



AichiSR

# カーボンナノ細孔中における種々のイオン液体構造への 静電遮蔽効果による影響

二村竜祐<sup>1</sup> 金子克美<sup>1</sup>

1 信州大学 先鋭領域融合研究群 環境・エネルギー材料科学研究所

## 1. 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、カーボン細孔中においてアニオン(カチオン)の第一配位圏におけるアニオン(カチオン)の濃度が増加する傾向があ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予想される[2]。このことがカーボン細孔中でのイオン液体構造に一般的な現象であるかを確認するために、異なるイオン液体である 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム テトラフルロボレート(EMI-BF<sub>4</sub>)に同様な手法を用いて検討を行ったので報告する。

## 2. 実験内容

CDC 細孔中(平均細孔径  $w = 0.7$  nm)に安定に導入した EMI-BF<sub>4</sub> の X 線散乱測定を、あいち SR BL5S2 ビームラインにて行った( $\lambda = 0.79984$  Å)。また比較のためにバルクの EMI-BF<sub>4</sub> として EMI-BF<sub>4</sub> を未吸着の CDC についても同様の X 線散乱測定を行った。ディテクターには二次元検出器である PILATUS 100K を用い、それぞれのサンプルに対し 25 分間の X 線散乱測定を行った。

## 3. 結果および考察

バルクの EMI-BF<sub>4</sub> の X 線散乱プロファイルでは、 $15.4 \text{ nm}^{-1}$  にイオン間の秩序構造に由来するピークが見られた(Fig1(a)黒線)。CDC 細孔中に導入した EMI-BF<sub>4</sub>(Fig1(a)赤線)ではそのピークが高角側へシフトし、細孔中での EMI-BF<sub>4</sub> の構造がバルクとは大きく異なることを示している。これらの構造について詳細に検討を行うために、HRMC 法を適用した。

バルク及び細孔中の EMI-BF<sub>4</sub> について HRMC から得られた動径分布関数をそれぞれ Fig1(b)及び(c)

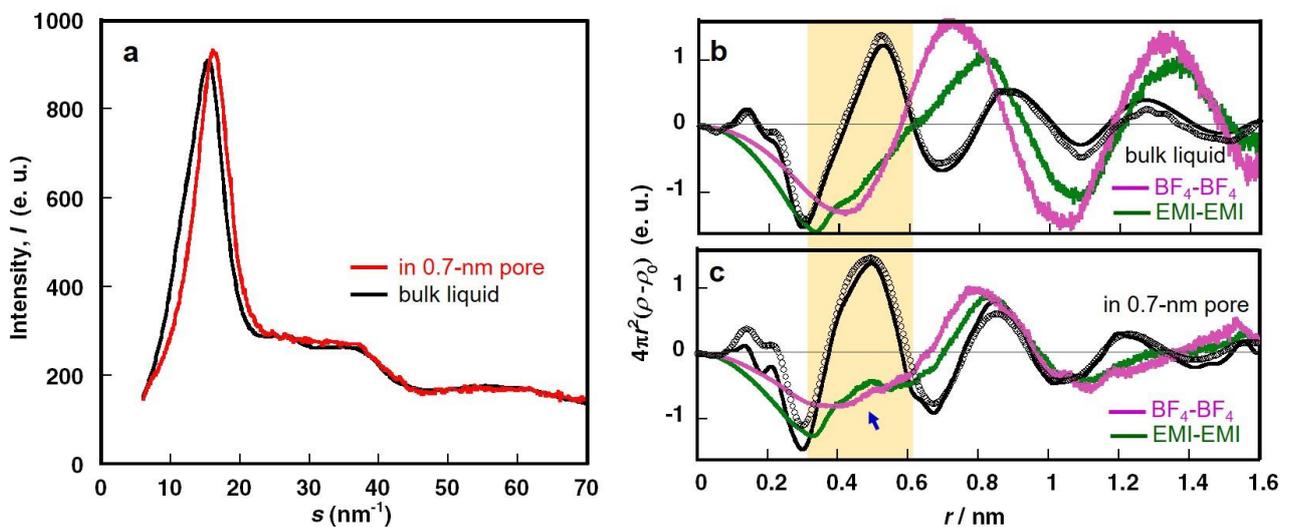


Figure 1 (a):バルク及び細孔中の EMI-BF<sub>4</sub> の X 線散乱プロファイル

(b, c):バルク(b)及び細孔中(c)の EMI-BF<sub>4</sub> の動径分布関数と HRMC シミュレーションとの比較

に示す。シミュレーション(黒線)で得られた動径分布関数は実験値(白丸)をよく再現しており、HRMC 法から得られた構造について詳細な議論が可能である。細孔中の EMI-BF<sub>4</sub> では 0.44 nm のピーク強度がバルクと比べ増加しており、第一配位圏の構造が細孔中で変化していることがわかる。さらにそれぞれのシミュレーションにおける、カチオン-カチオン(EMI-EMI)間及びアニオン-アニオン(BF<sub>4</sub>-BF<sub>4</sub>)間の部分動径分布関数を緑及び紫で示した。このように HRMC 法を用いることで各成分の分子間構造の情報を分離して議論することができる。細孔中の同種イオン間の動径分布関数は第一配位圏でバルクと比べ強度が増加しており、第一配位圏における同種イオンの濃度増加を示している。これらのことはこれまでの我々の結果[1]を強くサポートするものであり、1 分子サイズ程度のカーボン細孔中において起こる、部分的な静電秩序構造の破壊は、特定のイオン液体に限られず一般のイオン液体に起こる現象であると結論づけられる。

#### 4. 参考文献

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