



カーボンナノ空間内でのイオン液体の稠密集積構造の解明

二村竜祐¹、飯山拓^{1,2}、服部義之³、金子克美¹

1.信州大学環境エネルギー材料科学研究所

2.信州大学理学部

3.信州大学繊維学部

1. 測定実施日

2015年5月14日 10時 – 18時30分（2シフト）, BL6N1

2015年5月28日 10時 – 18時30分（2シフト）, BL6N1

2. 概要

イオン液体である 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)をカーバイドドライブドカーボン(CDC)細孔中に導入したサンプルに対し、硫黄の K 吸収端の XAFS 測定を行いバルク状態との比較を行った。

3. 背景と研究目的

これまでに我々は、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(あいち SR BL5S2 ビームライン)。その X 線散乱データにリバース・モンテカルロ法を適用して、カーボン細孔中において同種イオン間距離がバルクと比べ 40%短くなっていることを見出した[1]。これは、電導性のカーボン壁に生じるイメージ電荷のため同種イオン間のクーロン反発が軽減されているためと予想される[2]。さらにカーボン電極を分極させて in-situ X 線散乱測定を行うと、その傾向がさらに強調される結果となった。

本実験では陰イオンに含まれる硫黄原子の周辺構造を直接的に捉え、カーボンナノ空間中における異常な同種イオンの稠密構造を明瞭に示すことを試みた。

4. 実験内容

ナノカーボン細孔中に安定に導入した EMI-TFSI の XAFS 測定を行った。測定対象は TFSI 陰イオンに含まれる硫黄の K 吸収端(2.47 keV)であり、試料は粉末状である。他の気体の吸着をさけるために He 雰囲気下にて測定を行った。また比較のために EMI-TFSI イオン液体についても測定を行った。CDC サンプルに対しては、転換電子収量法と部分蛍光収量法の同時測定を、バルクの EMI-TFSI については部分蛍光収量法のみでの測定を行った。

5. 結果および考察

バルクの EMI-TFSI(赤)及び 1(青)・0.7(黒) nm の細孔径を有する CDC 細孔中の EMI-TFSI の硫黄の K 吸収端の XANES プロファイルを図 1 に示す。バルクの EMI-TFSI では 2480、2485 eV に 2 つのピークが見られ、これらはスルフォニルイミド構造を形成する TFSI アニオンの S 原子の K 殻電子の励起に由来するピークである。CDC 細孔中における EMI-TFSI においてもこれら 2 つのピークが見られ、ピーク位置にシフトは見られなかった。これらのことは、CDC サンプル中に EMI-TFSI が存在していることを意味しており、また CDC への導入でスルフォニルイミドの状態に変化が起きていないことを示している。

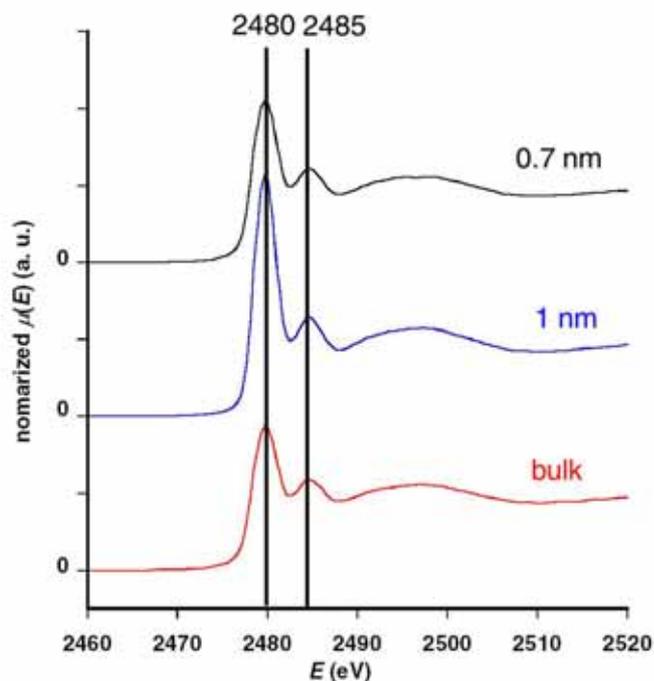


図 1 EMI-TFSI における硫黄の K 吸収端の XANES プロファイル

赤:bulk,青:1 nmCDC 細孔中,黒:0.7 nmCDC 細孔中

図 2 にバルクと 0.7 nm の CDC 細孔中の EMI-TFSI の硫黄の K 吸収端の

EXAFS プロファイルを示した。EXAFS で得られる振動は、S 原子に結合する隣接原子による光電子の散乱に由来し、フーリエ変換により動径分布関数が得られる。どちらのプロファイルでも 2500~2850 eV の広い範囲で振幅がほぼ一致しており、細孔への導入により S 原子近傍の構造に歪などが無いことが示唆される。

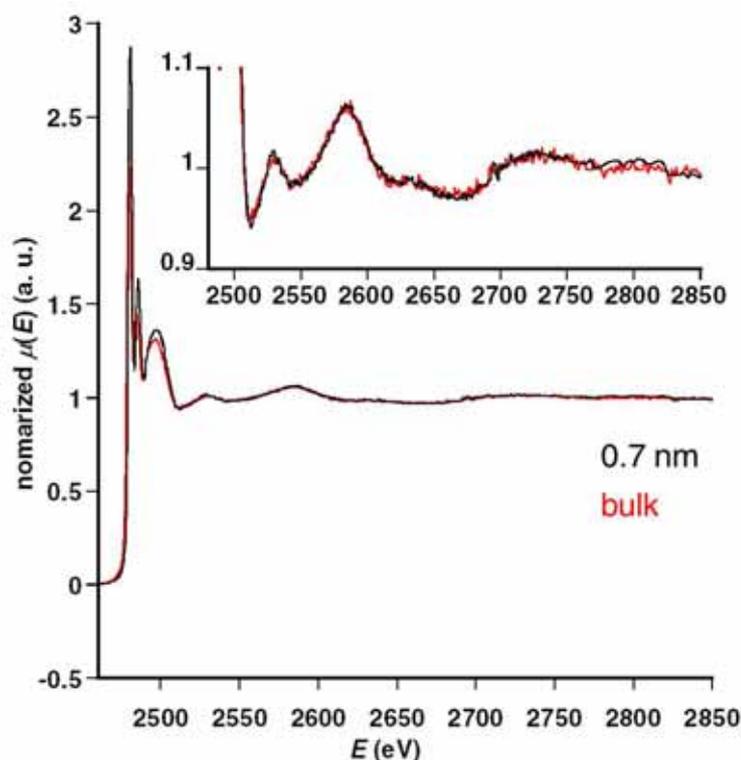


図 2 EMI-TFSI における硫黄の K 吸収端の EXAFS プロファイル
赤:bulk,黒:0.7 nmCDC 細孔中

図 3 に図 2 をフーリエ変換して得られる動径分布関数を示す。バルク及び CDC 細孔中の両方の動径分布関数において 3.5 Å までに 4 つの明確なピークが現れており、それぞれ S-O(1.3 Å)結合、S-N(1.5 Å)結合及び S-C(1.7 Å)結合、S...F(2.5 Å)距離及び S...S 距離(2.8 Å)に由来すると考えられる。図 2 の結果から予測されるように、バルクと細孔中で、振幅とピーク位置にほとんど変化が見られないことから、S 原子近傍の構造に歪などが無いことが示される。

本研究の目的であった同種イオン間の稠密構造は 3.5 Å より長い距離に形成されるため、EXAFS では捉えることができなかった。しかしながら、CDC 細孔中に EMI-TFSI が有効に導入できている点及び、0.7nm というイオンサイズとほぼ同サイズの空間においても TFSI の分子内構造に大きな歪みが無

い点は、今後のリバースモンテカルロ法による詳細なイオン液体の分子間構造解析にとって非常に重要な知見であった。

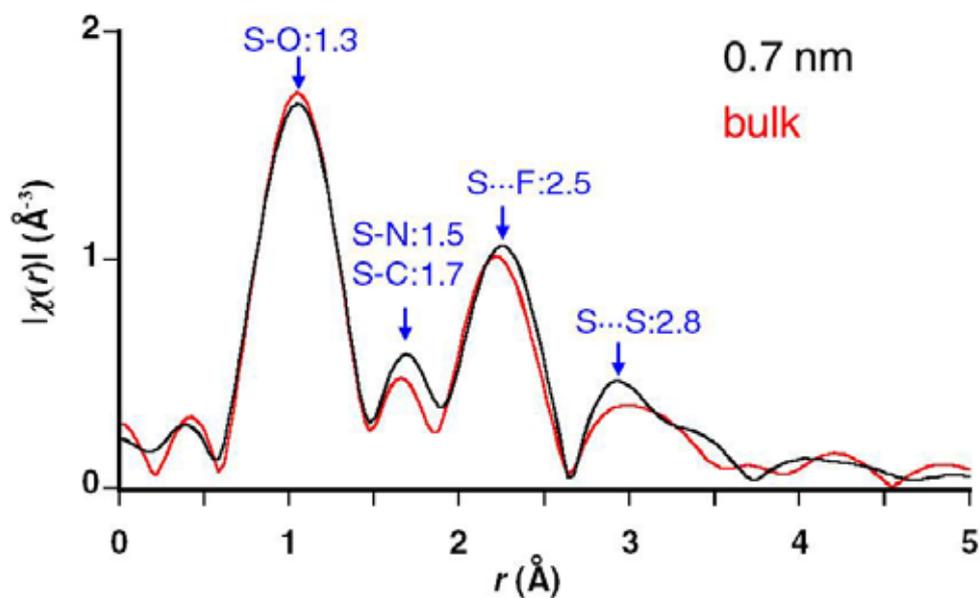


図3 EXAFS から求めた硫黄を中心とした動径分布関数
赤:bulk,黒:0.7 nmCDC 細孔中

6. 今後の課題

TFSI イオンは硫黄を含んだ陰イオンであるが、構造式 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3$ で表されるように多原子イオンであり、EXAFS で捉えられるのは分子内距離に由来した構造のみであった。今後の研究では、カーボンナノ細孔中での分子間構造の変化を捉えるために、単原子イオンからなるイオン液体について、EXAFS 測定を行うことが必要であると考えている。

7. 参考文献

- [1] R. Futamura, et al. unpublished.
- [2] Kondrat, S. & Kornyshev, A. Superionic state in double-layer capacitors with nanoporous electrodes. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 022201- 022205 (2011).