



イオン液体がカーボンナノ制約系で形成する超イオン状態の細孔径による影響

二村竜祐 金子克美

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

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 $w=0.7$ nm)の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, 2]。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 [3]。この特異な構造は細孔径が 2 分子層サイズ($w=1$ nm)である空間では見られず、細孔径に大きく依存すると考えられる。そこで本研究では、マイクロ孔からメソ孔領域に平均細孔径を有する種々のナノポーラスカーボン材料を用いることで、イオン液体構造の細孔径依存性について検討を行ったので報告する。

2. 実験内容

ナノポーラスカーボン材料としてキャタラー社製の活性炭 CAT-A 及びアルドリッチ社製のカーボンブラック Carbpac X を用いた。これらのカーボン材料の有する平均細孔径は窒素吸着等温線に対する α_s 解析により決定し、それぞれ $w=1.3$ nm 及び 3.4 nm である。これらのカーボン材料の細孔中にイオン液体である 1-エチル 3-メチルイミダゾリウム(EMI-TFSI)を導入したサンプルをキャピラリーに入れ封管し [2]、あいち SR の粉末 X 線散乱測定ライン (BL5S2) に持ち込み、波長 0.7992 Å で XRD 測定を行った。

3. 結果および考察

図 1(a)(b)に CAT-A 及び Carbpac X のカーボン細孔中に EMI-TFSI を導入したサンプルの X 線散乱プロファイルを示す。比較のためにそれぞれのカーボンによる散乱プロファイルも一緒に示してある(黒)。小角散乱領域 ($s < 5$ nm⁻¹) においては EMI-TFSI を導入することでカーボン自体の散乱強度と比べ強度は小さくなった。このことはそれぞれの細孔に EMI-TFSI が導入されていること示している。また広角領域($s > 5$ nm⁻¹)においては 9 nm⁻¹に見られるピークを含め EMI-TFSI の構造に由来する散乱のためカーボン自体の散乱強度と比べ強度が大きくなった。これらからカーボン自体による散乱を差し引くことで細孔中の EMI-TFSI の構造に由来する X 線散乱プロファイルが得られる(図 2)。

図 2 には比較のために、これまでに報告している 0.7 nm (赤) 及び 1.0 nm (青) の細孔径を有するカーバイドドライブドカーボン細孔中の EMI-TFSI による散乱プロファイルと、バルクでの室温の液体(黒)そして低温の結晶(水色)の XRD プロファイルも一緒に示してある。バルクの液体では 9 nm⁻¹ と 14 nm⁻¹ の位置にそれぞれ結晶構造の (202) 及び (400) 面に由来する散乱が見られ、液体状態でもクーロン相互作用による秩序構造を形成していることがわかる。

細孔径がメソ孔領域である 3.4 nm 細孔中では、EMI-TFSI の散乱プロファイル(紫)はバルクの液体の散乱プロファイルと良い一致を示した。しかしながら細孔径がマイクロ孔領域($w < 2$ nm)になると散乱プロファイルに違いが現れ、1.3 nm 細孔中では 9 nm⁻¹ と 14 nm⁻¹ のピーク強度比が 1 に近くなり、1

nm 細孔中では強度の大小が逆転し、さらに 0.7 nm 細孔中では 9 nm^{-1} のピークはショルダーとなった。今回、より広い範囲の細孔径にわたって EMI-TFSI の構造を検討することで、マイクロ孔領域での構造の特異性が明らかになった。今後はこれらに対し HRMC シミュレーションを行うことで、細孔中でイオン液体が形成する特異なイオン間構造の細孔径依存性について明らかにしていく。

4. 参考文献

1. 二村竜祐、飯山拓、金子克美 アンサンブル **19**, 21-27 (2017)
2. 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).
3. S.Kondrat & A. A. Kornyshev, *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 022201- 022205 (2011).

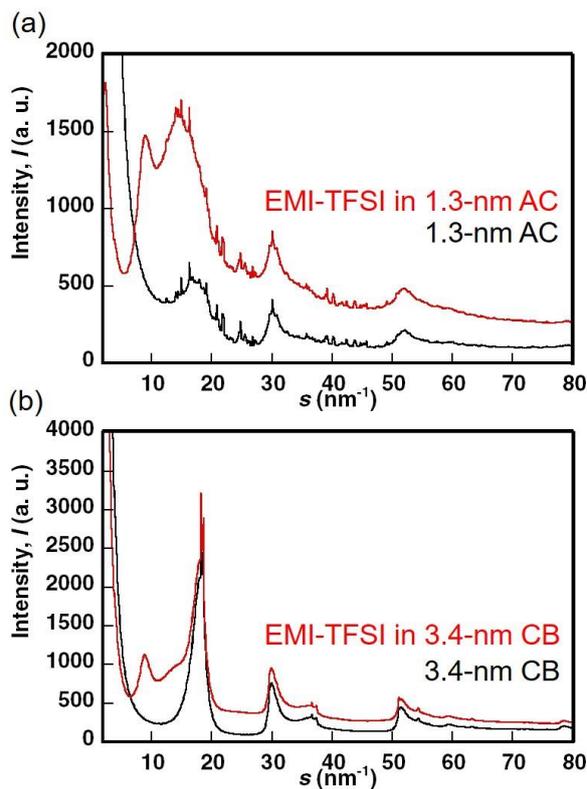


図 1(a)細孔中に EMI-TFSI を吸着した CAT-A の X 線散乱プロファイル(b) 細孔中に EMI-TFSI を吸着した CarboPack X の X 線散乱プロファイル

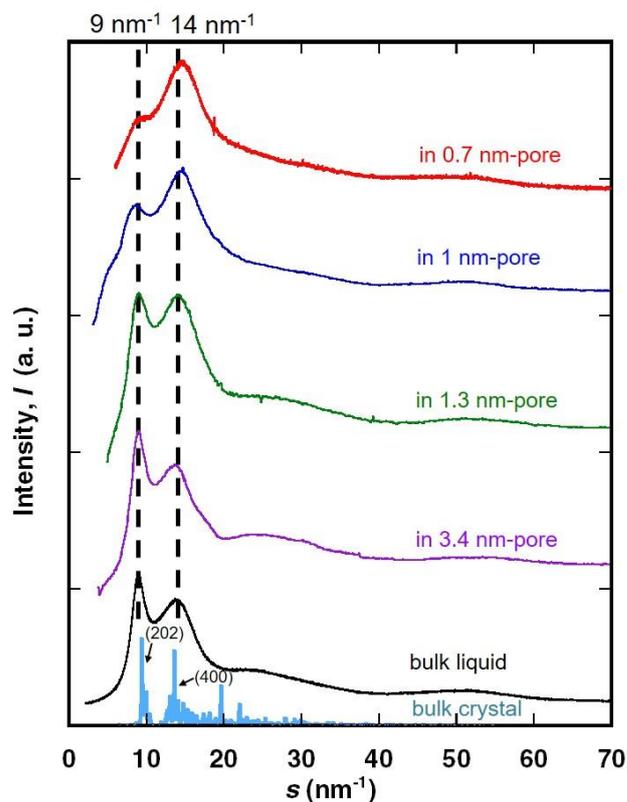


図 2 種々のナノカーボン細孔中における EMI-TFSI の X 線散乱プロファイル