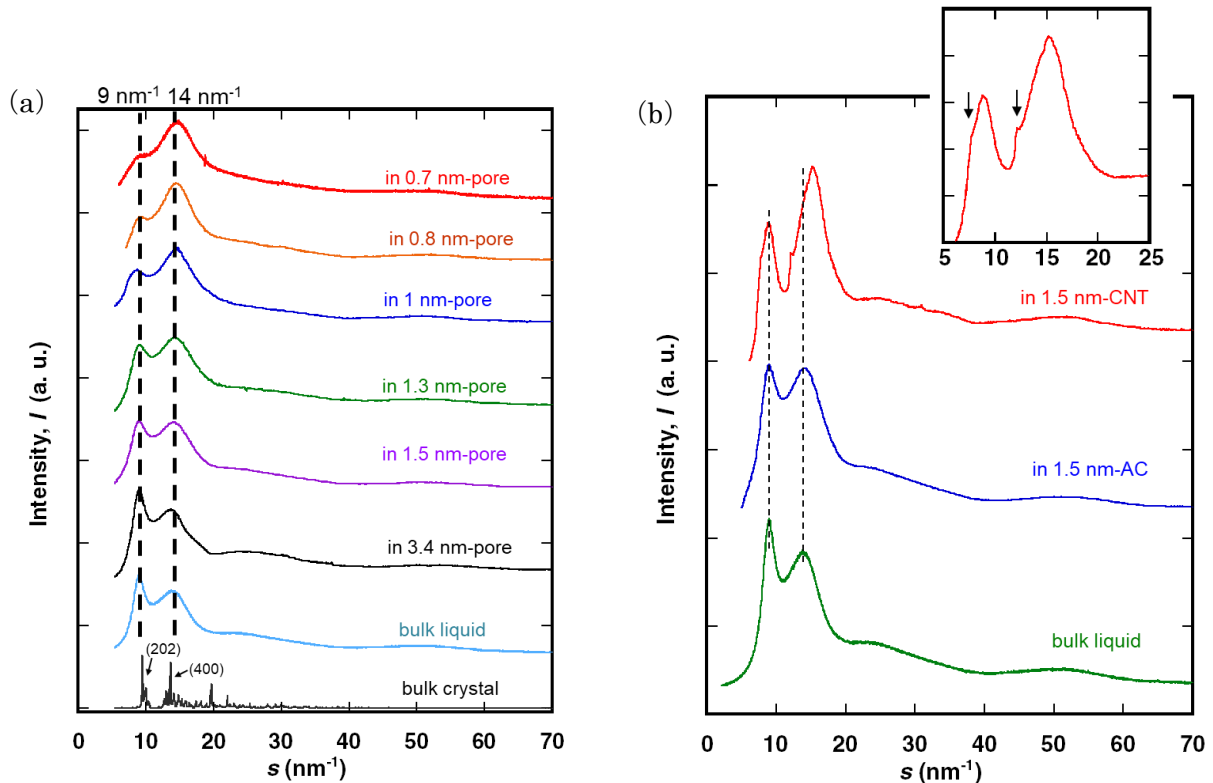


図 1 (a) 種々のスリット型カーボン細孔中における EMITFSI の X 線散乱プロファイル及び、(b) CNT 細孔中における EMITFSI の X 線散乱プロファイル

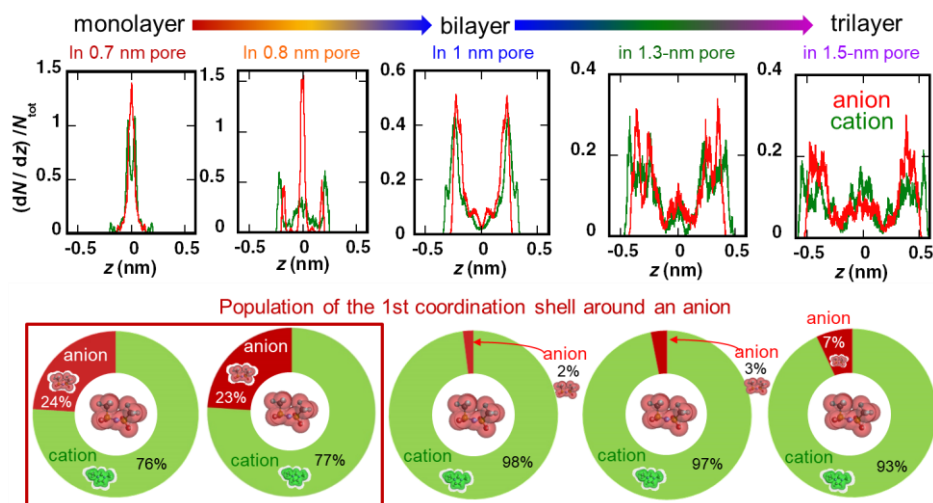


図 2 HRMC シミュレーションから得た、それぞれのカーボン細孔中におけるイオンの細孔径方向の分布 (上) とアニオンの第一配位圏に存在するそれぞれのイオンの割合 (下)