



# 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 細孔径及び充填率による影響

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

ナノ空間に閉じ込められた分子集団は、バルクとは大きく異なった振る舞いをする事が知られている。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]。しかしながらこの特異な構造は、細孔径が2分子層サイズ( $w = 1 \text{ nm}$ )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。このことは、スーパーキャパシタの電極材料の最適化の上で非常に重要な知見である。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。

また、カーボンナノ空間でのイオンの動的振る舞いは、イオンが細孔中で作るクーロン力による会合状態に大きく依存すると考えられるが、静電遮蔽効果のためにその会合状態もバルク状態とは大きく異なると考えられる。そこで、細孔にイオン液体が占める割合(細孔充填率)を変えて、細孔充填率がイオン液体の構造へ与える影響についても検討を行ったので、その結果を報告する。

## 2. 実験内容

種々のナノポーラスカーボン材料( $0.7 \text{ nm} < w < 3.4 \text{ nm}$ )の細孔中に、細孔充填率 $\phi$ が0.9となるよう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[1]、あいちSRの粉末X線散乱測定ライン(BL5S2)に持ち込み、波長 $0.079955 \text{ nm}$ でXRD測定を行った。また細孔径が $0.7 \text{ nm}$ であるカーバイドドライブドカーボン(CDC)に対して、導入したイオン液体の細孔充填率を変えたサンプル( $0.2 < \phi < 1.5$ )を調製しXRD測定を行った。

## 3. 結果および考察

図1に、種々のナノカーボン細孔中におけるEMI-TFSIによるX線散乱プロファイルと、バルクでの室温の液体(水色)そして低温の結晶(橙)のXRDプロファイルを示した。バルクの液体では $9 \text{ nm}^{-1}$ と $14 \text{ nm}^{-1}$ 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 $3.4 \text{ nm}$ 細孔中では、EMI-TFSIの散乱プロファイル(黒)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( $w < 2 \text{ nm}$ )になると散乱プロファイルに違いが現れ、細孔径が $1.5 \text{ nm}$ (紫)、 $1.3 \text{ nm}$ (緑)と小さくなるに従い $9 \text{ nm}^{-1}$ のピーク強度は小さくなり、逆に $14 \text{ nm}^{-1}$ のピーク強度は大きくなった。さらに $1 \text{ nm}$ 細孔中(青)では強度の大小が逆転し、 $0.7 \text{ nm}$ 細孔中(赤)では $9 \text{ nm}^{-1}$ 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。

図2に、0.7 nmの細孔を有するCDC細孔中におけるイオン液体によるX線散乱プロファイルの細孔充填率依存性を示す。 $s < 10 \text{ nm}^{-1}$ 以下の小角領域(b)はCDCの有するマイクロ細孔に由来する散乱である。充填率が1以下では、充填率が大きくなるに従い小角領域の強度は単調に減少した。このことはイオン液体の導入により、細孔の空隙と細孔壁による固体の密度差が小さくなっていることを意味しており、我々のサンプル調製法によりイオン液体が細孔中にうまく導入されていることを示している。このことは、細孔充填率が1よりも大きい $\phi=1.5$ のサンプルでの若干の強度の増加からもわかる。これは、細孔中に入り切らないバルクのイオン液体による散乱のための増加である。広角領域(a)でも $\phi=1.5$ のサンプルには、バルクのイオン液体による散乱に由来する $9 \text{ nm}^{-1}$ のピークが見られた。一方で、 $\phi < 1$ のサンプルでは $9 \text{ nm}^{-1}$ のピークは小さくショルダーとなり、特に充填率の小さな $\phi=0.2$ ではショルダーもはっきりしなくなった。これらのことは、充填率が小さな状態では、イオン液体が形成する構造はクーロン力による秩序構造がはっきりとしない特異な状態であることを示唆している。今後これらについて動径分布解析及びHRMC法によって、会合状態の細孔充填率依存性について詳細に検討する。

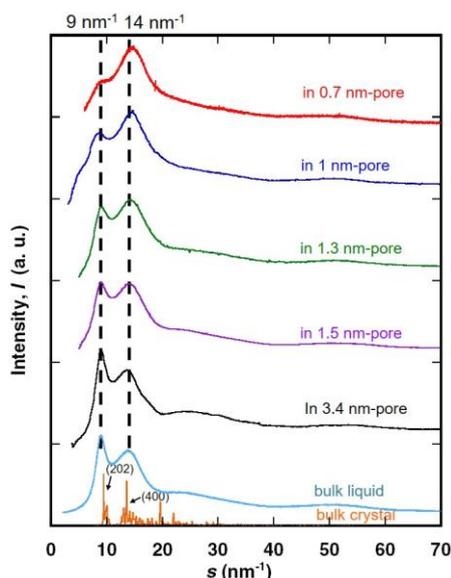


図1 種々のナノカーボン細孔中におけるEMI-TFSIのX線散乱プロファイル

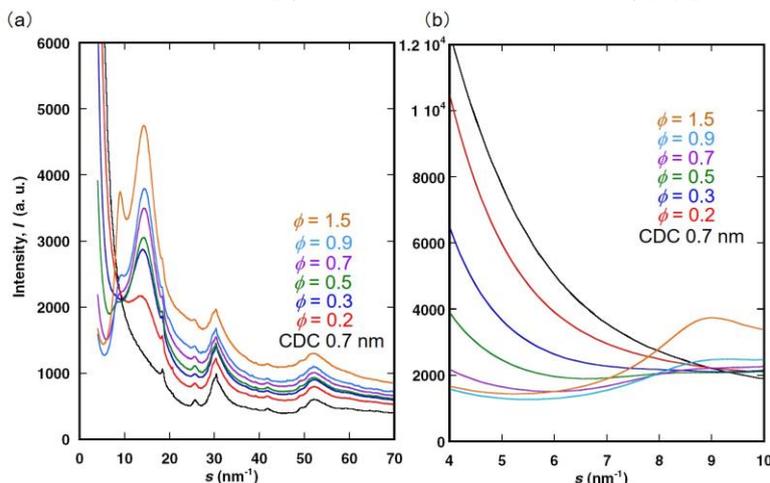


図2 0.7-nm CDC細孔中におけるEMI-TFSIのX線散乱プロファイルの細孔充填率依存性 (a) 広角領域、(b) 小角領域

#### 4. 参考文献

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