

# Accounts of Materials & Surface Research

## Visualization of macro- to microscopic properties for nano-confined fluids by *in-situ* X-ray scattering

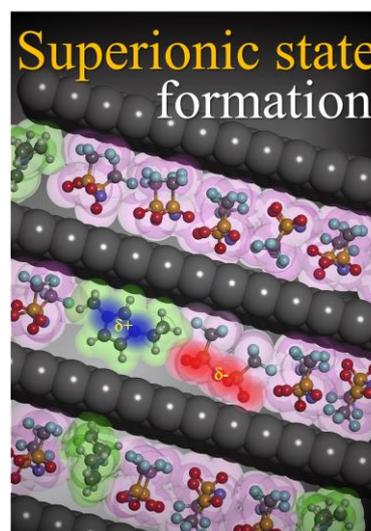
Ryusuke Futamura<sup>1\*</sup> Yasuhiro Sugiyama<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Science, Department of Chemistry, Shinshu University,  
3-1-1 Asahi Matsumoto, Nagano 390-8621, Japan

<sup>2</sup>Department of Science, Graduate School of Science and Technology, Shinshu University,  
3-1-1 Asahi Matsumoto, Nagano 390-8621, Japan  
ryu\_f@shinshu-u.ac.jp

The molecular assemblies confined in nanospaces of porous materials show very unique properties compared to those of bulk fluids, called nano-confinement effects. In this study, we investigated the microscopic and macroscopic properties of water and ionic liquids confined in carbon nanopores by *in-situ* X-ray scattering. Furthermore, we propose our methodology to clarify the uniqueness of the materials confined in the nanospaces with Hybrid reverse Monte Carlo simulation and Debye-Bueche analysis.

Water assemblies in hydrophobic nanospaces with bilayer size form ice-like hydrogen bond networks even at room temperature. Monolayer sized ionic liquids in the nanospaces surrounded by conductive carbon pore walls show partial breaking of the Coulombic ordering structure between ions, resulting in the formation of superionic state in which co-ions can be closer each other because of electrostatic screening effect.



**Keyword:** nanoporous materials, confinement effects, phase behaviors, superionic state, nanoelectrolyte

**Ryusuke Futamura** is an Assistant Professor at Shinshu University. He received his Ph.D. in Science from Shinshu University under the direction of Prof. Taku Iiyama in 2012. He has studied *in-situ* X-ray scattering technique and the analysis methods. He has joined Kaneko Katsumi research group for the research of nanoporous carbon materials as a post-Doc. researcher and a project Assistant Professor (2012-2017). He joined in Prof. Iiyama's group studying adsorption science at Shinshu University as an Assistant Professor (2017-). One of his recent interests is synthesis of a new kind of functional materials with ionic liquids.



**Yasuhiro Sugiyama** is a student at Shinshu University Graduate school, Graduate School of Medicine, Science and Technology (Doctor's Program), Department of Science and Technology, Materials Science and Engineering Division, Fundamental Molecular Science Unit (2023-). He is a student as SPRING Scholarship Awardee of SHINSHU University (2023-). His recent research focus is nano-water structure under high pressure.



# X線で見えるナノ空間中の分子集団のミクロからマクロ

二村竜祐<sup>1</sup> 杉山泰啓<sup>2</sup>

<sup>1</sup>信州大学理学部理学科化学コース <sup>2</sup>信州大学大学院総合医理工学専攻

## 1. はじめに

多孔性材料は顕著な吸着現象を示し、省エネルギーでクリーンな分子分離や、水素やメタンなどの燃料ガス分子の安定貯蔵を可能とする。このため、多孔性材料を用いた吸着技術は 21 世紀を支える科学技術といっても過言ではない。近年、吸着性能だけでなく、機能性の観点からも制御された新規多孔性材料の合成が多数報告され、従来型のガス貯蔵・分離への応用に加え、電気二重層キャパシタで見られるような外場の印加により能動的に目的の分子やイオンの吸脱着を制御する応用例も少なくない。これらの応用をはじめとして、Sustainable Development Goals (SDGs)の達成のためのキーマテリアルである多孔性材料の性能向上のためには、多孔性材料の有する細孔中における吸着現象をより詳細に描写することが必要となる。

多孔性材料が示す吸着能の評価は、一般に 77 K における窒素吸着等温線測定によって行われる<sup>[1]</sup>。IUPAC の定める I 型や IV 型の等温線形状は、固体がそれぞれマイクロ孔及びメソ孔を有していることを示しており、 $\alpha_s$  解析<sup>[2]</sup>や密度汎関数計算による細孔径分布解析<sup>[3]</sup>などを適用することでより詳細な細孔特性の評価が可能となる。

しかしながら、細孔特性が似た多孔性材料どうしても、細孔のつながり方や吸着媒の物理的・化学的特性の違いによって目的の応用面での性能に大きな差が生じる場合もある。そのような場合には、吸着等温線測定からだけでなく、分光学的手法等を用いた、目的の吸着質分子を吸着させた状態に対するその場(*in-situ*)測定からの詳細な検討が必要となる。しかし、多孔性材料の有するナノ空間は固体に囲まれた空間であり、ナノ空間中での分子の振る舞いを直接観察することは非常に難しい。

我々は、多孔性材料の有するナノ空間に閉じ込められた分子集団の構造について *in-situ* X

線散乱測定から検討を行ってきた<sup>[4-8]</sup>。X線は高い物質透過性を示し、波長がサブナノメートルであることから、散乱測定により固体に囲まれたナノ空間における分子集団の構造についての情報を得ることができる。本論文では、これまでに我々が行ってきた研究の中から、ナノ空間中での水の特異な相挙動と機能性液体として期待されるイオン液体の超イオン状態形成について報告するとともに、我々独自の X線散乱測定の解析手法についても紹介する。

## 2. 疎水性ナノ空間中での水の相挙動<sup>[4,5]</sup>

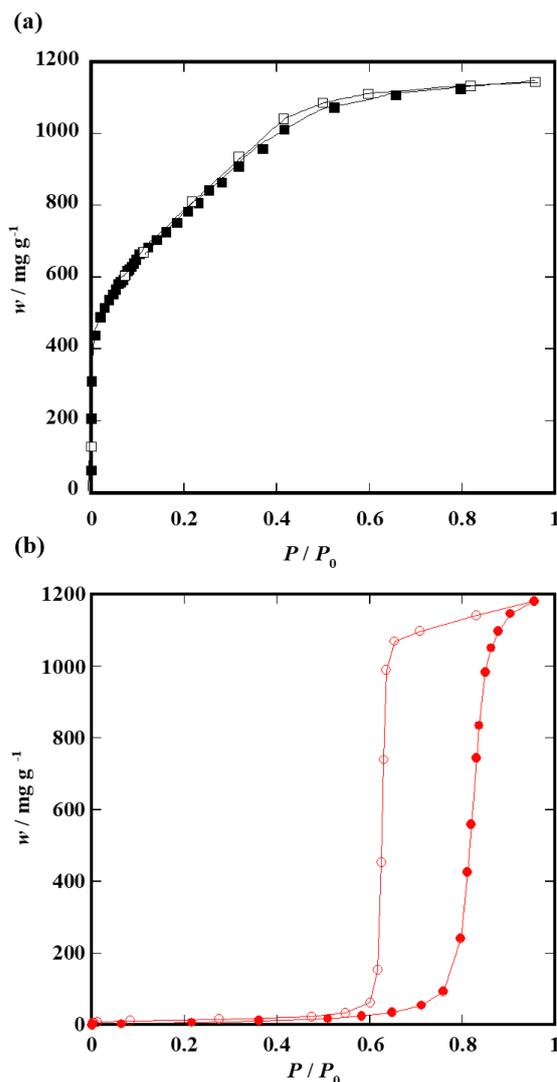
水は我々人類にとって最も身近な物質であるが、様々な特異性を有している物質でもある。水の特異性を表す一例として、密度の温度依存性が挙げられる。物質は通常、三態において固体、液体、気体の順に密度が小さくなる。しかし、水では液体の方が固体の氷よりも密度が 1 割程度高く、しかも 277 K で密度の極大値を示す。273 K から 277 K までの温度範囲では、温度が増加するほど体積が減少するという負の熱膨張を示し、この傾向は過冷却状態の水でより顕著である(図 3 の緑線)。こういった水の特異性はナノ空間中でも見られるのであろうか？

水に限らず、粒子径( $d$ )がマイクロメートル以下となった場合、物質の融点は界面の影響が無視できるバルク状態から外れることが知られている。この関係は Gibbs-Thomson の式<sup>[9]</sup>として知られる。Gibbs-Thomson の式は、小さな粒子が持つ曲率によって凝縮相の自由エネルギーがバルクと比べ変化するという関係から求められる。数十～数ナノメートル程度の大きさの空間中における水の相挙動は、細孔径が明確に制御できる規則性メソポーラスシリカ等を用いて、DSC 測定<sup>[10]</sup>や SANS 測定<sup>[11]</sup>から検討されてきた。これらの実験結果は、Gibbs-Thomson の式から予測されるように、氷の融点は細孔径が小さくなるほど 273 K から低下し、融点降下  $\Delta T$  は

$d$  に反比例することを示している。しかし、この関係式も細孔径が分子サイズと同程度 ( $< 2 \text{ nm}$ ) になると成り立たなくなる。これは Gibbs-Thomson の式に現れる、曲率半径や接触角といった巨視的な物理量が分子サイズと同程度の大きさの空間では明確に定義できなくなるためである。このようなナノ空間における分子集団の相挙動の解明には、ミクロスコピックな研究手法による検討が必要不可欠となる。そこで本研究では、活性炭の有するナノ空間に閉じ込められた水の相挙動について X 線散乱測定から検討を行った。活性炭は疎水的なナノ空間を有しているため、水蒸気吸着において活性炭-水分子間相互作用に比べ水分子-水分子間の相互作用が優勢である。そのため活性炭-水吸着系は、疎水性ナノ空間中での水の相挙動や水クラスター形成など基礎科学的に非常に興味もたれる系である。

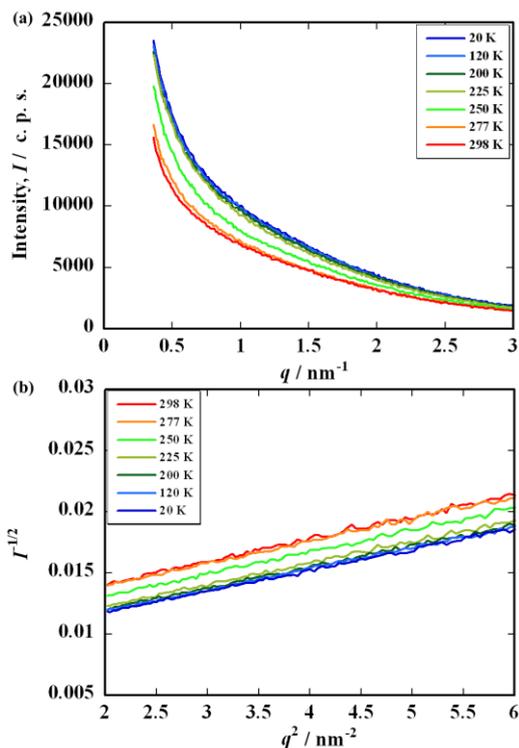
Fig. 1(a) は 77 K における活性炭 A25 の窒素吸着等温線の結果である。窒素吸着等温線は、IUPAC の定める I(b) 型となり、A25 は比較的大きな細孔径のマイクロ孔を有していることが分かる。比較プロットである  $\alpha_s$  解析により、A25 の平均細孔径は 1.3 nm と決定した<sup>[2]</sup>。Fig. 1 (b) は 298 K における A25 の水蒸気吸着等温線の結果である。A25 の水蒸気吸着等温線は窒素吸着等温線とは異なり、V 型の等温線形状となった。このことは、A25 の疎水的な表面のために低相対圧ではほとんど水蒸気が吸着せず、高相対圧において水クラスター形成により急激に吸着が進行することを示している。このように等温線測定からは、多孔性材料の細孔容量や比表面積だけでなく、吸着媒と吸着質の相互作用についての知見を得ることができる。

活性炭などの多孔性材料は固体細孔壁と空隙部分の高い密度差のために小角領域に強い X 線の散乱を生じる。水蒸気を飽和吸着させた活性炭は未吸着の活性炭と比べ、小角散乱強度が小さくなる<sup>[12]</sup>。これは、細孔が水分子で満たされることで、細孔内部と固体細孔壁間の密度差が減少するためである。このことは、水蒸気を飽和吸着させた活性炭が示す小角 X 線散乱プロファイルには、吸着した水分子集団の密度情報が含まれていることを意味している。A25 に



**Figure 1.** (a)  $\text{N}_2$  adsorption isotherm on A25 at 77 K. (b)  $\text{H}_2\text{O}$  adsorption isotherm on A25 at 298 K. Closed and open symbols denote the adsorption and desorption branches, respectively.

水蒸気を飽和吸着させた状態にした後 20 K まで降温し、298 K までの昇温過程における各温度で *in-situ* 小角 X 線散乱測定を行った (Fig. 2(a))。横軸は散乱パラメータ ( $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$ ) で示してある。小角散乱強度は温度の増加に伴い単調に減少していることが分かる。この温度範囲において水蒸気吸着量の変化はほとんど起こっていないため (つまり低温では脱着しないため)、温度による小角散乱強度の変化は、吸着した水分子集団の構造の変化に由来する。各温度における小角散乱プロファイルから吸着



**Figure 2.** (a) SAXS profiles of A25 adsorbing water at several temperatures. (b) DB plots of SAXS profiles of A25 adsorbing water at several temperatures.

した水分子集団の密度を決定するために、Debye-Bueche(DB)解析を適用した。MCM-41等の規則的な細孔の配列構造を持つ多孔性材料では、吸着に伴う小角散乱領域の Bragg ピークの強度変化を用いて細孔中の凝縮相の密度を決定することができる<sup>[11]</sup>。しかし、活性炭のような明確な細孔構造を持たない吸着媒に対しては、吸着した分子集団の平均密度を決定する有効な手法はなかった。

Ohba らは水蒸気を吸着した活性炭の小角 X線散乱プロファイルに対し Ornstein-Zernike 式を適用し、水蒸気吸着量の変化に伴う密度揺らぎの変化に対する知見を得た<sup>[13,14]</sup>。我々は、以下の式(1)で表される、共連続相を形成する系に対する散乱理論である DB 解析を活性炭-水吸着系に適用した。<sup>[4,5,15,16]</sup>

$$I(q) = 4\pi V \phi_s \phi_a (\rho_s - \rho_a)^2 \int_0^\infty r^2 \exp\left(-\frac{r}{\xi}\right) \frac{\sin(qr)}{qr} dr$$

$$= \frac{I_0}{(1 + \xi^2 q^2)^2} \quad (1)$$

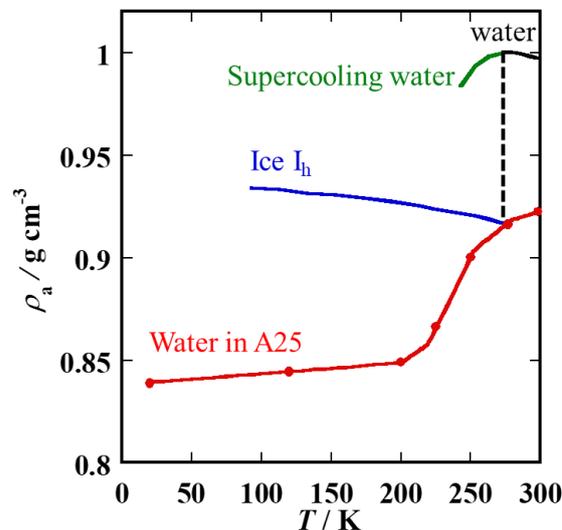
ここで、 $\phi$  は散乱体の体積分率、 $\rho$  は散乱体の密度、 $\xi$  は散乱体の大きさに関係する相関長であり、下付きの s と a はそれぞれ固相と吸着相を意味する。積分計算を行い、分子の定数をまとめて  $I_0$  とすると、 $I_0$  は  $q = 0$  での強度という小角散乱実験から決定できる定数となる。さらに DB 式は下記の(2)式ように変形でき、DB の仮定に合致した散乱体は横軸に  $q$  の 2 乗、縦軸に散乱強度  $I$  の  $-1/2$  を取った時に、傾きが  $\xi^2 I_0^{-0.5}$ 、切片が  $I_0^{-0.5}$  の直線となる(DB プロット)。

$$I^{-1/2} = I_0^{-1/2} + \frac{\xi^2}{I_0^{1/2}} q^2 \quad (2)$$

A25-水吸着系の小角散乱プロファイルに対して行った DB プロットの結果を Fig. 2(b)に示した。どの温度でもよい直線性が得られ、これらから各温度における  $I_0$  と  $\xi$  を決定した。我々は、この式をさらに式展開し、 $I_0$  と  $\xi$  から吸着相の密度を求める式(3)を得た。

$$\rho_a = \rho_s - \sqrt{\frac{I_0}{8\pi V \phi_s \phi_a \xi^2}} \quad (3)$$

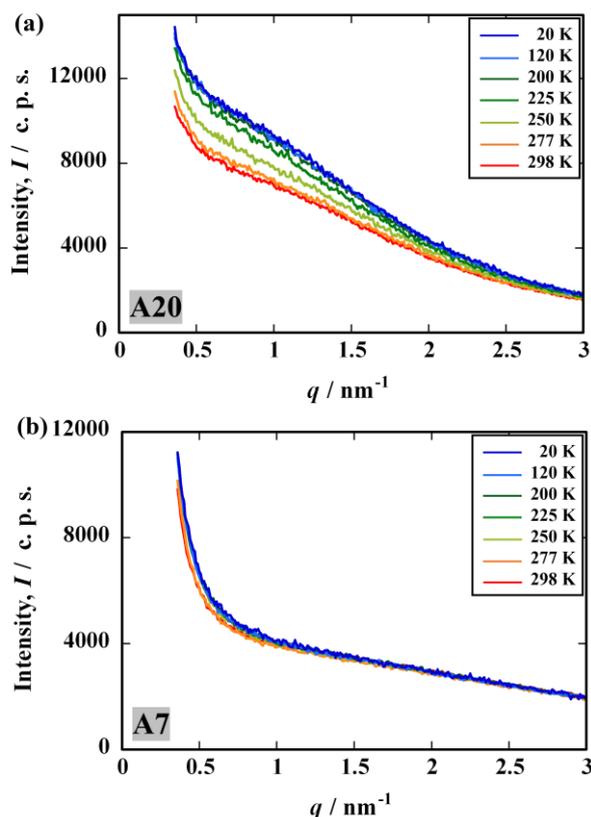
この式は、吸着した水の密度  $\rho_a$  が活性炭の密度  $\rho_s$  と実験により求めた  $I_0$  と  $\xi$  からなる項との差によって求められることを示しており、明確な細



**Figure 3.** Temperature dependence of density of water adsorbed on A25 (red). For comparison, those of bulk water (black), supercooling water (green) and ice  $I_h$  (blue) are also shown.<sup>[17]</sup>

孔構造を持たない吸着媒細孔中における凝縮相の密度決定法として非常に有効である。

Fig. 3 は DB 解析から得た、A25 細孔中に吸着した水の密度の温度依存性である(赤)。比較のためにバルクにおける水(黒)と氷(青)及び過冷却状態の水(緑)の密度の温度依存性も示してある。A25 細孔中の水は、バルクでの融点における密度変化のような 1 次相転移を示さず、極低温から室温という広い温度領域で温度の上昇に対して密度が連続的に増加するという負の熱膨張を示した。特に、200 K から 250 K までの温度領域における密度変化は大きく、低温での氷様の疎な水素結合ネットワークから室温近傍での密な構造へと温度に対し連続的に変化することが分かる。また非常に興味深いことに、室温における A25 細孔中の水の密度の値はバルクの水よりも小さく、氷の密度に近い値となった。ナノ空間中での水の相挙動に対する細孔径依存性について、さらに詳細に検討を行った。

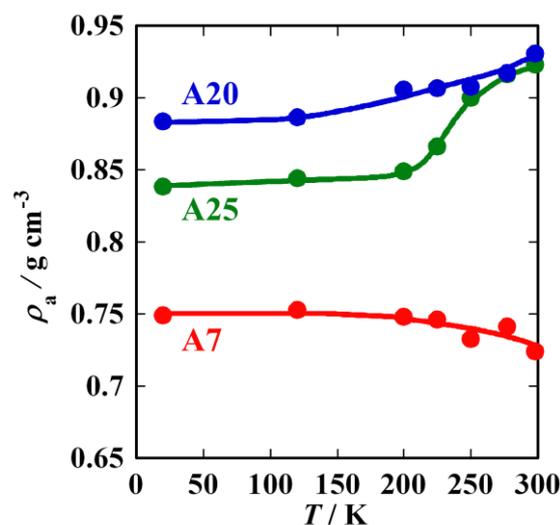


**Figure 4.** SAXS profiles of (a)A20 and (b)A7 adsorbing water at several temperatures.

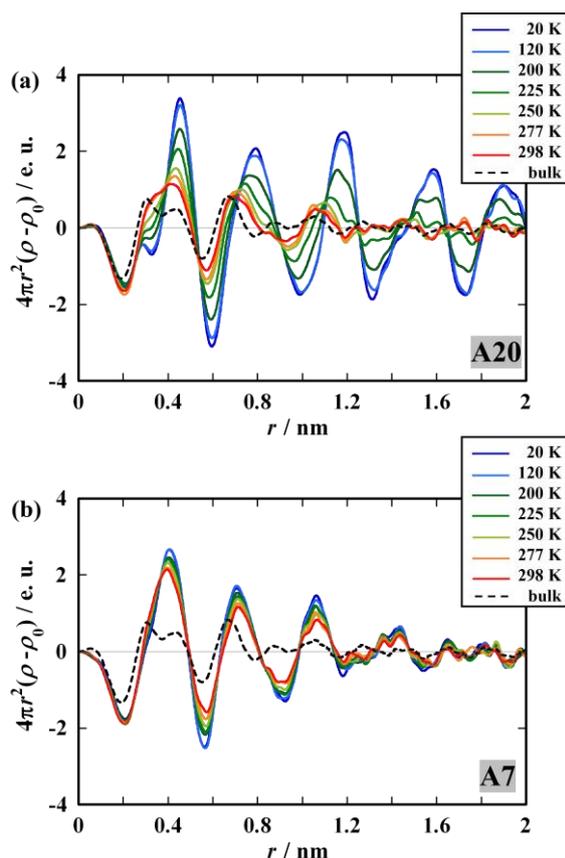
### 3. サブナノ空間中での水の特異な相挙動<sup>[5]</sup>

Fig. 4(a),(b)はそれぞれ水蒸気を飽和吸着した A20 及び A7 の小角 X 線散乱プロファイルの温度依存性である。A20 と A7 の平均細孔径はそれぞれ 1.1 nm 及び 0.7 nm である。A20 では、A25 と同様に温度の増加に対し、小角散乱強度が連続的に減少し、温度上昇により水の密度が増加していることが分かる。一方で、細孔径が 1 nm よりも小さな A7 細孔中では温度の変化に対し、小角散乱強度はほとんど変化せず、1 nm よりも大きな細孔径を有する活性炭細孔中における水と振る舞いが大きく異なった。

Fig. 5 は A20 及び A7 の小角散乱測定の結果に対し DB 解析を行い、決定した各細孔中における水の密度の温度依存性である。比較のために A25 の結果も示してある。A20 では、先に示した A25 の結果と同様に温度の増加に対し、水の密度の増加が見られたが、細孔径が A25 よりも小さな A20 細孔中では温度に対する密度の値の変化自体は小さくなった。一方で、A7 細孔中では、20 K から 298 K という温度において密度の上昇は見られず、むしろ温度の上昇に対して密度が減少する正の熱膨張を示した。また密度の絶対値自体も全温度領域においてバルクの水の値よりも大幅に小さく、疎な構造を形成していることが分かる。つまり、A7 細孔中では 20



**Figure 5.** Temperature dependence of density of water adsorbed on A25 (green), A20 (blue) and A7 (red).



**Figure 6.** Electron radial distribution functions (ERDFs) of water adsorbed on (a)A20 and (b)A7. ERDF of bulk water at 298 K (black break line) is also shown for comparison.

K から 298 K という広い温度領域において水素結合ネットワークが発達した氷様な状態として存在していることを示唆している。このことは、広角 X 線散乱プロファイルをフーリエ変換して得られる動径分布関数からも支持される。

Fig. 6(a),(b)はそれぞれ A20 及び A7 細孔中に飽和吸着した水の動径分布関数の温度依存性である。A20 細孔中の水は温度の低下に対し、連続的に水素結合ネットワークに由来する構造形成の振幅の増大が見られた。特に 200-250K の領域での構造変化は大きく、250 K 以下の温度では、1.6 nm や 1.9 nm といった比較的長距離まで水素結合ネットワークの形成を示すピークが見られた。一方で、A7 では室温でも比較的長距離(1.4 nm)まで水素結合ネットワークに由来するピークが見られ、温度の低下によってピーク強度は若干増大したが、プロファイル形状

自体は変化しなかった。小角散乱の結果から予測されるように、A7 細孔中の水は室温でも氷様の発達した水素結合ネットワークを形成していることが分かる。これらの結果は、Iiyama らによる活性炭細孔中の水分子間構造に対する X 線散乱測定からの先行研究の結果とよく一致している<sup>[18,19]</sup>。

A7 と A20 の細孔径は 0.3 nm 程度の差であるが、細孔中における水の相挙動には大きな違いが見られた。水を球形近似した時の分子直径がおおよそ 0.3 nm であることを考えると、A7 の細孔径は水分子 2 個分の大きさに対応する。そのため、A7 細孔中では吸着したほぼすべての水分子が細孔壁であるカーボン表面と接しており、疎水性相互作用のために室温においても水分子間の水素結合ネットワークが比較的長距離まで発達していると考えられる。一方で、A25 や A20 の細孔径はそれぞれ水分子 3-4 個分の大きさに対応し、カーボン表面に吸着した両側の表面第 1 層の間に水分子が存在する。この水分子は、バルクの水分子のように比較的自由に運動することができるため、温度の変化に対してドラスティックな構造変化が見られたと考えられる。

#### 4. 単分子層サイズのナノ空間でイオン液体が形成する超イオン状態<sup>[6]</sup>

電気二重層キャパシタは、静電的な相互作用による電極界面へのイオンの吸着によって電気エネルギーを蓄える蓄電デバイスである<sup>[20]</sup>。表面積の大きな多孔性カーบอนを電極として用いることで、従来の電解コンデンサーと比べ  $10^6$  倍という極めて大きな静電容量が達成でき、蓄電デバイスとして認識されるようになった。電気二重層キャパシタは、充放電過程において電気化学反応を伴わない。そのため、繰り返しの利用で性能の劣化がないことに加え、高速での充放電が可能であり、Li イオン電池と相補的な電気デバイスとして様々な用途での応用に利用されている。今後さらなる性能向上のためには、電気二重層キャパシタの充放電状態における、カーボン電極細孔中でのイオンの振る舞いの微視的な理解が必要不可欠となる。特に、電位窓

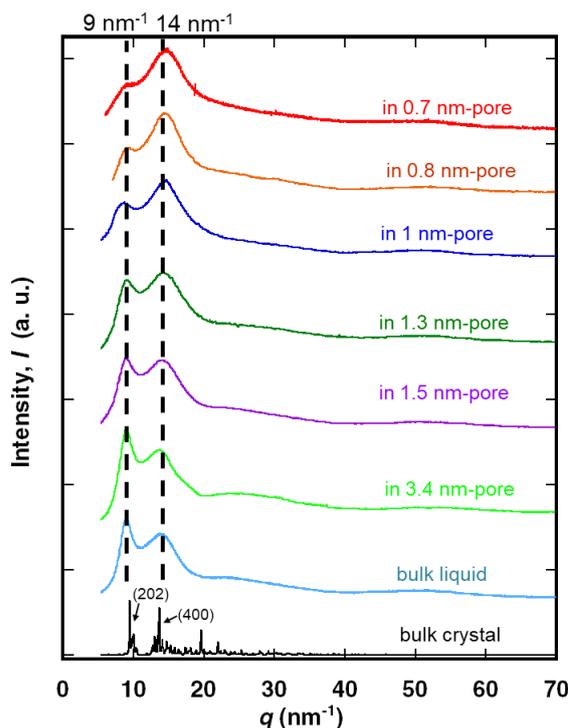
の広いイオン液体を電解質として用いることで飛躍的なエネルギー密度の上昇へとつながるため、ナノ空間中におけるイオン液体の研究の重要性は高い。

イオン液体は、水溶液等の電解質溶液とは異なり、水や有機分子などの溶媒が存在しなくとも液体として存在する室温熔融塩を指す。イオン液体の合成の初めての報告は、1880年代と比較的古くから知られた材料ではあったが、1990年代になってはじめて大気中でも安定に存在するイオン液体が合成され、基礎研究や応用研究が盛んになった<sup>[21]</sup>。イオン液体は、蒸発しない、イオン伝導性を示す、高い熱的・電氣的安定性を有するなど、水や有機溶媒のような分子性液体が示さない特有の性質のため、第三の溶媒として近年注目を集めている機能性液体材料である<sup>[22]</sup>。

イオン液体を電気二重層キャパシタの電解液として利用した場合の溶液系との明確な違いは、イオンの溶媒和形成の影響である。溶液系では、脱溶媒和を伴ったカーボンナノ細孔へのイオンの吸着が静電容量の増加に大きく寄与することが報告されている<sup>[23,24]</sup>。一方で、イオン液体では、溶媒分子が存在しないため常に裸のイオン同士がお互いに隣接している。そのため、電気二重層キャパシタの充放電メカニズムにおいて、密に隣接するイオン間の静電相互作用が重要な役割を果たしている。さらに、イオン液体はバルキーな分子イオンにより形成されるため、細孔径とイオンの大きさの関係も溶液系とは異なる。

本研究では、種々の細孔径を持つカーボン細孔中でのイオン液体の振る舞いについて X 線散乱測定及びハイブリッドリバースモンテカルロ(HRMC)シミュレーションから詳細に検討を行った。イオン液体には、電気化学的な安定性が高く様々な応用で利用される、1-エチル 3-メチルイミダゾリウム ビス(テトラフルオロメチルスルフォニル)イミド(EMI-TFSI)を用いた。

Fig. 7 に種々のカーボン細孔中(細孔径、 $w = 0.7 - 3.4$  nm)における EMI-TFSI の X 線散乱プロファイルを示す。上から順に細孔径の小さなカーボン細孔中における EMI-TFSI の X 線散乱プロファイルである。比較のために水色および



**Figure 7.** X-ray scattering profiles of EMI-TFSI confined in several carbon nanopores. The XRD profiles of bulk crystal and bulk liquid of EMI-TFSI are also shown for comparison.

び黒線にて、EMI-TFSI のバルクでの液体状態および低温でのイオン結晶の結果もそれぞれ示してある。バルクのイオン液体の X 線散乱プロファイルでは、 $q = 9 \text{ nm}^{-1}$  および  $14 \text{ nm}^{-1}$  に分子間構造に由来するピークがみられたが、それぞれ結晶構造の(202)および(400)面による回折線に対応している<sup>[25]</sup>。(202)および(400)はクーロン斥力の働く同種イオン間および引力の働く異種イオン間の最隣接構造が形成する結晶面であり、EMI-TFSI は液体のような長距離の秩序構造を有していない状態であっても、クーロン相互作用による中距離秩序性( $\sim 2$  nm)を有していることが分かる。

細孔径が  $3.4 \text{ nm}$  であるカーボン細孔中におけるイオン液体の X 線散乱プロファイルは、バルクのイオン液体と比べほとんど変化が見られなかった。一方で、細孔径が  $1.5 \text{ nm}$  よりも小さくなると、これらのピーク強度がバルクから大きく変化した。細孔径が小さくなるに従い  $9 \text{ nm}^{-1}$  の

ピーク強度は小さくなる一方で、 $14 \text{ nm}^{-1}$  のピーク強度は大きくなった。特に、 $1 \text{ nm}$  よりも小さな細孔中ではこれらの傾向が顕著であり、バルクとは大きく異なる隣接分子間構造を形成していることを示している。HRMC シミュレーションにより、液体構造についてさらに詳細に検討を行った。

アモルファスや液体の構造解析には、X線構造因子をフーリエ変換して得られる電子動径分布関数が一般的に用いられる<sup>[26]</sup>。しかし動径分布関数は1次元の構造情報であり、溶液のような多成分混合系では、配位圏における組成決定等の点で解析に困難が伴う。これらの問題点を解決する1つの方法として、リバースモンテカルロ(RMC)シミュレーションがある<sup>[27,28]</sup>。RMC法により、X線散乱プロファイルを再現する3次元の分子間構造を求めることができる。さらに本研究では、分子間ポテンシャルを用いてアンサンブルの平衡状態を求めるMCシミュレーションとのハイブリッド計算を行うことで、実験から得られた構造情報を再現しかつエネルギー的にも最適化された3次元構造を決定できるHRMC法を適用した。

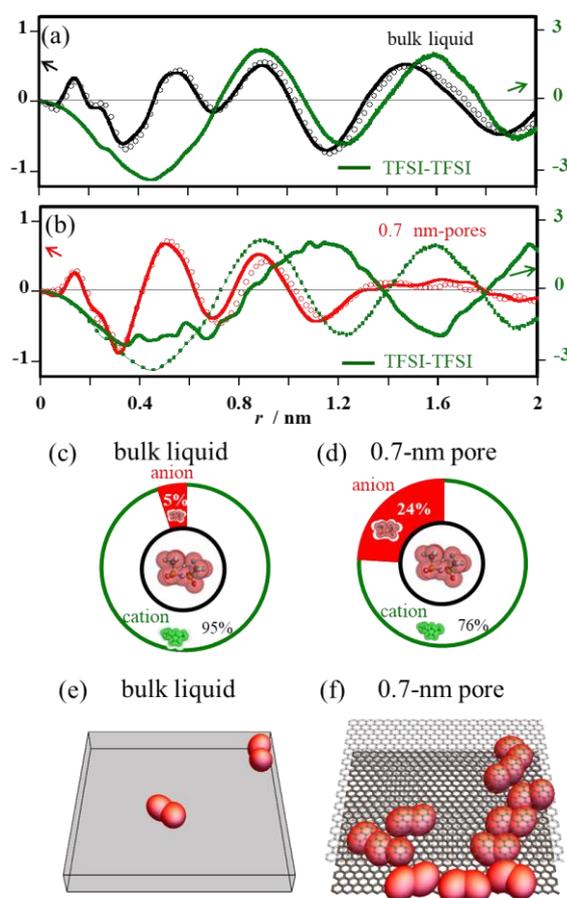
HRMC法では、シミュレーションにより得られる構造因子  $i_{\text{sim}}(q)$  と実験値  $i_{\text{exp}}(q)$  との残差二乗和  $\chi^2$  を用いて、MC法で用いられる試行の採択率  $P_{\text{acc}}$  を以下の式のように変更する。

$$P_{\text{acc}} = \min \left[ 1, \exp \left( -\frac{\chi_{\text{new}}^2 - \chi_{\text{old}}^2}{w_x} \right) \times \exp \left( \frac{E_{\text{new}} - E_{\text{old}}}{k_B T} \right) \right]$$

ここで  $E$  はシミュレーションで得られる系の内部エネルギー、 $k_B$  はボルツマン定数そして  $T$  はシミュレーションセルの温度(298.15 K)である。内部エネルギーの計算では、細孔壁-吸着分子間には Steele の 10-4-3 ポテンシャル<sup>[29]</sup>を、そして吸着分子間にはレナード・ジョーンズポテンシャルおよびクーロンポテンシャルを加味した。クーロンポテンシャルの遠距離項の計算は、Ewaldの方法により行った<sup>[30]</sup>。バルクのシミュレーションには  $x$ 、 $y$ 、 $z$  軸方向に周期境界条件を有する立方体セル( $6 \times 6 \times 6 \text{ nm}^3$ )を、カーボン細孔中のシミュレーションには  $x$ 、 $y$  軸方向にのみ周期境界

条件を課した細孔径  $w$  のスリット型細孔モデル( $6 \times 6 \times w \text{ nm}^3$ )を用いた。

Fig. 8にHRMCシミュレーションより得た(a)バルク及び(b)0.7 nm細孔中におけるEMI-TFSIの電子動径分布関数を黒及び赤線でそれぞれ示した。シミュレーション結果は実験値(白丸)と良い一致を示しており、HRMCシミュレーションにより実験結果をよく再現した構造が得られたと言える。細孔中とバルクのEMI-TFSIの構造の大きな違いは、細孔中では1.5 nmのピークが見られないこと及び0.55 nmのピーク強度の増加が見られる

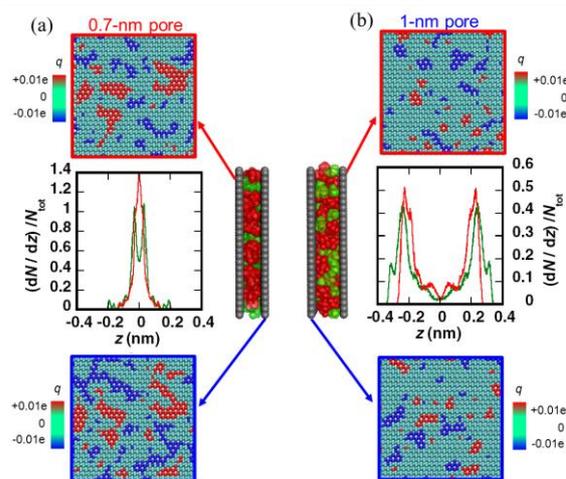


**Figure 8.** Experimental and simulated ERDFs of EMI-TFSI in (a)bulk and (b)0.7-nm pore. The population of the first coordination shells around an anion in (c)bulk and (d)0.7-nm pore, obtained from HRMC simulations. Snapshots of the pair-wise structure of anions in (e)bulk and (f)0.7-nm pore, obtained from HRMC simulations.

ことである。1.5 nm のピークが見られないことは、細孔中では空間的な制限のためにイオン液体に特徴的なクーロン力による中距離秩序構造を形成できないことを意味している。さらに 0.55 nm のピーク強度の増加は、イオン間の第一隣接構造がバルクとは大きく異なっていることを意味している。いずれの変化も、ナノ空間中におけるイオン液体のクーロン力による秩序構造の様相がバルクとは大きく異なっていることを示している。

HRMC シミュレーションを行うことで成分ごとの動径分布関数を算出することができる。Fig. 8(a), (b)の緑の実線は第一隣接距離で最も変化が見られたアニオン-アニオン間の動径分布関数である。バルクの EMI-TFSI では、0.55 nm 近傍におけるアニオン間の動径分布関数は負の値を示す谷となった。このことはイオン間のクーロン相互作用のために、アニオンの第一配位圏には主にカチオンが存在していることを示している (Fig. 8(c) アニオンの第一配位圏に存在するアニオンの割合:  $W_{a-a} = 5\%$ )。0.7 nm 細孔中ではアニオン間の動径分布関数における 0.55 nm の強度がバルクと比べて増加した。Fig. 8 (b)では比較のため緑の点線でバルクの結果を重ねて示してある。このことは 0.7 nm 細孔中ではアニオンの第一配位圏にアニオンがかなりの割合で存在していることを示しており、その割合はバルクのおよそ 5 倍となった(Fig. 8 (d)、 $W_{a-a} = 24\%$ )。この 0.7 nm 細孔中での特異性はシミュレーションのスナップショットからよくわかる。0.55 nm の近距離に存在するアニオン-アニオンペアのみを取り出したスナップショットより (Fig. 8(e, f)) 0.7 nm 細孔中(Fig. 8(f))では、バルク(Fig. 8(e))と比べアニオンペアの数が明らかに増加している。その他の細孔径を持つカーボン細孔中における EMI-TFSI の構造に対しても同様の解析を行い、1 分子層サイズ(< 1 nm)という小さな細孔径を持つ細孔中でのみ、近距離における同種イオンの隣接が顕著になることを明らかにした。

0.7 nm 細孔中でみられた同種イオンの近接



**Figure 9.** Image charge distributions on carbon pore walls of (a)0.7 and (b)1-nm size slit shaped pores adsorbing EMI-TFSI.

構造は、導電性のあるカーボン細孔壁による静電遮蔽効果に由来すると考えられる。近年、Kondrat と Kornyshev は、理論計算により導電性のある固体に囲まれたイオン液体において、固体表面に生じるイメージ電荷のためにイオン間のクーロン相互作用がお互いの距離に対し指数関数的に急減し、同種イオンの近接が顕著となることを報告した<sup>[31,32]</sup>。彼らはこの同種イオンの近接構造を『超イオン状態』と名付けている。彼らの理論計算の結果は、我々の実験結果と非常によく合致している。そこで、導電性のあるカーボン細孔壁が超イオン状態に与える影響について知見を得るために、HRMC シミュレーションから求めたイオン液体構造を用い、イオン液体の吸着によってカーボン細孔壁に生じるイメージ電荷分布を求めた (Fig. 9)。この計算では、共同著者の M. Salanne の協力を得て EMI-TFSI の平衡構造に対し内部エネルギーを最小化するカーボン細孔壁上の電荷分布を求めた<sup>[33]</sup>。

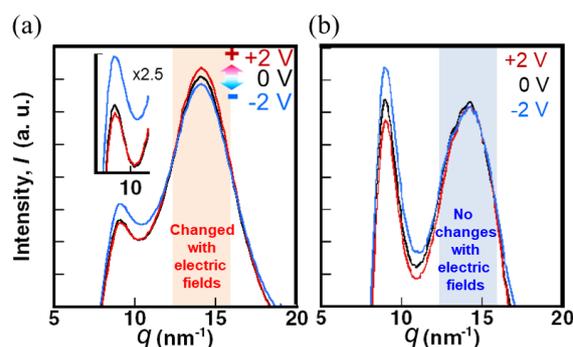
0.7 nm 細孔中で EMI-TFSI は細孔中心付近に単分子層を形成した一方で(Fig. 9(a))、1 nm 細孔中では細孔壁近傍に 2 分子層を形成した (Fig. 9(b))。0.7 nm の細孔において、細孔壁の炭素原子上に生じる電荷の絶対値が 1 nm のものと比べ大きくなった(絶対値の平均が 0.7

nm の細孔で 0.0078e、1 nm の細孔で 0.0062e)。また 0.7 nm の細孔において、大きく帯電した炭素原子 (赤もしくは青) が広がったドメインを形成した。さらに 0.7 nm の細孔では、両側の細孔壁に生じるドメインの位置に相関がみられたが、1 nm の細孔ではこの相関が見られなかった。これらのイメージ電荷の分布によるイオン液体構造の安定化エネルギーは 0.7 nm と 1 nm 細孔中でそれぞれ  $-22 \text{ kJ mol}^{-1}$  及び  $-7 \text{ kJ mol}^{-1}$  であり、0.7 nm 細孔中では第一隣接距離 (0.55 nm) に存在する同種イオン間のクーロン反発相互作用 ( $+11 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) より十分に大きい。

これらより、単分子層サイズである 0.7 nm 細孔中において、両側のカーボン細孔壁の相関のあるイメージ電荷によって、同種イオン間のクーロン相互作用が遮蔽され、近距離においても同種イオンが密に存在する特異な構造を形成することを明らかにした。

## 5. 電場印加による超イオン状態の変化に対するオペランド X 線散乱測定<sup>[6]</sup>

単分子層サイズのカーボン細孔中でイオン液体が形成する超イオン状態が、電気二重層キャパシタの特性に与える影響について検討するため、電場印加状態の X 線散乱測定が可能なマイクロセルを作成し、オペランド測定を行った。Fig.10(a)は、多孔性カーボン電極中(細孔径 0.8 nm)における EMI-TFSI の X 線散乱プロファイルの電圧依存性である。 $q = 14 \text{ nm}^{-1}$  のピークはアニオン同士の近接構造(つまり、超イオン状態形成)に由来する。オペランドセルに 2 V の電圧を印加した状態において、カーボン電極が正の電位するとき(図 10 の +2 V)、 $q = 14 \text{ nm}^{-1}$  のピーク強度は増大し、逆に負の電位するとき(図 10 の -2 V)ピーク強度は減少した。HRMC シミュレーションより、単分子層サイズのナノ空間では、細孔壁が正に帯電した時、ナノ空間中においてアニオンの数が増加するだけでなく、細孔壁からの静電遮蔽によってアニオンペアの形成がより顕著になることが示された<sup>[6]</sup>。一方で、1 nm の細孔径(二分子層サイズ)を持つカーボ



**Figure 10.** Operant X-ray scattering profiles of Electric Double Layer Capacitors under charged (+2 V and -2 V) and discharged (0 V) conditions with (a)0.7 and (b)1-nm sized pore of carbon electrodes. EMI-TFSI was used as the electrolyte.

ン電極では(図 10(b))、電圧の印加による  $q = 14 \text{ nm}^{-1}$  のピーク強度の増減は見られなかった。このことは二分子層サイズよりも大きな空間では、細孔壁からの静電遮蔽効果が十分でなく、細孔壁が正に帯電しても細孔中におけるアニオンの数が増加するだけでアニオンペアは形成されないことを示している。

これらのことは、Largeot らの報告<sup>[34]</sup>で示された、1 nm よりも小さな細孔を持つカーボン電極で見られる静電容量の異常増加とよく対応している。つまり、単分子層サイズのナノ空間( $< 1 \text{ nm}$ )でのみ、細孔壁からの有効な静電遮蔽効果が得られイオン間のクーロン相互作用が弱められるため、同種イオンの稠密化が起こる。そのため、電気二重層キャパシタのエネルギー密度の観点から最適な電極材料は、1 nm 以下の細孔径を有する多孔性カーボン材料であると結論付けられる。

## 6. まとめと今後の展望

本論文では、多孔性カーボン細孔中に閉じ込められた分子集団の特異性について、X 線散乱測定法と我々独自の解析法により、詳細に検討した例について報告した。これまでナノ空間中での分子集団の振る舞いの研究は、分子シミュレーションからの検討が主流で

あった。我々の研究手法では、実験的手法によって分子集団の振る舞いをビジュアルイズできることが強みである。特に、今回報告したナノ空間での水及びイオン液体の特異性は、基礎科学的な観点のみならず、生体膜中の水チャンネルや電気二重層キャパシタの充放電メカニズムの理解につながり、広範な科学・工学分野から興味をもたれる話題である。今後の我々の研究の展望にも期待されたい。

## 7. 謝辞

本解説における研究成果は、金子克美特別特任教授、飯山拓教授、P. Simon 教授、M. Salanne 教授、M. J. Biggs 教授、そして Y. Gogotsi 教授との共同研究に基づく結果であり、文部科学省科学研究費補助金若手研究(B)(No. 26870240) 及び若手研究(A)(No.17H04953)、及びタカギ研究助成金の支援を受けて行われました。またシンクロトロン X 線散乱実験は、公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI) の認可のもと SPring-8 の BL02B2 ビームラインにて(課題番号 No. 2012B1438, No. 2013B1243, No.2014A1167, No. 2014B1196)、また科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの BL5S2 ビームラインにて(実験番号:No. 2016D400, No. 201606124)行われました。これらに対して、ここに感謝の意を表します。

## 参考文献

- [1] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **2015**, 87 1051–1069.
- [2] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara, *Carbon*, **1992**, 30, 1075.
- [3] A. Neimark, Y. Lin, P. Ravikovitch, M. Thommes, *Carbon*, **2009**, 47, 1617-1628.
- [4] R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2012**, 14, 981-986.
- [5] Y. Sugiyama, R. Futamura, T. Iiyama, *Chem. Lett.*, **2022**, 51, 760-764.
- [6] R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, M. J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon, K. Kaneko, *Nature Mater.*, **2017** 16,1225.
- [7] R. Futamura, S. Ozeki, T. Iiyama, *Carbon*, **2015**, 85, 8-15.
- [8] R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Chem. Lett.*, **2012**, 41 159-161.
- [9] J. Beau, W. Webber, *Prog. Nucl. Mag. Reson. Spectrosc.*, **2010**, 56, 78-93.
- [10] S. Kittaka, K. Sou, T. Yamaguchi and K. Tozaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2009**, 11, 8538-8543.
- [11] D. Liu, Y. Zhang, Y. Liu, J. Wu, C.-C. Chen, C.-Y. Mou, S.-H. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 4309.
- [12] T. Iiyama, Y. Kobayashi, K. Kaneko and S. Ozeki, *Colloids Surf., A*, **2004**, 241, 207.
- [13] T. Ohba, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.*, **2005**, 5, 227-230.
- [14] T. Ohba, K. Kaneko, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 6207-6214.
- [15] P. Debye and A. M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, **1949**, 20, 518.
- [16] P. Debye, H. R. Anderson Jr., H. Brumberger, *J. Appl. Phys.*, **1957**, 28,679.
- [17] CRC Handbook of Chemistry and Physics, ed. D. R. Lide, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2006**.
- [18] T. Iiyama, K. Nishikawa, T. Otowa, K. Kaneko, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 10075.
- [19] T. Iiyama K. Nishikawa, T. Suzuki, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 274, 152-158.
- [20] P. Simon, Y. Gogotsi, *Nature Mater.*, **2008**, 7, 845-854.
- [21] M. Freemantle, *An Introduction to Ionic Liquid.*, RSC Publishing, Cambridge **2010**.
- [22] R. Futamura, Y. Takasaki, H. Otsuka, S. Ozeki, K. Kaneko, T. Iiyama, *J. Mol. Liq.*, **2020**, 311,113321.
- [23] T. Ohkubo, T. Konishi, Y. Hattori, H. Kanoh, T. Fujikawa and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*,

- 2002, 124, 11860.
- [24] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, L. Taberna, *Science*, **2006**, 313, 1760-1763.
- [25] R. Choudhury, N. Winterton, A. Steiner, A. I. Cooper, K. A. Johnson, *Cryst. Eng. Comm.*, **2006**, 8, 742.
- [26] 日本化学会編, 実験化学講座 11 物質の構造 III 回折 (丸善株式会社,) **2003**.
- [27] T. C. Petersen, I. Yarovsky, I. K. Snook, , D. G. McCulloch, G. Opletal, *Carbon*, **2003**, 41, 2403-2411.
- [28] S. K. Jain, R. J.-M. Pellenq, J. P. Pikunic, K. E. Gubbins, *Langmuir* **2006**, 22, 9942-9948.
- [29] W. A. Steele, *Surf. Sci.*, **1973**, 36, 317.
- [30] M. P. Allen, D. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Clarendon Press, Oxford) **1987**.
- [31] S. Kondrat, A. A. Kornyshev, *J. Phys. Condens. Matter*, **2011**, 23, 022201.
- [32] S. Kondrat, , P. Wu, R. Qiao, A. A. Kornyshev, *Nature Mater.*, **2014**, 13, 387-393.
- [33] C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden, P. L. Taberna, P. Simon, Y. Gogotsi, M. Salanne, *Nature Mater.*, **2012**, 11, 306-310.
- [34] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P. L. Taberna, Y. Gogotsi and P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 2730.