



イオン液体研究会 サーキュラー No.7

CONTENTS

P1 TOPICS

イオン液体科学で拓く次世代高性能CB-RAMの開発
鳥取大学 原田 晃典, 木下 健太郎, 野上 敏材, 伊藤 敏幸

P8 開催報告

平成 28 年度イオン液体研究会 大阪大学大学院工学研究科 桑畑 進

P10 会議参加報告

7th Australian Symposium on Ionic Liquids
東京理科大学大学院工学研究科機械工学専攻 渡部 誠也
26th EUCHEM Conference on molten salts and ionic liquids
同志社大学大学院応用化学専攻 岡副 眞也

P13 留学体験記

ニューサウスウェールズ大学、オーストラリア
金沢大学大学院自然科学研究科 鈴木 菜

P18 研究室紹介

横浜国立大学 渡邊・獨古研究室

P24 事務局からの連絡

イオン液体研究会主催会議案内
・第7回イオン液体討論会

イオン液体科学で拓く次世代高性能 CB-RAM の開発

^a鳥取大学大学院工学研究科, ^b鳥取大学工学部附属 GSC 研究センター

^a原田晃典, ^a木下健太郎, ^{a,b}野上敏材, ^{a,b}伊藤敏幸

1. 諸言

メモリとは広義で情報を記録するデバイスであり、一般的に使用されているメモリとして SRAM、DRAM、NAND 型フラッシュメモリ等が挙げられ、その市場規模は極めて大きい(図 1)。高性能メモリの市場を支配することは情報産業を支配することにつながると言えよう。

近年の高度情報化にともない、メモリの急速な高容量化、高速化が進められてきた。しかしながら、これらの既存メモリでは、性能向上に限界が見えてきており、新たな機構で動作する次世代メモリの開発が求められている。

CB-RAM は抵抗変化型メモリ(ReRAM)の一種であり、次世代メモリとして最近大きな注目を浴びている。¹⁻⁴ CB-RAM は図 2 に示したような金属酸化物(HfO₂ 等)を活性電極(Cu 等)と不活性電極(Pt 等)で挟んだ単純な構造を持つ。活性電極上に正と負の電圧を印加することで、低抵抗と高抵抗の 2 つの状態へそれぞれスイッチし、低抵抗と高抵抗をそれぞれ“1”と“0”に割り当てることでメモリとして機能する。CB-RAM はそのシンプルな構造故に、セルの微細化による高集積への適用性が高く、さらに、高速応答、高抵抗比などメモリとして優れた性質を兼ね備えている。しかし、動作電圧の低減、スイッチング動作の安定化など実用化に向けて課題が残されていた。

筆者らは Cu/HfO₂/Pt 型 CB-RAM にイオン液体を供給すると、その機能向上が図れることを世界で最初に見出した。本稿では、筆者らの研究を通して、イオン液体による次世代 CB-RAM 機能向上効果を紹介する。

【市場規模】

2014年 DRAM

2014年 NAND Flashメモリ

市場規模 410億ドル(約 5兆円)

市場規模 280億ドル(約 3兆円)

Ref.) EE Times Japan 2014年7月15日記事, EE Times Japan 2015年10月9日記事

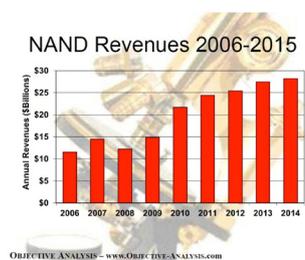


図 1. メモリの市場規模

<http://eetimes.jp/ee/articles/1510/09/news034.html>

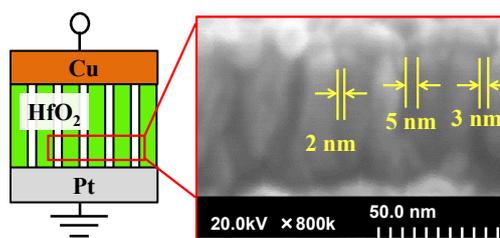


図 2. Cu/HfO₂/Pt 型 CB-RAM の素子構造¹¹

Topics

CB-RAM の動作原理については、完全に解明されたわけではないが、徐々に明らかになってきた。^{1,5-8} 活性電極(Cu)に正の電圧を印加すると、活性電極より HfO_2 へ銅イオンが溶出する。図 2 の断面 SEM 画像⁹に示したように、 HfO_2 はナノ細孔を有する。銅イオンが HfO_2 ナノ細孔内を移動し、不活性電極表面上に順次還元析出することにより、導電性フィラメントが形成され、フィラメントが両極を結んだ途端に高抵抗状態から低抵抗状態に一挙に変化する(1:Forming)。

次いで、活性電極に負の電圧を印加すると、今度はフィラメントが断裂し、再び高抵抗化する(2:Reset)。その後、正の電圧を印加する事によってフィラメントが再生し、再び低抵抗となるプロセス(3:Set)を繰り返す(図 3)。当初は金属イオンが HfO_2 細孔内でどのように移動しフィラメントが形成されるか不明であったが、近年、細孔中に毛細管凝縮されている微量の水(H_2O)が金属移動生じさせる可能性について報告がなされた。^{8,10} 実際には、金属酸化物層間に H_2O を供給することによって動作電圧が低減することことも確認されたが、⁹ 水は揮発しやすく電気化学的に不安定であるため、メモリ動作のための電圧印加中に HfO_2 素子が破壊されるという深刻な問題点が明らかになった。¹¹ そこで筆者らは、難揮発性であり電気化学的に安定なイオン液体に着目し、イオン液体の供給による Cu/ HfO_2 /Pt のメモリ性能の向上を検討することにした。なお、本稿では、Formingに必要な電圧を V_{form} 、Setに必要な電圧を V_{set} 、Resetに必要な電圧を V_{reset} と以下略記する。

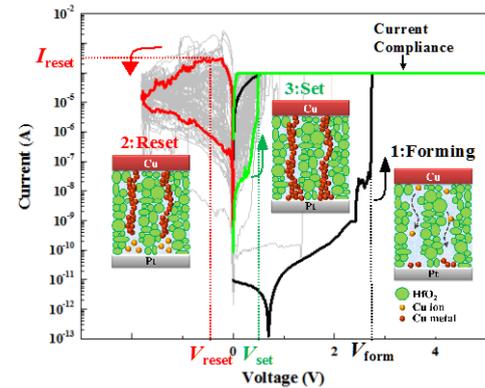


図 3. CB-RAM の推定動作メカニズム¹¹

2. 測定方法

評価は Cu-probe/ HfO_2 (膜厚 12 nm)/Pt で構成される素子で行った。¹¹ 少量のイオン液体(もしくは水)を Pt 電極上にスパッタ製膜された HfO_2 膜表面に滴下し、同滴下箇所にて Cu-probe を HfO_2 表面に接触させた状態で電気特性を評価した(図 4)。なお、電気特性評価は Pt 電極を接地し、Cu-probe にバイアス電圧を印可することで行われた。

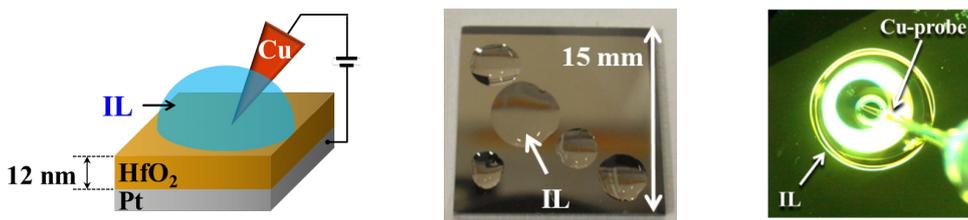


図 4. 素子構造及び測定方法

Topics

3. イオン液体供給による CB-RAM 動作電圧の低減^{11,12}

まず、イオン液体供給の CB-RAM 動作電圧に対する影響について検討を行った。イオン液体は 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([bmim][Tf₂N])を用い、比較対象として ultrapure water (H₂O)供給、溶媒未供給条件(Blank)についても測定を行った。その結果を表 1 に示す。H₂O 供給には及ばないものの、イオン液体を供給する事により未供給条件に対して V_{form} は 26%、V_{set} は 22%、V_{reset} は 17%低減した。¹¹ 特に、メモリとして使用する為には膨大な回数の Set、Reset を繰り返す必要があるので、V_{set} と V_{reset} を低減できた効果は大きい。この効果は細孔内に浸透したイオン液体が活性電極を構成する銅原子のイオン化溶出、及び/或いは溶出した銅イオンの移動を促進し、フィラメントの形成が促されたことによると考えられる。

表 1 イオン液体、水供給時および無供給時の動作電圧平均値

	Blank	H ₂ O	IL
Additive	none	ultrapure water	[bmim][Tf ₂ N]
V _{form} (average)	4.30 V	0.75 V	3.15 V
V _{set} (average)	0.83 V	0.65 V	0.65 V
V _{reset} (average)	0.60 V	0.34 V	0.50 V

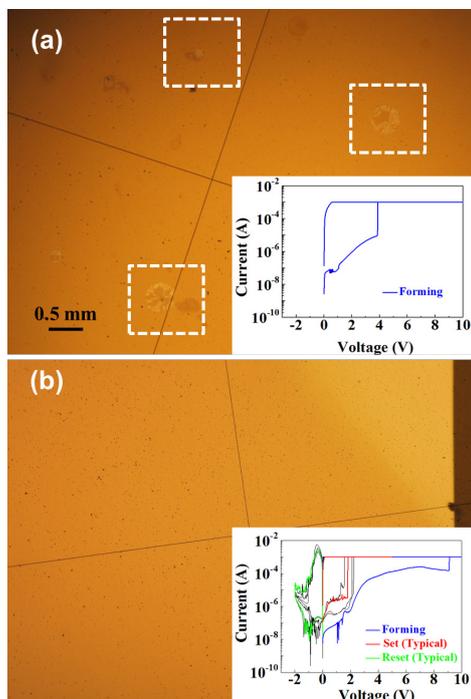


図 5. forming 動作後の HfO₂ 膜表面写真. (a) 水供給時、(b)イオン液体供給時¹¹

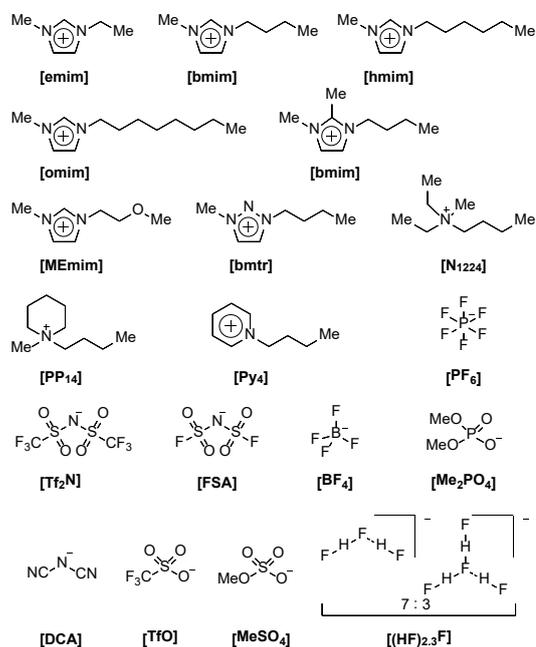


図 6.イオン液体構造

Topics

動作電圧低減の観点からは、水はイオン液体よりも優れた効果を示すが、図 5(a)の光学顕微鏡像に示す通り、水供給では、電圧印可の影響により HfO_2 膜が破壊されることがわかる。挿入図に同像を取得する直前に実行された Forming 過程の電流-電圧特性を示す。4 V で Forming が確認されることから、本素子には 4 V の電圧が印可されたことが分かる。¹¹一方、図 5(b)に示すように、イオン液体供給では 9V という高い電圧で Forming した場合においても (図 5(b)挿入図)、 HfO_2 膜の破壊は観測されなかった。¹¹

4. Cu/ HfO_2 /Pt 型 CB-RAM 供給用の最適イオン液体の探索¹²

続いて、イオン液体の最適化を検討した。カチオン構造の影響を検討する為に、[emim], [bmim], [hmim], [omim], [bdmim], [MEMim], [bmtr], [N₁₂₂₄], [PP₁₄], [Py₄]の[Tf₂N]塩を、アニオン構造を検討する為に、[Tf₂N], [FSA], [BF₄], [PF₆], [Me₂PO₄], [DCA], [TfO], [MeSO₄], [(HF)_{2.3}F]の[bmim]塩([(HF)_{2.3}F]のみ [emim])の計 18 種類のイオン液体を用いて検討を行った (図 6)。その結果、[emim][(HF)_{2.3}F]が最も動作電圧を低減する事がわかった (図 6, #18)。しかし、[emim][(HF)_{2.3}F]は他のイオン液体に比べて電位窓が狭く、測定中に分解して水と同様に HfO_2 膜の破壊が生じた。今回検討したイオン液体の中では、イミダゾリウム系カチオンと[Tf₂N], [FSA]アニオンの組み合わせが膜破壊を生じることなく Cu/ Hf_2O /Pt セルの動作電圧を低下させる、良好な供給溶媒であることがわかった。¹²

この要因を解析する為に、イオン液体の物性値と V_{set} の相関について検討を行った。測定ウエハ依存の誤差を小さくするため ΔV_{set} (=各 V_{set} の値 - 各ウエハにおける[bmim][Tf₂N]の V_{set} 平均値)を用いて比較したところ、イオン液体のイオン伝導度が高いほど ΔV_{set} が低減できる傾向が得られた (図 7)。¹² イオン伝導度は複素インピーダンス法により求めた。^{12,13}Walden 則よりイオン液体のモル伝導度 Λ_{imp} と粘性率 η の間には $\Lambda_{\text{imp}} \propto 1/\eta$ の関係が成立し、更に、イオン液体中における銅イオンの拡散係数 D と η の間に Stokes-Einstein の式、 $D \propto 1/\eta$ が成立すると仮定すれば、両式より、 $D \propto \Lambda_{\text{imp}}$ なる関係が導かれる。故に、イオン伝導度の高いイオン液体ほど銅イオンの拡散係数が大きくなり、 V_{set} の低減に繋がり得ることが示唆された。

一方、[bmim][DCA] (図 6, #12) は比較的高いイオン伝導度を示すにも関わらず、 ΔV_{set} は[bmim][Tf₂N]よりも高い結果となった。これは、 V_{set} を決めるファクターがイオン伝導度だけではないことを示唆している。そこで、カチオンを[bmim]に固定し種々の物性値と ΔV_{set} を比較したところ、ソルバトクロミズムより得られる β 値が低いほど ΔV_{set} が低下する傾向が得られた (図 8)。¹²

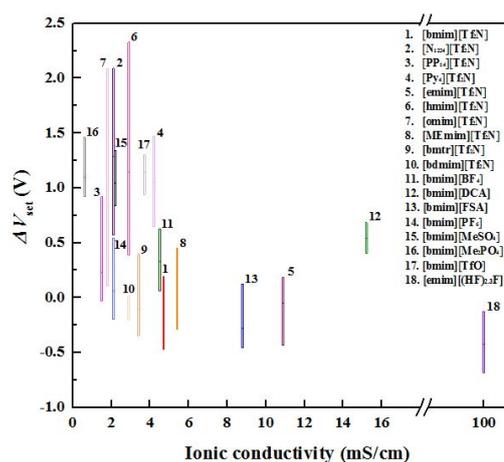


図 7. ΔV_{set} とイオン液体のイオン伝導度の関係¹²

Topics

β 値は Kamlet-Taft パラメータの一つで、イオン液体の水素結合受容性を示す。¹⁴ イオン液体中で金属イオンを還元しようとした場合、アニオンの配位の影響をなくするために過電圧が必要となることが知られている。¹⁵ β 値が低いイオン液体では銅イオンへの配位が弱く、還元析出する際の過電圧が小さくなり V_{set} をより低減できたのではないかと考えられる。以上の結果から、「イオン伝導度が高く、 β 値の小さいイオン液体」が Cu/HfO₂/Pt 系 CB-RAM の動作電圧を低減するのに有利であり、このため、今回検討したイオン液体の中では [bmim][Tf₂N], [bmim][FSA], [emim][Tf₂N] の3種類が良好な結果を与えたと考えられる。¹²

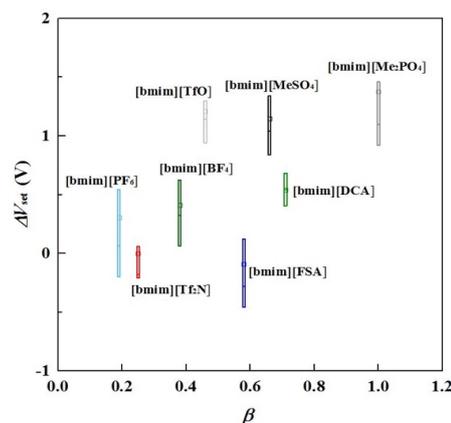


図 8. ΔV_{set} とイオン液体の β 値の関係¹²

5. 銅イオン含有イオン液体供給による Cu/HfO₂/Pt 型 CB-RAM 動作の安定化¹⁶

イオン液体の供給は動作電圧の低減に有効であったが、スイッチング回数の向上という観点からは期待した効果を得ることができなかった。図 9 にスイッチング回数と当該スイッチング回数において引き続き動作する素子の割合 (survival rate) を示す。Pure [bmim][Tf₂N] 供給と Blank では、100 スwitching サイクルにおける survival rate が共に 40% 未満と低い。この原因が、銅の偏析によるフィラメント形成/断裂の不安定さにあると考え、予め銅イオンを溶解させたイオン液体を HfO₂ 層に供給することを試みた。イオン液体には [bmim][Tf₂N] を使用し、銅イオン源としてアニオンを揃えるために Cu(Tf₂N)₂ を用い、銅イオン濃度が 0.1, 0.2, 0.4 M となるように供給する銅イオン含有イオン液体 (Cu(Tf₂N)₂/[bmim][Tf₂N]) のサンプルを調製した。これらのサンプルとイオン液体のみ (Pure [bmim][Tf₂N])、無供給条件 (Blank) を DC 掃引法で比較した結果を図 9 に示す。¹⁶

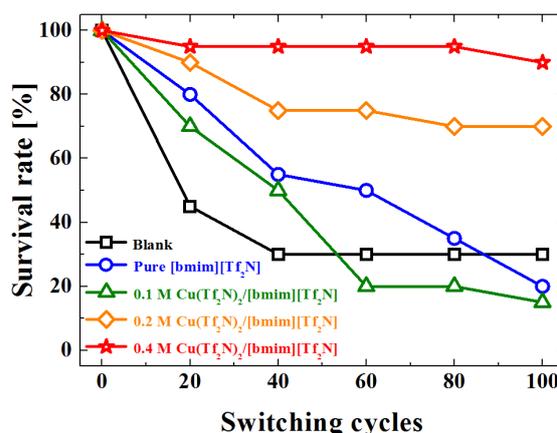


図 9. 各イオン液体供給時のサイクル安定性¹⁶

イオン液体のみ、0.1 M Cu(Tf₂N)₂/[bmim][Tf₂N] では 100 サイクル後に Blank と同程度まで動作率が低下したが、0.2 M Cu(Tf₂N)₂/[bmim][Tf₂N] を供給した場合には 70%, 0.4 M Cu(Tf₂N)₂/[bmim][Tf₂N] を供給した場合に、90% と飛躍的に動作率が向上した。¹⁶ この要因を明らかにする為に、動作電圧の分布について解析を行った。 V_{set} および V_{reset} の電圧分布を図 10 に示す。¹⁶ 0.1 M Cu(Tf₂N)₂/[bmim][Tf₂N] 供給時はイオン液体のみを供給した時と大差ないが、0.2, 0.4 M Cu(Tf₂N)₂/[bmim][Tf₂N] 供給時は動作電圧の分散が明らか

Topics

に小さくなり、正規分布に従う傾向が認められた。また、銅イオン濃度がより高いイオン液体を用いた場合の方が、より分散が小さくなることから分かる(図 10)。¹⁶これは、 $\text{Cu}(\text{Tf}_2\text{N})_2/[\text{bmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ を加えることで HfO_2 細孔内に還元析出する銅の偏析が抑制され、フィラメントの形成/断裂が安定化したことに起因すると考えられる。¹⁶

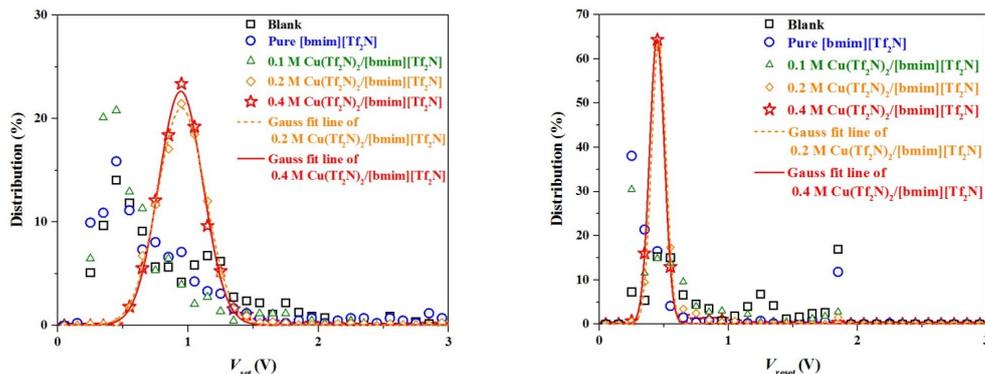


図 10. 各イオン液体供給時の V_{set} (左図)及び V_{reset} (右図)の分布¹⁶

6. おわりに

イオン液体を金属酸化層に供給することにより、次世代メモリである Cu/HfO₂/Pt 型 CB-RAM の動作電圧を低減できることが明らかになった。^{11, 12}さらに、銅イオン含有イオン液体を HfO₂ 層に供給すると、その動作率が飛躍的に向上し、動作電圧の安定化、即ち、動作電圧ばらつきの抑制が実現した。¹⁶これらの結果は、CB-RAM の機能向上のためにイオン液体が有効であることを明確に示している。

イオン液体を研究していると、イオン液体を使用する意義と効果は十分に認められるにもかかわらず、コストの高さを理由に使用を躊躇されることがしばしばある。本稿で示した CB-RAM 用途の場合、使用するイオン液体はごく微量であるため、イオン液体のコストを気にせずに、イオン液体の機能のみに焦点を絞った研究を行えることは特筆すべき点であろう。故に、本研究はイオン液体の新たな用途を開拓したという点でも大きな意義があると考えられる。

謝辞

今回の研究に使用した [emim][(HF)_{2.3}F] は京都大学萩原教授、松本准教授よりご提供いただきました。深謝致します。

参考文献

- 1 R. Waser, R. Dittmann, C. Staikov and K. Szot, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 2632-2663.
- 2 C. Gopalan, Y. Ma, T. Gallo, J. Wang, E. Runnion, J. Saenz, F. Koushan, P. Blanchard and S. Hollmer, *Solid. State. Electron.*, 2011, **58**, 54-61.

Topics

- 3 Y. Nishi, *Curr. Appl. Phys.*, 2011, **11**, e101-e103.
- 4 W. Devulder, K. Opsomer, F. Seidel, A. Belmonte, R. Muller, B. De Schutter, H. Bender, W. Vandervorst, S. Van Elshocht, M. Jurczak, L. Goux and C. Detavernier, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2013, **5**, 6984-6989.
- 5 M. Haemori, T. Nagata and T. Chikyow, *Appl. Phys. Express*, 2009, **2**, 061401.
- 6 T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa and M. Aono, *Nanotechnology*, 2010, **21**, 425205.
- 7 T. Hino, T. Hasegawa, K. Terabe, T. Tsuruoka, A. Nayak, T. Ohno and M. Aono, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2011, **12**, 013003.
- 8 T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa, I. Valov, R. Waser and M. Aono, *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**, 70-77.
- 9 K. Kinoshita, *ECS Trans.*, 2015, **69**, 11-17.
- 10 S. Tappertzhofen, I. Valov, T. Tsuruoka, T. Hasegawa, R. Waser and M. Aono, *ACS Nano*, 2013, **7**, 6396-6402.
- 11 A. Harada, H. Yamaoka, R. Ogata, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, T. Nokami and T. Itoh, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 6966-6969.
- 12 A. Harada, H. Yamaoka, S. Tojo, K. Watanabe, A. Sakaguchi, K. Kinoshita, S. Kishida, Y. Fukaya, K. Matsumoto, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, T. Nokami and T. Itoh, *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**, 7215-7222.
- 13 H. Ohno, Ed., *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011.
- 14 P. G. Jessop, D. a. Jessop, D. Fu and L. Phan, *Green Chem.*, 2012, **14**, 1245-1259.
- 15 Y. Katayama, R. Fukui and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, D534-D537.
- 16 A. Harada, H. Yamaoka, K. Watanabe, K. Kinoshita, S. Kishida, Y. Fukaya, T. Nokami and T. Itoh, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 1578-1580.

平成 28 年度イオン液体研究会 開催報告

大阪大学大学院工学研究科
桑畑 進

平成 28 年 6 月 3 日に、大阪大学吹田キャンパスの銀杏会館にてイオン液体研究会が開催され、小職がそのお世話させて頂きました。研究会代表の伊藤教授から世話人に指名された時に、どんな研究会にすれば良いのかを相談しました。その際に、伊藤先生から「関西らしい研究会を開催して下さい」との言葉が出てきて、何が関西らしいのかを考えることとなりました。

イオン液体はご存知のように液状の塩。特異な構造を有するカチオンとアニオンとを組み合わせることで融点を室温以下の塩を合成することが可能であり、これがイオン液体。しかし、NaCl や KCl のようなごく一般的な塩であっても融点以上の温度にすれば液体となり、これらは熔融塩（高温熔融塩）と呼ばれています。熔融塩の研究の歴史は古く、電気化学会の専門委員会のひとつである熔融塩委員会は昭和 33 年に設立し、初代の委員長が石野 俊夫教授（阪大：1958-1973 年）、二代目、三代目の委員長が京大の吉澤 四郎 教授（1974-1980 年）、渡邊 信淳 教授（1981-1987 年）である事で分かるように、活動の中心は関西でありました。熔融塩の分野において、塩化アルミニウムと有機分子の共融混合物が室温でも液体の低温熔融塩となることが 1978 年に見出されており、活発に研究が行われました。1992 年に、金属を含まない塩、すなわちエチル-メチル-イミダゾリウムと BF_4^- あるいは CH_3COO^- の有機塩が室温でも液体であり、空气中で安定なイオン液体が合成可能であるという報告は、電気化学のみならず、有機化学や分析化学等の色々な分野の研究者に大きな関心を引きつけ、イオン液体の研究が一気に加速するきっかけとなりました。しかし、高温ならびに低温熔融塩の研究の歴史は長く、液体の塩の物性に関する膨大なデータの蓄積があり、1992 年以降からイオン液体の研究を始めた研究者らも知っておくべき知識は数多くあります。イオン液体研究会のメンバーの皆さんにそれを紹介する機会を作るとするならば、それは、熔融塩の研究活動中心地であった関西で作るべきであろう、との考えに至り、「熔融塩とイオン液体の接点」という今年度の副題を思いつきました。

研究会当日は天候に恵まれ、70 人を超える方々に参加して頂きました。まず、午前はイオン液体研究会の会員として活発に活動しており、かつ熔融塩委員会の会員でもある、松本 一彦 先生と松本 一 先生に講演をお願いしました。イオン液体研究会と熔融塩委員会の両方で活躍するこのお二人の先生が、姓名で「彦」がある、なしのみ異なるという奇遇性を以前から楽しんでいた者として、このお二人を連続して講演して貰うというのも、関西ならではのジョークと思い、意図してそういうプログラム構成にしました。松本 一彦 先生は、広い温度範囲で利用できるイオン液体、つまり低温から高温まで液体として使える塩を巧みに利用

Organize

し、二次電池を構成する技術について話して頂きました。松本 一 先生は、イオン液体をソルベントの無い電解液という視点でとらえ、電池活物質との絶妙な組み合わせを行える電解質としてのイオン液体の利用法について、大変興味深い話をして頂きました。

昼食を取り、その後、熔融塩委員会の委員として活発に研究を行っておられる4名の研究者にご講演頂きました。小浦 節子 教授（千葉工大）は、塩化アルミニウムをベースとした常温熔融塩を用いた材料作りの研究に関する研究をお話し頂きました。会社（日新製鋼）勤めの時に培った研究力の話にも触れられ、印象深いものでありました。上田 幹人 教授（北大）は、常温熔融塩の電解で最も魅力的な反応であるアルミニウムの電析をベースに、種々の合金の電析法の開発されており、常温熔融塩の持つ可能性を感じられる興味深い講演を行って頂きました。水畑 穰 教授（神戸大）は、熔融塩と多孔質固体とのハイブリッド材料の作り方とその特性についてお話し頂き、溶媒が存在せず、イオンのみで構成された液体だからこそ発現する、大変興味深い特性を綺麗な写真とともに紹介して頂きました。そして、企業の研究者として錦織 徳二郎 氏（アイエムセップ(株)）に、熔融塩を用いた電気化学プロセスによる機能性材料の作製法の開発に関してお話し頂きました。単なる電気化学反応ではなく、電気化学を巧みに利用した反応プロセスを開発されており、メッキを始め色々な方法で機能性材料を作製する方法は、大学の研究にも役立つような魅力的なものでありました。

それぞれの講演に対し、活発な議論が行われました。常温熔融塩の研究についての質問はもちろんのこと、常温熔融塩とイオン液体との類似点や相違点に関する議論、長い歴史を持つ常温熔融塩の研究で培われた知識や技術の、イオン液体の研究における利用の可否についてなど、熔融塩委員会とイオン液体研究会のメンバーが一緒となった本講演会ならではの議論の場になったと感じました。

講演会の後、世話人代表である伊藤教授によって総会が行われ、その後、場所を近くの生協食堂「カフェテリア 匠」に移して、大野 弘幸 教授（東京農工大）の乾杯の音頭で懇親会を開始しました。講演会での熱気が冷めやらず、懇親会においても常温熔融塩とイオン液体に関する議論が続けられました。また、教員のみならず、学生にも参加して貰うべく、参加費に学生割引を設けましたところ、多数の学生にも参加して頂けて、異なる大学間の学生交流の場にもなったことは、嬉しい事でありました。途中、高橋 憲司 教授（金沢大）から10月24-25日に金沢市文化ホールで開催されるイオン液体討論会のアナウンスがあり、そして熔融塩委員会とイオン液体研究会の両方のメンバーとして活躍されている津田 哲哉 准教授（阪大）による中締めで懇親会を終了しました。



7th Australian Symposium on Ionic Liquids 参加報告

東京理科大学大学院工学研究科機械工学専攻
博士後期課程 3 年 渡部 誠也

2016 年 5 月 23 日～26 日にオーストラリア ニューカッスルで行われた ASIL7 (7th Australian Symposium on Ionic Liquids) に参加しました。私が所属する東京理科大学工学部機械工学科 佐々木研究室からは、佐々木信也教授と私を含む学生 3 名の計 4 名が参加しました。開催地のニューカッスルはニューサウスウェールズ州でシドニーに次ぐ第二の都市です。ニューカッスルを訪れた 5 月下旬は、ちょうど秋口といったところで、晴れた日と雨の日の激しい寒暖の差を除けば過ごしやすい気候でした。海沿いのウォーフロードにはレストランやバーが多く、休日は現地の家族連れやカップルで賑わっていました。学会会場はウォーフロードに面するハーバービューファンクションセントレで、文字通り海が見えるおしゃれな会場でした。

ASIL7 のオーガナイザーである Rob Atkin 先生はイオン液体のナノスケールにおける摩擦の電場制御の研究を行っており、3 年前にイタリア トリノで開催された WTC 2013 (World Tribology Conference 2013) の際に知り合いました。その縁で ASIL7 への参加を奨めていただきまして参加することになりました。ASIL に参加するのは今回が初めてで、イオン液体を研究している様々な分野の人が集まっているという印象でした。発表件数は口頭発表が 62 件、ポスター発表が 18 件、その中でトライボロジーに関連する発表は、口頭発表で 8 件、ポスター発表で 2 件ありました。会議自体はとてもアットホームな雰囲気、参加者のほとんどが知り合い同士という印象でした。これまでトライボロジー関連の学会を中心に参加してきた私にとって、ASIL での発表の聴講やそこで行われる議論は非常に新鮮なものでした。学会会場では、山口大学の上野先生や金沢大学博士後期課程学生の鈴木さんなどと交流する機会に恵まれ、これがきっかけでこのたびイオン液体研究会に参加させていただくことになりました。

佐々木研究室はトライボロジーという摩擦・摩耗・潤滑に関する研究を行っており、イオン液体の潤滑剤への応用に取り組んでいます。現在は、イオン液体の潤滑メカニズム解明や添加剤としての応用に関する研究、電場によるイオン液体潤滑下のマクロスケールなしゅう動特性制御の研究などを行っています。私は潤滑下におけるイオン液体の摩擦界面分子状態を明らかにすることを目的に、和周波発生分光分析法を用いてその場観察した結果について発表を行いました。バンケットに参加した方々のご存じかもしれませんが、質疑応答ではスウェーデンの Mark Rutland 教授より「Brutal attack」と称される激辛のコメントを頂戴しました。セッション中の質疑だけでは決着がつかず、セッション終了後も引き続き有意義な議論をさせていただき、その熱い議論の中で多くの有益なアドバイスを頂きました。今回の ASIL7 参加は、国内外の多くの人との新たなつながりを作ることができ、そんな方々からのたくさんの刺激を受けることができました。今回の実り多い経験は、今後の研究推進に大いに役立つものと考えております。

Report

26th EUCHEM Conference on molten salts and ionic liquids 参加報告

同志社大学大学院応用化学専攻 木村研究室

博士前期課程 1 年 岡副眞也

2016 年 7 月 3 日から 8 日の間、オーストリアのウィーンで開催されていた 26th EUCHEM Conference on molten salts and ionic liquids に参加しました。ウィーンの町並みは非常に美しく、市内のいたるところに見学する場所がありました。学会会場のホテルから徒歩数分のところにも宮殿があり町全体が観光できるような場所でした。また地下鉄と路面電車が非常に発達していて観光要所へのアクセスが非常に良かったです。空いた時間には市内の観光地にも訪れる機会があり、オペラ座も電車で数分圏内と観光には事欠きませんでした。初日に行われた懇親会はウィーン市庁舎で行われ、優雅なひと時(?)を過ごすことができました。

今回参加した学会は熔融塩とイオン液体に関する会議であり、隔年で開催されています。ヨーロッパの学会のため半数以上がヨーロッパ圏からの参加者のように思われましたが、日本・中国をはじめとするアジア圏の参加者も多数いました。一般発表の Oral Presentation 76 件、Poster Presentation 169 件の他に Plenary Lecture、Invited Presentation、Industrial Lecture 合わせて 20 件ほどと充実した内容となっておりました。学会の名前の通り、熔融塩とイオン液体に関する発表で内容はイオン液体を電解液へ応用することを目指した研究や電気化学に関する発表の他に、物理化学の分野に関する諸公演や金属イオンの抽出などイオン液体を利用した様々な講演を聞くことができました。Industrial Lecture ではイオン液体のメーカーである Proionic の方がイオン液体に関する論文の出版数が毎年増え続け、新しい分野が開拓されていきつつあるとお話しされていて、イオン液体の研究が盛んに行われていることを再認識しました。また Proionic ではイミダゾリウム系の他に 4 級アンモニウム、4 級ホスホニウム系のイオン液体を主力商品として扱っているとお話しされましたが、学会発表ではイミダゾリウム系イオン液体に関する研究発表が多く、アンモニウム、ホスホニウム系のイオン液体はまだまだ研究の余地があるのではないかと感じました。

口頭発表では、すばらしいプレゼンテーションをしている方が何名かいらっしゃり、学問的な内容だけでなく、発表の仕方という点でも非常に勉強になりました。国内の学会とは異なり国際学会ではポスターセッションの際に飲み物にお酒が出ており、ワインを片手に質疑応答するなど日本の学会では考えられない場面もありました。ポスター発表では戸惑うことも多くありましたが、見に来ていただいた方々は私が英語を聞き取れず、聞き直すと丁寧に話してくださり、何とか発表を終えることができました。ポスターセッションでは国外の若いイオン液体の研究者たちと交流することができ自分の専門外の分野の話が聞ける非常に良い機会でした。

本学会で学んだことを生かし、今後ますます研究に励みたいと思います。

Report



会場近くの宮殿



オペラ座

Report

留学体験記

～ニューサウスウェールズ大学、オーストラリア～

金沢大学大学院自然科学研究科 高橋研究室
博士課程後期 1 年 鈴木 栞

1. はじめに

私は、2016 年 3 月に上智大学の藤田正博先生のもとで博士前期課程を修了し、2016 年 4 月より金沢大学の高橋憲司先生のもとで博士後期課程の学生として日々研究に努めています。今回、「留学体験記」を執筆させて頂くにあたり、自身の夢や留学に至るまでの経緯、3 週間という短期間の研究生生活などをまとめました。本体験記が留学を考えている学生やイオン液体研究会の一助となれば幸いです。また、このような執筆の機会をくださいました、編集委員の木村佳文先生(同志社大学)にこの場を借りて深く御礼申し上げます。並びに、学生の私に素晴らしい機会を与えて下さり、支援して下さった藤田正博先生(上智大学)、Leigh Aldous 博士(ニューサウスウェールズ大学)に心より感謝致します。

2. 世界への憧れ～イオン液体との出会い

世界で活躍する女性研究者になりたい。 そんな私が選んだのは、国際色豊かな上智大学の理工学部でした。理系であっても語学を学ぶ機会を多く設けられており、春休みや夏休みを利用した海外短期語学講座や海外短期研修プログラムが充実したところが魅力でした。まずは世界を見てみたい。自分の英語力を試したい。そう思った私は、学部 1 年生の春休みにはニュージーランドのオークランド大学へ、学部 2 年生の春休みにはカナダのプリティッシュ・コロンビア大学へ、それぞれ 1 ヶ月間の海外短期語学講座に参加しました。学部 3 年生の頃には少しずつ専門知識も増え、日常的なコミュニケーション程度ならば支障のない英語力を培った私は、アメリカのノースカロライナ大学シャーロット校での理工学部生に向けた海外短期研修に参加しました。専門英語を学ぶ特別授業にも積極的に参加していた経験から、現地での講義や体験学習はとても楽しく、刺激的なものでした。

上智大学では、学部 4 年生時に研究室に配属されます。私は高分子グループという、3 教員の研究室がひとつのグループとして活動を行う研究室を希望しました。高分子グループの 4 年生には、先生方から提示された研究課題から自分の興味のあるものを 1 つ選択するという、課題選択アンケートが行われ、それを元に卒業研究課題が決定されます。私は研究課題について相談するため、当時の指導教員である藤田正博准教授のもとへ直接伺い、ある質問をしました。「先生、私は研究留学に行きたいんです。どうすれば行かせてもらえますか？」その質問に対し、藤田先生は少し考えた後、なんだか楽しそうに答えて下さいました。「私のもとでイオン液体を学んでいれば、機会があるかもしれないよ」—それが、私のイオン液体との出会いでした。そして私は『イオン液体を用いたバイオマス処理』に関する研究課題を選択し、すぐに夢中になりました。もっとイオン液体

Report

を知りたい、と考え、2014年4月、上智大学大学院に進学しました。

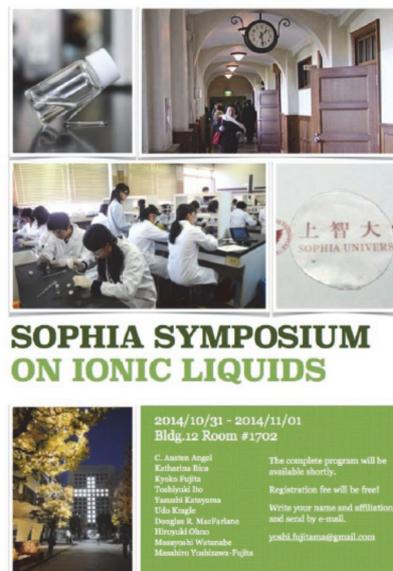
3. 国際シンポジウム～交流から学んだこと

ところで、2014年はイオン液体にとって特別な年であることをご存じでしょうか。イオン液体が世界で初めて報告されてから、100周年を迎える記念すべき年です。それを機に、藤田先生率いる私たちの研究室と、大野弘幸教授が率いる東京農工大学機能イオン研究センターとの共催により、国際シンポジウム「イオン液体一次の100年を考える」が上智大学にて開催されました。イオン液体を扱う著名な先生方を国内外から招致し、ご講演を頂く(もちろん公用語は英語です)、素晴らしいシンポジウムでした。私にとって、自身の専門分野について英語で聴講し、討論を行う初めての機会でした。正直に言うと、知識や経験不足に加え、専門英語の未熟さから、先生方の貴重なご講演は半分も理解できなかったかと思います。それでも必死に喰らいついて、内容を理解し討論に参加した私は、二日間を通して行われたシンポジウムが終わる頃には、ひどい頭痛がしたものです。しかし、そんなことでは終わらないのがイオン液体界の皆様です。ここからが本番です。(一般的な懇親会よりも)大量に用意させて頂いたビールとワインはあっという間になくなり、夜の四谷へ。お酒の力も相まって、懇親会会場が先生方と一番お話できた場所だったように思います。



2014年度 藤田正博研究室 IL組一同

英語も日本語も同じ言語であり、会話は相手とのキャッチボール。受け取る側の相手次第で、投げる方がひどく下手でもキャッチボールは成立します。だからまずは投げる。ひどい球でも、恥ずかしくても投げる。下手な投球を懸命に続ける人を笑う人なんていない。むしろ、そんな私の姿勢を評価し、気に掛けて下さった方がいました。藤田先生のポスドク時代のボスである、アリゾナ州立大学のProf. C. Austen Angellです。国際シンポジウム後、帰国までの間に上智大学に再び来校して下さり、私の取り組んでいる研究内容について討論するお時間を作って頂きました。彼は私のつたない英語に対して、丁寧に返答して下さい、非常に有意義な時間を過ごすことができました。現在も定期的に連絡を続けており、彼の来日時や、去年は学会会場のワイキキにて再会し、



国際シンポジウムポスター

Report

ご家族やご友人の方々とディナーをご一緒させて頂きました。Angell 教授は私の尊敬すべき恩師の一人であり、そして素晴らしい友人です。私は彼との交流を通じて、「英語を使うこと」に対して一番大切なことは、「伝えようとする気持ち」であり、「自分から発信していく勇氣」なんだということ学びました。

4. 留学先は突然に〜いざ、オーストラリアへ

修士 2 年の 6 月、自身初となる国際学会 COIL-6 に参加しました。そこで、藤田先生からご紹介頂き、ニューサウスウェールズ大学の Dr. Leigh Aldous と出会いました。Leigh 博士は、藤田研究室の扱う特殊なイオン液体に興味を持って下さり、藤田先生と親交を持つようになったと伺っています。そのイオン液体の合成法を現地で指導してほしいとリクエストを受け、イオン液体を用いたバイオマス処理に精通する彼の研究室に行ってみないか、と藤田先生に尋ねられ、私は即答しました。そして、それから 3 ヶ月も経たないうちに、私は単身で Leigh 研究室へと向かいました。

もちろん、不安は山の様にありました。まず、私はそのイオン液体を自身の研究課題として扱っていなかったため、合成法やその特性を学ばねばならなかったこと。単身で 3 週間、藤田先生ですら行ったことのない大学、知らない研究室へと派遣されること。急遽決まった留学であったため、留学費用も含めた準備の大変さ。さらには、当時、8 月から解禁であった就職活動に支障がでることや、10 月に行われるイオン液体討論会にも参加予定であったため、その準備期間が制限されること、等々。しかし、当時の私にとって、研究留学は自身の夢への大きな一歩であり、藤田先生との念願の約束であったため、「あきらめる」という選択肢はありませんでした。むしろ、喜びと興奮の方が大きく、**なにがなんでもやってやる**、そんな気持ちで成田空港を出発しました。

5. 現地での節約生活〜夜な夜なビールと研究談義

シドニー空港からタクシーに乗り、大学近辺に住むポスドクの方の家へ。私の宿泊先は、Leigh 博士が学内にてシェアルームを公募して下さり、大学から徒歩 10 分、バス・キッチン共用という好条件のお宅にお邪魔させて頂くことになっていました。私は事前に Leigh 博士と連絡をとり、物価の高いシドニーでの留学費用を少しでも安く抑えるため、自炊をして生活したいとお願いしていたのです。家主のポスドクの方は、Leigh 博士の研究室とは関わりのない方でしたが、気さくで料理とお話の上手な 33 歳男性でした。家の鍵と、栓抜き型のキーホルダーを受け取り、空き部屋にパソコンデスクとシングルベッド、クローゼットを準備して頂き、週に 1~2 度程、洗濯機をお借りしていました。Leigh 博士や研究室の方々、ポスドクの方と飲みに行く金曜日以外は、自らお弁当まで用意して、朝・昼・晩のほぼすべてを自炊し、飲料水は主に学内の浄水器から入手していました。晩酌のビールはポスドクの方がご厚意にて常に用意して下さっていたので、その御礼として、私が自炊した際には彼の分も用意し、時間が合えば一緒に食べる様にしていました。蛍光を発する有機分子の合成に関する研究を行っていた彼は、イオン液体についてはあまり知らないようでしたが、お互いの研究の話をもメモ帳に絵や化学式を描きながら話す時間はとても面白く、英語の上達に

Report

も繋がったと思います。

6. 研究室のあれこれ～日本と海外の違いとは？

Leigh 研究室にはポスドクが 3 名、ドクターが 6 名、その他学生が数名在籍しており、まず私はポスドクやドクターの方からバイオマス処理について教わり、研究室のルールや実験室の使い方を覚えました。英語で実験や測定を教わるというのは想像以上に難しく、とにかく苦戦しました。化学系のキャンパスに日本人は 1 人もおらず、3 週間の留学期間中に日本語を話す機会は一度もありませんでした。最初の 1 週間程は、実験器具や試薬がどこにあるかもわからず、それを聞くための専門用語がわからず、さらには実験操作やその原理が理解できず、相手の言葉、しかも自分の知らない専門用語や説明を聞き取ることに必死で、何度も何度も同じ質問をして、ようやく 8 割程理解するというような日常の連続でした。自分の今まで培ってきた英語力がこんなにも頼りないものだったのかと、愕然としました。研究するために必要な英語に慣れるまで、私は幼稚園児にも劣る程の稚拙な英語で実験を教わり、実験開始から 10 日程度過ぎた頃ようやく 1 人で実験を行い、研究についてなんとか話ができる程度になりました。それからは、Leigh 博士とは週に数回の打ち合わせを行い、一つの実験が終わればすぐに報告・相談に伺い、直近の研究計画を話し合いながら研究を進めていました。朝 8 時から夜は体力が尽きるまで実験に明け暮れ、帰る頃には頭痛がする程、必死でした。Leigh の研究室の方々は基本的には朝 9~10 時に登校し、夜は 5~6 時には帰るのが一般的でしたが、彼らと私には決定的に違う部分がありました。研究のスピード感が違う。彼らは頻繁に Leigh 博士と打ち合わせを行い、次の計画を立て即実行、1~2 日後には結果を出す、というのが当たり前。昨日話した疑問が、翌日にはデータとして返ってくる、そんな彼らのスピード感に私は圧倒されました。皆さんは、後で、いつか、といて実験を後回しにした経験はありませんか？彼らにそんな意識で勝てる訳がない。私はこれが世界の最先端を走る研究室なのだと、身をもって体感しました。さらに、もう一つ、彼らと私たち日本の研究室で異なる部分を発見しました。彼らの研究室では週に一回、ゼミを行っています。近況の成果を発表し、討論を交わす。もちろんこの習慣は日本の研究室でも同じだと思います。違ったのは姿勢です。興味を持って発表者の研究を聞く、鋭い質問を投げかけ、自分の意見・アドバイスを言う。ゼミ中、Leigh 博士は基本的に黙って聞いています。あくまでも討論を行うのは学生やポスドク同士。時には冗談を交えながら盛り上がるゼミの時間からは、彼らがどんな研究に対しても真剣に向き合い、考えるという姿勢がありました。講義室では椅子ではなく机に座ったり、足を投げ出したり、といった姿勢も日本の研究室とは異なっており、文化の違いを感じました。余談はさておき、「スピード感」と「研究に対する姿勢」。この 2 つが、私が海外の研究室で気づいた最も大きな違いであり、これらの意識の差が、最先端を進む研究室かどうかを隔てるのではないかと思います。

7. 3 週間の留学を終えて～私に起きた変化

目まぐるしい 3 週間を過ごした後、不思議なことに、一番力がついたと感じたのは帰国した後で

Report

した。スピード感を持って研究に取り組み、自分の研究に真摯に向き合い、考え、積極的に自分の意見を述べる。意識の変化によって私の行動が少しずつ変化し、研究により没頭し、心から面白いと感じるようになりました。そして、**世界で活躍する女性研究者になりたい**という夢を叶えるために、今の自分に何が足りないのか、少し見え始めた気がします。そうして迎えた2016年4月、私は博士後期課程への進学を決意し、金沢大学大学院に進学しました。海外からの留学生が多数在籍し、研究室専属の英会話講師がいる高橋研究室では、毎日の様に英語を使い、週に一回のゼミは全て英語にて行われます。海外からの来客も多く、より深い研究と共に、実際に使える英語力を養っています。

8. おわりに

世界を知る。そして自分を知る。意識も環境も異なる人たちとの交流から生まれる発見は、実際に自分が外に飛び出して、声を挙げて相手と向き合って初めて得られるものと思います。留学せずに後悔した人はたくさんいらっしゃると思いますが、留学に行って後悔した人はいない。もし皆さんも、そこに機会があるならば、勇気を持って飛び込んで欲しいと思います。お金や時間に変えられないものが、そこにあります。

鈴木 栞 (すずき しおり)

金沢大学大学院 自然科学研究科 自然システム学専攻
(高橋憲司研究室) 博士後期課程 1年

上智大学 理工学部 物質生命理工学科 卒業
上智大学大学院 理工学研究科 理工学専攻
(高分子グループ 藤田正博研究室) 修了



研究室紹介

～ 横浜国立大学 渡邊・獨古研究室 ～

横浜国立大学 大学院工学研究院

小久保 尚・渡邊 正義

【研究室について】

当研究室は 2016 年 8 月現在で、渡邊 正義 教授・獨古 薫 教授・小久保 尚 特別研究教員の 3 名の教員と 7 名の博士研究員、28 名の学生 (D:M:B = 8:14:6)、3 名の秘書の計 41 名 (9 名が外国人) で構成されており、本学の中では最も大規模かつインターナショナルな研究室の一つといえます。研究対象は、イオン液体の基礎物性理解・機能設計を機軸とし、これと高分子のハイブリッド化による新規機能材料創製、イオン液体の特長を生かした各種電気化学デバイス設計、炭素材料開発など多岐に渡っています。研究に関する詳細は後述することとして、ここでは渡邊・獨古研究室の日常について紹介します。

【渡邊・獨古研究室の一年の流れ】

- 4月 花見、新人歓迎会、ゼミ合宿
- 7月 中掃除、春学期打ち上げ
- 8月 みなとみらい花火、院試
- 11月 学科ソフトボール大会 → 打ち上げ
- 12月頃 登山 (ハイキング)
- 12月末 大掃除、忘年会
- 1月 スノーボード (センター試験中)
- 2月 D/M/B発表会 → 打ち上げ
- 3月 卒業式、卒業記念パーティ、送別会
- 随時 就活お疲れ会、歓送迎会



図1 研究室の一年の流れ。赤下線は飲み会が含まれる行事。

図2 研究室集合写真 (2016年4月 ゼミ合宿@秩父にて)。渡邊先生は左端、獨古先生は右から3人目の水色シャツ。

図1に研究室の年間行事をまとめました。お酒を愛でる渡邊先生・獨古先生の影響か、飲み会が多いと思います。当研究室では年間を通じてイベントを通じた人間交流を大切にしています。例年GW前に行われるゼミ合宿(図2)では、新人が発表(Research Proposal)を行います。これから一年どのような研究をしていくのか述べ、先生や院生からの質問に対して1ヶ月勉強した成果を見せます。研究室に配属されて初めての発表ですので、ほとんどの新人は緊張しており初々しさがあります(比較的学会発表が多い研究室のためか、3年後には心臓に毛が生えてプレゼンが上達しています)。ゼミ終了後にはバーベキュー、大宴会が行われ親睦を深めます。例年M1学生が趣向を凝らした芸を見せ(魅せ)てくれます。通常の実験ゼミは週2回、約3-4時間/回行われます。多くの外国人は英語でゼミ発表さらに議論するため、数年前から日本人学生も年最低2回は英語で

Laboratory

研究発表をします。その結果、以前に比べると日本人学生の英語に対するバリアが低くなったように感じています。これが彼らの国際的な活躍に繋がることを期待しています。

【研究内容】

当研究室では『新しい材料（イオン液体・高分子・無機材料・炭素材料等）を用いてエネルギーと情報を科学する！』をモットーに、「エネルギー貯蔵・変換材料」「ナノマテリアル」に関する基礎から応用まで幅広く研究を行っています。

イオン液体を高分子と混合してゲル化することで、イオンゲルができます。これはイオン液体の特長を維持したまま固体化したもので、電解質としてだけでなく後述する光治療材料などの機能性ソフトマテリアルやCO₂分離膜などへも応用が可能となります。また従来のイオン液体の拡張として「溶媒和イオン液体」と呼ばれる新しい物質を提案しました（図3）。これはグライム (glyme) 類 (oligo(ethylene glycol dimethyl ether)) と Li[TFSA]などのリチウム塩を等モルで混合すると、Li⁺がグライム類のエーテル酸素に配位することで大きな錯カチオンとなります。例えば TGA パンに入れたトリグライム (G3) (bp = 216 °C) を 100 °C で保持すると 1 時間以内に全て揮発するのに対し、G3 と Li[TFSA]等モル錯体 ([Li(G3)][TFSA]) はほとんど揮発しません。このような熱的安定性のほかにイオン伝導を示すなどイオン液体的な性質を有します。簡単に調製でき、しかも安価であることから、溶媒和イオン液体は次世代電解質であると考えています。溶媒和イオン液体に関する詳細は【参考論文】[1]を参照してください。

以下では、当研究室で現在行われている研究テーマの一部をアラカルト的に紹介します。具体的な結果については【参考論文】を参照してください。

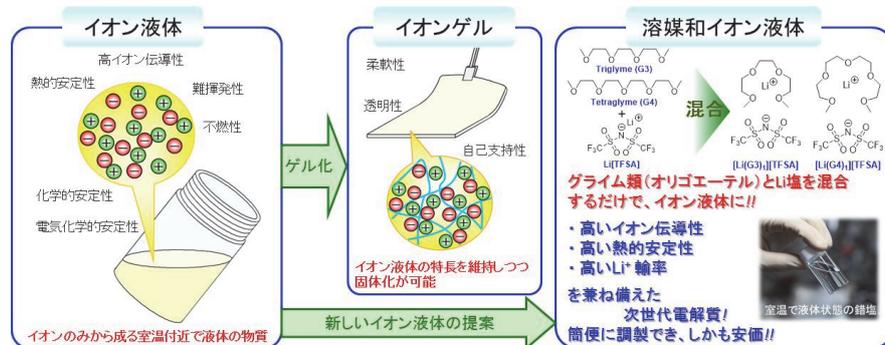


図3 イオン液体からイオンゲルへ、溶媒和イオン液体への拡張.

【研究内容 One point 解説】

① イオン液体のポストリチウムイオン電池用電解液への適用

● リチウム硫黄 (Li-S) 電池 【参考論文】 [2]

図4の概念図のように正極活物質として硫黄(S₈)、負極としてリチウム金属を用いた「リチウム硫黄電池」を開発しています。当研究室では溶媒和イオン液体を用いた系を提案・検討しています。これがさらに濃厚電解液に関する世界的な研究潮流に繋がっています。溶媒和イオン液体を用いると正極の反応中間体であるポリスルフィドが溶解しないため、クーロン効率が高く、可逆性が良いことを見出しています。

Laboratory

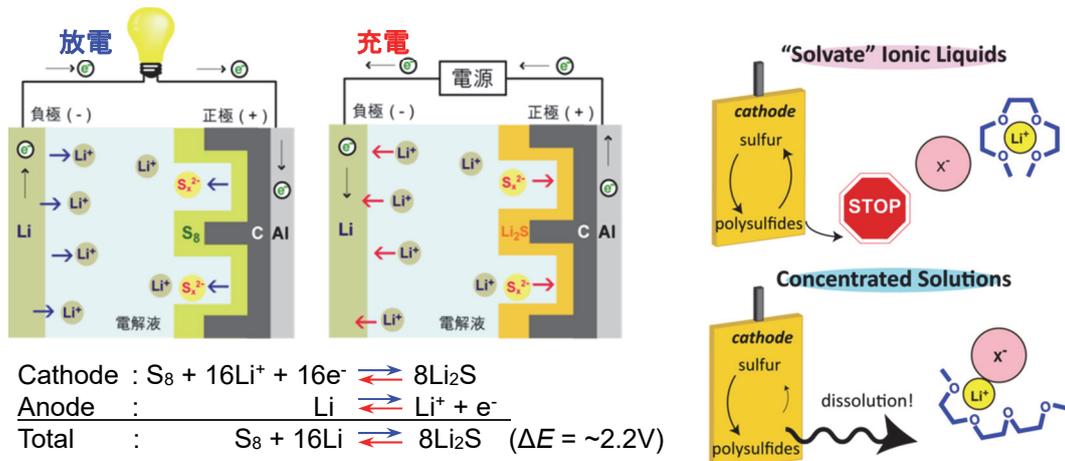


図4 Li-S電池の充放電の概念図(左)と溶媒和イオン液体を電解液に用いるメリット(右)。

● リチウム空気 (Li-Air) 電池 【参考論文】 [3]

当研究室ではリチウム空気電池の開発にも力を入れています(図5)。燃料電池のように空気中の酸素を正極で利用します。Li-S電池のように溶媒和イオン液体を用いることで反応中間体であるLiO₂(O₂ラジカルのLi塩)が電解液中に溶解しにくいことを見出しています。また、リチウム金属を用いるため、水分が電解液中に溶け込みにくい疎水性イオン液体の開発もしています。

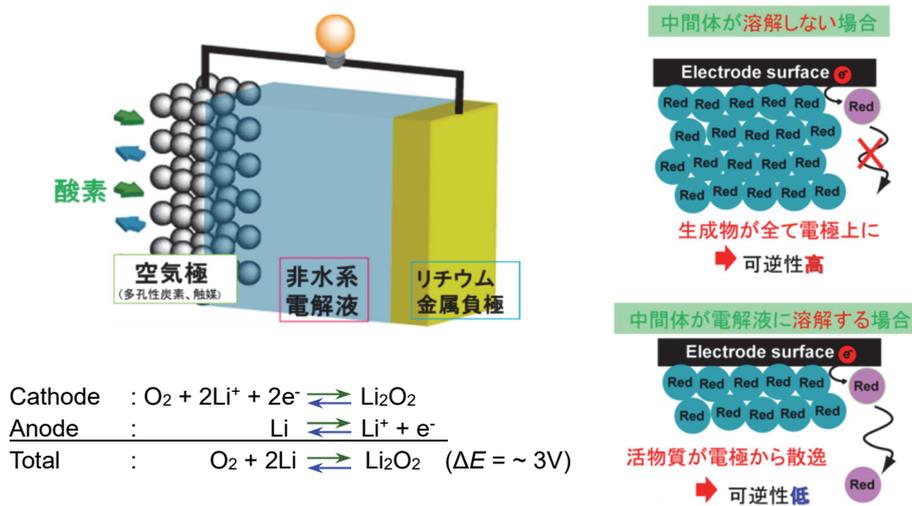


図5 Li-Air電池の構造(左)とイオン液体を電解液に用いるメリット(右)。

② 高性能電解液の開発 ～CO₂混合によるイオン液体のイオン伝導度向上～

最近、高圧CO₂を溶媒和イオン液体に溶解させ、電解液に適用する検討にも着手しました。CO₂がイオン液体に良く溶解することは知られていましたが、Li⁺伝導体である溶媒和イオン液体も、通常のイオン液体と同様にCO₂を溶解することを見出しました。各種測定の結果よりCO₂溶解によっ

Laboratory

でも錯イオン構造を維持し（図 6）、粘度低下が確認され、イオン伝導度が向上しました。各種電池の電解液として期待されます。

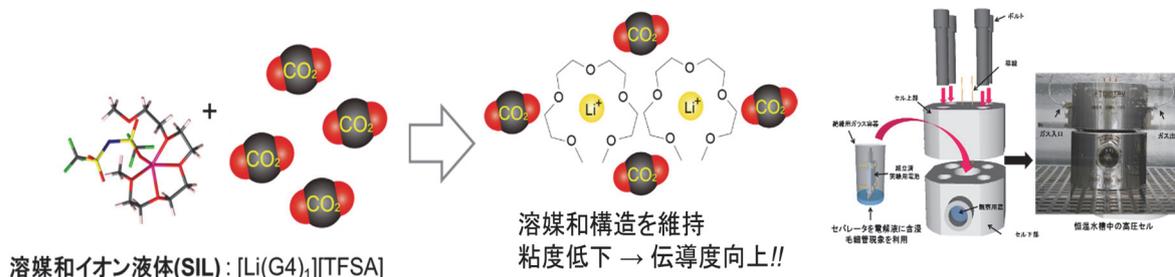


図 6 高圧 CO_2 下での溶媒和イオン液体の構造（左）と高圧 CO_2 下での電気化学測定セルの外観図。

③ イオン液体を前駆体とする窒素含有炭素材料の作製 【参考論文】 [4]

特殊なイオン液体を高温で焼結すると N-doped 炭素が得られることは知られていましたが、当研究室では簡便な中和法によって得られたプロトン性イオン液体を焼結しても N-doped 炭素が得られることを見出しました（図 7）。イオン液体構造や焼結方法・時間などを変えることで、得られる炭素の窒素ドーパ率、導電性、表面積・多孔構造などが制御できることを見出しました。

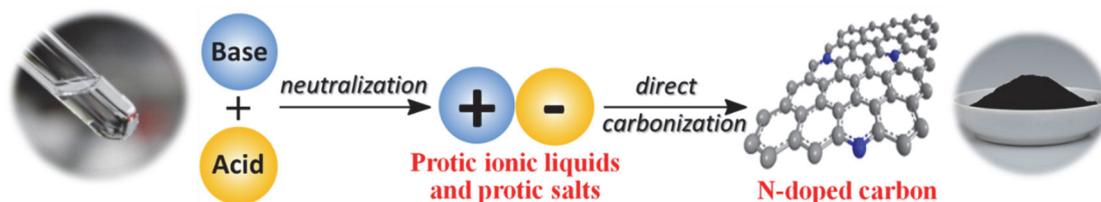


図 7 イオン液体を前駆体とする炭素材料合成の概念図。

④ 高分子アクチュエータの開発 ～電気エネルギーを力学エネルギーに～ 【参考論文】 [5]

炭素電極／イオンゲル／炭素電極の三層構造からなる素子に電圧を印加すると、屈曲する現象を見出しています。電圧印加に伴い電気二重層にイオンが充電されるこのアクチュエータは、カチオン・アニオンのイオン輸率やイオンサイズの違いによって両極の体積差が生じ、その結果駆動することを明らかにしています（図 8）。最近ではイオンゲルの高強度化や屈曲方向の制御などにも取り組んでいます。

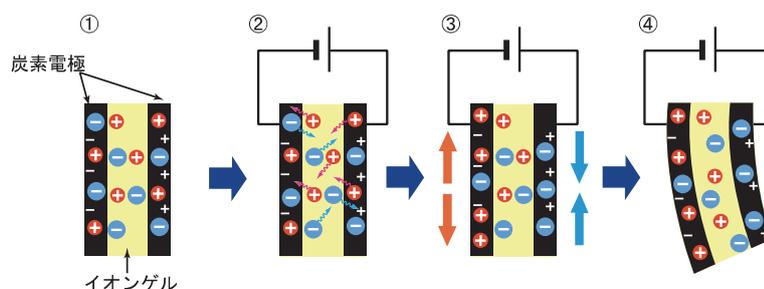


図 8 当研究室で開発した高分子アクチュエータの駆動機構の説明図。

Laboratory

⑤ 光治癒材料の開発 ～光を当てるだけで溶けたり固まったり～ 【参考論文】 [6]

当研究室では光応答性のアゾベンゼン構造を高分子に組み込み、このイオン液体溶液は特異な相挙動 (LCST = 低温相溶/高温相分離; UCST = 高温相溶/低温相分離) を示すことを見出しています。例えば図9に示した共重合体は[C₂mim][TFSA]と混合することで、ある温度領域において可視光照射によりゾル化、紫外光照射によりゲル化します。この性質を利用して、光治癒材料の開発をしています。ゲルの切断面に紫外線照射してゾル化し、可視光線を照射することで再度ゲルに戻すことができます。現在は光治癒時間の短縮やゲルの高強度化にも取り組んでいます。

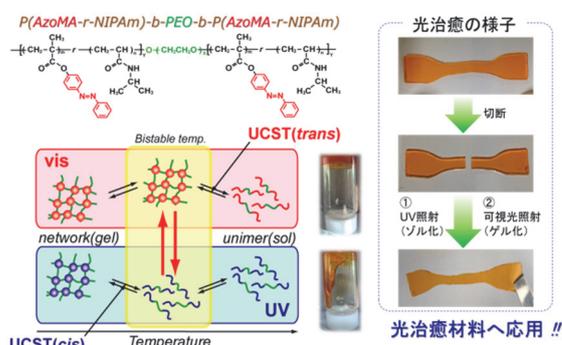


図9 光応答性高分子のイオン液体溶液が示す相挙動(左)と光治癒材料への応用。

⑥ イオンゲルの CO₂ 分離膜への適用 ～イオン液体の特異的な CO₂ 吸着の利用～

当研究室ではイオン液体と親和性のあるスルホン化ポリイミドを用いてイオンゲルが作製でき、これを燃料電池用電解質膜に適用してきました。ポリイミドイオンゲルは高強度であるため、電解質の薄膜化を可能としました。イオン液体が CO₂ を吸着する特異な性質を利用して、最近ではポリイミドイオンゲルを CO₂ 分離膜に用いる試みを始めています (図10)。



図10 ポリイミドを用いたイオンゲルの作製 (左) と CO₂ 分離の概念図 (右)。

【参考論文】 (当研究室の発表論文)

- [1] (a) T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **39**, 753-755 (2010). (b) K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121-13129 (2011). (c) K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 11323-11331 (2012). (d) T. Mandai, R. Nozawa, S. Tsuzuki, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15072-15085 (2013). (e) T. Mandai, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 8761-8772 (2014). (f) C. Zhang, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **118**, 5144-5153 (2014). (g) K. Yoshida, K. Ueno, S. Tsuzuki, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 11737-11746 (2014). (h) T. Mandai, S. Tsuzuki, K.

- Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 2838-2848 (2015). (i) S. Terada, T. Mandai, S. Suzuki, S. Tsuzuki, K. Watanabe, Y. Kamei, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 1353-1365 (2016).
- [2] (a) N. Tachikawa, K. Yamauchi, E. Takashima, J.-W. Park, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **47**, 8157-8159 (2011). (b) J.-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4431-4440 (2013). (c) K. Ueno, J.-W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 20509-20516 (2013). (d) J.-W. Park, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 20531-20541 (2013). (e) K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304-A1310 (2013). (f) H.-J. Moon, T. Mandai, R. Tatara, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 3957-3970 (2015). (g) S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Adv. Energy Mater.*, **5**, 1500117 (2015). (h) Z. Li, S. Zhang, C. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, R. Tatara, K. Dokko, M. Watanabe, *Nanoscale*, **7**, 14385-14392 (2015). (i) K. Ikeda, S. Terada, T. Mandai, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Electrochemistry*, **83**, 914-917 (2015). (j) T. Nakazawa, A. Ikoma, R. Kido, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sources*, **307**, 746-752 (2016).
- [3] (a) R. Tatara, N. Tachikawa, H.-M. Kwon, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.*, **42**, 1053-1055 (2013). (b) M. L. Thomas, Y. Oda, R. Tatara, H.-M. Kwon, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, "Suppression of Water Absorption by Molecular Design of Ionic Liquid Electrolyte for Li-Air Battery", submitted.
- [4] (a) S. Zhang, M. S. Miran, A. Ikoma, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 1690-1693 (2014). (b) S. Zhang, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Mater.*, **26**, 2915-2926 (2014). (c) S. Zhang, K. Dokko, M. Watanabe, *Mater. Horizons*, **2**, 168-197 (2015). (d) S. Zhang, S. Tsuzuki, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 1302-1306 (2015). (e) S. Zhang, Z. Li, K. Ueno, R. Tatara, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 17849-17857 (2015).
- [5] (a) S. Imaizumi, H. Kokubo, M. Watanabe, *Macromolecules*, **45**, 401-409 (2012). (b) S. Imaizumi, Y. Kato, H. Kokubo, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 5080-5089 (2012). (c) S. Imaizumi, Y. Ohtsuki, T. Yasuda, H. Kokubo, M. Watanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 6307 - 6315 (2013). (d) H. Kokubo, T. Honda, S. Imaizumi, K. Dokko, M. Watanabe, *Electrochemistry*, **81**, 849 - 852 (2013).
- [6] (a) T. Ueki, A. Yamaguchi, N. Ito, K. Kodama, J. Sakamoto, K. Ueno, H. Kokubo, M. Watanabe, *Langmuir*, **25**, 8845-8848 (2009). (b) T. Ueki, Y. Nakamura, A. Yamaguchi, K. Niitsuma, T. Lodge, M. Watanabe, *Macromolecules*, **44**, 6908-6914 (2011). (c) T. Ueki, A. Yamaguchi, M. Watanabe, *Chem. Commun.*, **48**, 5133-5135 (2012). (d) T. Ueki, Y. Nakamura, R. Usui, Y. Kitazawa, S.-Y. So, T. P. Lodge, M. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 3018-3022 (2015). (e) X. Ma, R. Usui, Y. Kitazawa, H. Kokubo, M. Watanabe, *Polym. J.*, **47**, 739-749 (2015). (f) X. Ma, R. Usui, Y. Kitazawa, H. Kokubo, M. Watanabe, *Polymer*, **78**, 42-50 (2015). (g) C. Wang, X. Ma, Y. Kitazawa, Y. Kobayashi, S. Zhang, H. Kokubo, M. Watanabe, *Macromol. Rapid Commun.*, accepted.

Announcement

イオン液体研究会関連行事のご案内

イオン液体研究会主催会議

■第7回イオン液体討論会■

日 時： 2016年10月24日(月)-25日(火)

会 場： 金沢市文化ホール

〒920-0864 石川県金沢市高岡町15-1

協 賛 日本化学会, 分子科学会, 応用物理学会, 化学工学会, 電気化学会,
日本溶媒抽出学会, 日本イオン交換学会

テ ー マ： イオン液体に関するすべての研究分野

特別講演： Dr. Cristina Silva Pereira (Applied and Environmental Mycology Laboratory,
ITQB-UNL, Portugal)

Dr. Jason Hallett (Reader in Sustainable Chemical Technology, Department of
Chemical Engineering, Imperial College London, UK)

Dr. Blake A. Simmons (Division Director, Biological Systems and Engineering,
Lawrence Berkeley National Laboratory.

Chief Science and Technology Officer, Vice-President, Deconstruction
Division, Joint BioEnergy Institute, USA)

Prof. Edward Castner, Jr. (Dept. of Chemistry and Chemical Biology, Rutgers,
The State University of New Jersey, USA)

参加登録費： (講演要旨集1冊を含む)

イオン液体研究会会員	予約	4,000円	当日	6,000円
協賛学協会員	予約	4,000円	当日	6,000円
非会員	予約	6,000円	当日	8,000円
学 生	予約	2,000円	当日	4,000円

懇 親 会： 2016年10月24日(月)講演終了後

会 場： 金沢東急ホテル

会 費： 一般 6,000円 学生 4,000円

WEB参加登録締切：2016年10月14日(金)

実行委員長： 高橋憲司(金沢大学教授)

Editorial Note

■編集後記

今少しおそくなりましたが、サーキュラー7号をお送りします。特集は、伊藤先生によるイオン液体のメモリデバイスへの応用です。イオン液体の新たな展開の側面を見せていただき、大変興味深く皆様より一足先に読ませていただきました。また学会参加報告、留学体験記、研究室紹介などどれも読みごたえのある内容となっています。執筆者の皆様方には、ご多忙にもかかわらず、ご協力いただき編集委員を代表して厚く御礼申し上げます。また、事務局には編集作業をすっかりまかせっきりののですが、きれいにまとめていただき、大変感謝しております。金沢の討論会で皆様にお会いできますこと楽しみにしております。

■事務局からのお知らせ

会員の皆様で本サーキュラーに掲載されたい記事がございましたら、お知らせください。
ご連絡先：ionicliquid@officepolaris.co.jp