



イオン液体研究会

サーキュラーNo.11

CONTENTS

P01 TOPICS

還元性を有するギ酸イオン液体中での金属ナノ粒子合成
同志社大学 岡副眞也（現 京都大学）・金沢大学 八坂能郎・同志社大学 木村佳文

P09 開催報告

平成30年度イオン液体研究会
上智大学 藤田正博

P12 学会参加報告

The 16th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-16)参加報告
横浜国立大学大学院工学研究院 小久保 尚

The 19th International Meetings on Lithium Batteries (IMLB) 2018
Kyoto University Shubham Kaushik

P18 留学体験記

～フリードリヒ・アレクサンダー大学 エアランゲン=ニュルンベルク校～
(国研)産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門 牧野 貴至

～レーゲンスブルク大学、ドイツ～
新潟大学大学院自然科学研究科 渡辺日香里・荒井奈々

P25 事務局からの連絡

第9回イオン液体討論会 APCIL-6 など

還元性を有するギ酸イオン液体中での金属ナノ粒子合成

^a 同志社大学大学院理工学研究科応用化学専攻

^b 金沢大学自然システム学系

([#]現所属 京都大学大学院理学研究科化学専攻)

岡副眞也 ^{a, #}・八坂能郎 ^b・木村佳文 ^a

1. はじめに

遷移金属のナノ粒子は、特有の光学特性や高い触媒活性といったバルクとは異なる性質を示し、多方面で活用されている。これまでにイオン液体を媒体とした金属ナノ粒子の合成が盛んにおこなわれてきた。特に国内では桑畑・鳥本らの報告を契機として、西川らそれぞれの研究グループで、スパッタリングによるナノ粒子合成や合成条件の検討に関する研究が精力的に行われてきた。^{1,2)} 片山らはイオン液体を溶媒として用い、電析によりナノ粒子を合成してきた。³⁾ 本稿の著者の一人である木村らは、レーザーアブレーションによりイオン液体中で貴金属ナノ粒子の合成を行っている。⁴⁾ また原田らによってイオン液体中のマイクロエマルション中での還元反応による金属ナノ粒子の合成も行われている。⁵⁾ これらの研究では、「不揮発性」や「電気化学的に安定」といったイオン液体特有の性質を利用して金属ナノ粒子合成が行われている。さらに、イオン液体は粒子の表面に吸着し、カチオンのアルキル鎖が界面活性剤のように作用することでナノ粒子同士の結合を阻害する。イオン液体のナノ粒子保護機能に着目し種々の金属のナノ粒子が合成されてきており、触媒などの応用展開などの研究も進んでいる。⁶⁾

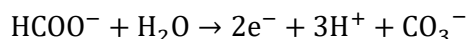
白金⁷⁾やロジウム⁸⁾、パラジウム⁹⁾などの第 5,6 周期の元素から構成されるナノ粒子は化学的に安定であり、触媒として広く用いられている。イオン液体中で合成されている多くのナノ粒子の金属元素は、上記のような安定な「貴金属元素」である。しかしながらこれらの元素は高価であるため、大量に使用することが難しい。仮に、安価で豊富に存在する第 4 周期の元素で代用することができれば、産業界に非常に大きなインパクトを与えることができる。しかしながら、第 4 周期の遷移金属はナノ粒子化すると非常に酸化されやすく、鉄ナノ粒子などは空気中の酸素や水分によって容易に酸化物に変化してしまい、その触媒活性が大きく変化する。¹⁰⁾ これらのナノ粒子の酸化を防ぐためには二酸化ケイ素で被覆したり、¹¹⁾ 嫌気下で利用したりする¹²⁾ など、さまざまな工夫がなされているが、いずれも煩雑な手段を利用するものであり、またナノ粒子としての活用を妨げるものであった。これまでにイオン液体中で非貴金属元素のナノ粒子が様々な手法で合成されてきたが、いずれも酸化されてしまい、イオン液体を媒体として利用する利点は特に見出されなかった。^{13,14)}

筆者らは、イオン液体のナノ粒子保護機能を活用することはもとより、さらにアニオンに還元機能を付与することで、これまでに報告されてこなかった新しいナノ粒子合成方法の開発を検討した。本稿ではホスホニウムカチオンとギ酸アニオン(HCOO⁻)から構成されるギ酸イオン液体を用い

た金属ナノ粒子合成のうち、tetraoctylphosphonium formate ($[P_{888}]HCOO$)中での (1)ギ酸アニオンによる還元反応をもちいた金属ナノ粒子合成、(2)大気下でも酸化されないゼロ価の鉄ナノ粒子の合成、の2点について概説する。

2. ギ酸イオン液体の酸化還元電位

一般に水溶液中ではギ酸イオンは還元性を示す。¹⁵⁾



この反応の標準電極電位は-0.311 V である。類似の還元プロセスが実際にギ酸イオン液体中で生じるかどうかは必ずしも自明でないが、例えば筆者らはギ酸イオンをアニオンとするイオン液体に、イミダゾリウム系のカチオンを組み合わせるとカチオンが壊れてしまうことをすでに確認している。またギ酸イオンから構成されるイオン液体で有機塩素化合物を処理すると脱塩素化が進むなど、ギ酸イオンの還元性を示す種々の事例が報告されている。¹⁶⁾ 図1に $[P_{888}]HCOO$ をアセトニトリル(MeCN)

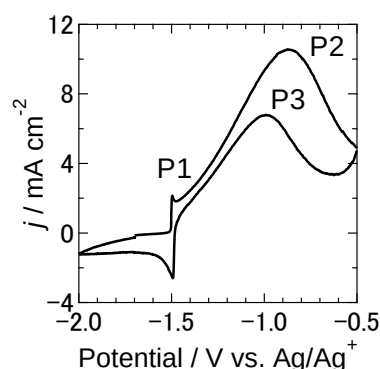
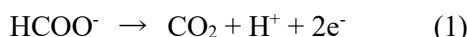


図1. $[P_{888}]HCOO/MeCN$ のサイクリックボルタモグラム

に希釈(1 M)し、Pt 作用電極・対極、および Ag/Ag^+ 参照電極を用いてサイクリックボルタメトリをおこなった結果を示す。本来であれば、希釈しないイオン液体のみでの測定が望ましいが、用いた電極では十分な電流が観測されなかったために、今回はMeCNに希釈して測定を行った。-1.7 V から-0.5 V まで正側に電位を掃引したときに-1.5 V(V vs. Ag/Ag^+)付近に一つ目のピークが、-0.9 V 付近にブロードなピークが観測された。一つ目のピーク(P1)はギ酸アニオンが酸化される反応であり、二酸化炭素へと酸化される反応であると考えられ、(1)式のような反応式で表される。



2 つ目のブロードなピーク(P2)及び-0.5V から負の方向へと掃引した際に-1.1 V 付近に出現するブロードなピーク(P3)は、電極上に吸着した CO などの化学種が絡んだ反応で、Pt 電極特有のプロセスであると考えられる。¹⁷⁾ ギ酸イオンが酸化される酸化還元電位を標準水素電極(SHE)換算するとおよそ-0.7 V となり、還元剤として機能するために十分に負の電位であることがわかった。

3. ギ酸イオン液体による還元的金属ナノ粒子合成¹⁸⁾

液相還元法は液相中のイオンを還元し金属原子を生成し、原子の凝集過程を制御することによってナノ粒子を生成するボトムアップ法の一つであり、ナノ粒子を大量合成する手法として広く用いられている。一般的な液相還元法による金属ナノ粒子合成では、溶媒のほかに「還元剤」「保護剤」を必要とする。しかしながらギ酸イオン液体を用いた場合、ギ酸イオン液体が還元剤兼保護剤としての機能を有するため、余計な添加剤なしで金属ナノ粒子を合成することができる。

図2に $[P_{888}]HCOO$ を用いて合成した金(Au)および銀(Ag)の TEM 画像を示す。これらのナノ粒子を合成するにあたって、まず 2-プロパノールで希釈した $[P_{888}]HCOO$ 溶液に、金属前駆体溶

液としての塩化金酸水溶液または硝酸銀水溶液を添加した。その後、2-プロパノールを減圧除去することによって、反応を開始させ、金属ナノ粒子を合成した。2-プロパノールの除去によってイオン液体の濃度が高くなると、2-プロパノールの溶媒和により反応活性が低下していたギ酸イオンが活性化し、金属イオンを還元することでナノ粒子を生成する。反応活性低下の原因は、2-プロパノールとギ酸アニオン間の水素結合によるもので、これはギ酸アニオンの CO 伸縮振動のバンドシフトと強度変化で確認されている。

TEM 画像から液相還元法により合成された金及び銀ナノ粒子は球形であり、その粒径はおよそ 10 nm であった。ポリマー保護材を用いた還元的ナノ粒子合成法と比較すると、粒径分布は比較的広く、この点については改善の余地がある。カチオンのアルキル鎖長を変化させた実験から、カチオンのアルキル鎖を長くすると反応時間がかかるものの保護機能が上がり、粒子の安定性や分布の均一性がもたらされることが分かった。一方でカチオンのアルキル鎖長を短くすると、反応速度が上昇するものの保護機能が下がり、ナノ粒子が凝縮しやすくなることがわかった。

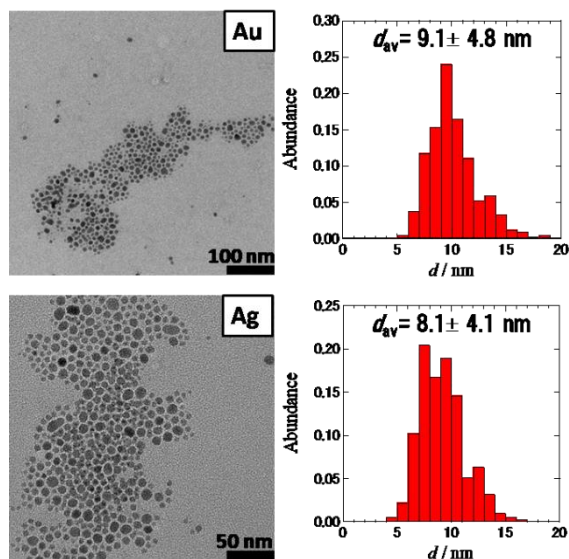


図 2. 液相還元により合成した金属ナノ粒子の TEM 像とその粒子径分布(上)Au(下)Ag

4. レーザーアブレーションによる鉄ナノ粒子合成¹⁹⁾

鉄(Fe)は地球上に豊富に存在し、バルク状態では体心立方構造(bcc 構造)を有する金属元素である。鉄はその加工の容易さからバルク状態では様々なところで使用されている。しかし、ナノサイズにすると酸化されてしまうことから、金属(ゼロ価)鉄のナノ粒子の状態での活用はほとんど報告されていない。我々は還元雰囲気下でレーザーアブレーションを実行することにより、ゼロ価の鉄ナノ粒子を合成することを試みた。レーザーアブレーションはバルクからナノ粒子を形成するトップダウン法の一つである。液相還元とは異なり還元剤を必要とせず、ゼロ価のバルクの金属からゼロ価の金属ナノ粒子を生成することが可能である。図3にレーザーアブレーションのメカニズムの概要を示す。レーザーパルスが照射された微小な領域の金属は瞬時に加熱され液体・気体へと相転移する。液体または気体の金属は周りの媒体により冷却され、ナノ粒子を形成する。ナノ粒子の形成の冷却の際には気体の金属内では高温・高圧を経て常温常圧に戻ると考えられている。²⁰⁾ レーザーアブレーションは溶媒を自由に選択することが可能な点が特徴であり、もちろんイオン液体も使用可能である。

Topics

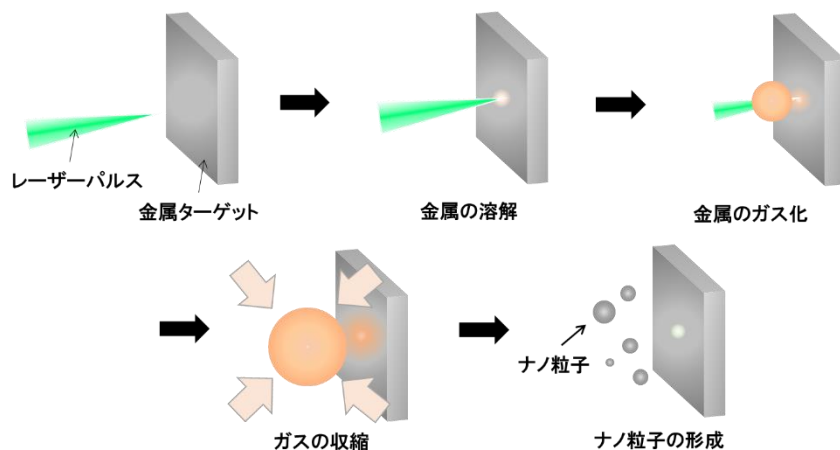


図3. レーザーアブレーションによるナノ粒子形成メカニズム

我々はナノ秒のパルス幅の Nd:YAG レーザーの 2 倍波(532 nm)を用い、 $[\text{P}_{888}]\text{HCOO}$ の中に浸した鉄箔をアブレーションすることにより、鉄ナノ粒子の合成をおこなった。通常鉄などの酸化されやすい金属は窒素やアルゴン雰囲気下で実験を行うが、本実験では大気下で合成を行った。

図 4 にレーザーアブレーションで得られた鉄ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像と、そこから作成した粒子径の分布を示す。TEM 画像から、球状のナノ粒子が生成されていることが明らかとなった。また粒径は 5 nm~15 nm であり、20 nm を超すような粗大な粒子の存在も確認できた。

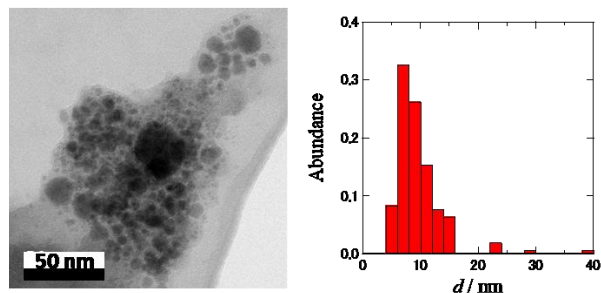


図4. レーザーアブレーションにより生成した鉄ナノ粒子の TEM 像とその粒子径分布

図 5 に合成した鉄ナノ粒子の高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像と EDX による元素マッピングの結果を示す。HAADF-STEM 像では暗視野で粒子を観察しているため、先ほどの TEM とは明暗が逆転している。図4の TEM 像と同じように粒径が 20 nm 以下の球形の粒子が観測された。元素マッピングの結果から、HAADF-STEM 像の粒子を構成する元素は明らかに Fe であることが確認できた。さらにリン(P)の元素マッピングから、イオン液体は鉄ナノ粒子の表面付近に多く

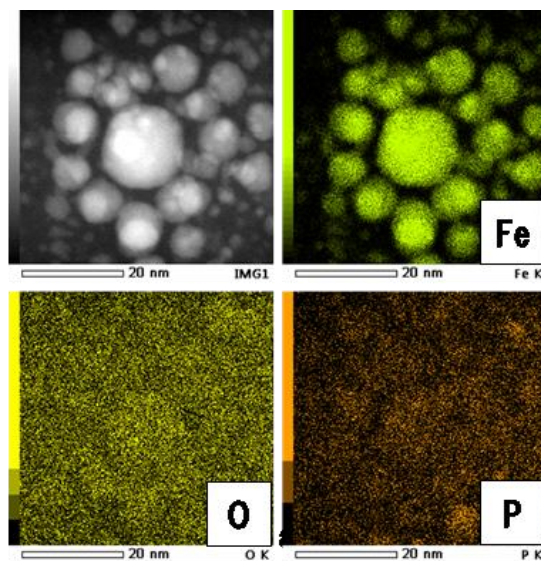


図 5. HAADF-STEM 像と元素マッピング

Topics

存在していることも確認でき、 $[P_{888}]\text{HCOO}$ が金属ナノ粒子保護剤としてナノ粒子周囲を覆っていることが観測できた。また、酸素(O)のシグナルは鉄ナノ粒子上で、特に強度が高くなっていることはなく、視野全体に広がっている。これは観測時の TEM グリッド由来の信号が反映されているためと考えられ、鉄ナノ粒子は酸化されていないことが示唆される。

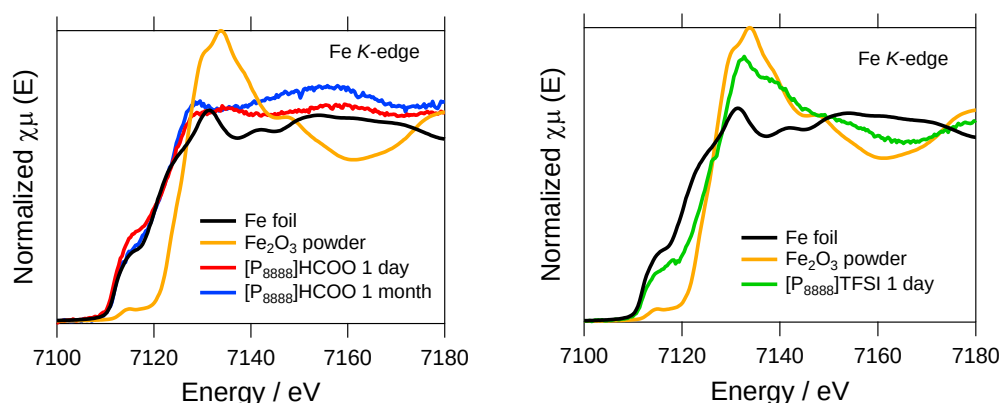


図 6. イオン液体中に分散する Fe ナノ粒子と標準物質の XANES スペクトル
(左) $[P_{888}]\text{HCOO}$ (右) $[P_{888}]\text{TFSI}$

さらに鉄ナノ粒子の酸化状態を詳細に調べるために X 線吸収分光 (XAS) 測定を行った結果を図 6 に示す。図には、鉄ナノ粒子の合成 1 日後、および合成 1 か月後の Fe の K 吸収端の吸収端構造 (XANES) スペクトルが、参照物質である鉄箔および酸化鉄 ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) の粉末のスペクトルとともに示してある。さらに還元性を有しない $[P_{888}]\text{TFSI}$ 中で合成した鉄ナノ粒子を測定したスペクトルも示した。いずれのナノ粒子も大気雰囲気下で保存していたものである。参照物質の Fe では 7112 eV に K 吸収端に由来する立ち上がりのショルダーピークが存在し、その後 7131 eV に第一ピークが現れる。一方で酸化鉄の場合は 7115 eV にプレエッジのピークが存在し、その後吸収が立ち上がって 7134 eV で最大をとる。図に示されるように合成後一日の鉄ナノ粒子の XANES スペクトルはこれら二つの XANES スペクトルと大きく形状が異なる。しかしながら吸収端の立ち上がりに着目すると鉄ナノ粒子の立ち上がりのスペクトル形状は鉄箔のものと非常に類似しており、鉄の価数がゼロであることを示していると考えられる。すなわち大気下に存在するにもかかわらず、鉄ナノ粒子は酸化されていない。

一方で、立ち上がり後のスペクトル形状は参照物質の Fe と全く異なることがわかる。過去のデータ²¹⁾と比較すると、今回得られた鉄ナノ粒子の XANES スペクトルは fcc 構造の鉄スペクトルと形状が酷似しているということが分かった。Marini らは高温高压下での鉄の時間分解 XANES スペクトルの測定を行い、高温高压下での fcc 構造の鉄の XANES スペクトルを報告している。²¹⁾ 図 7 に示すように、鉄は高温高压で fcc 構造が安定構造である。fcc 構造の鉄の XANES スペクトルは bcc 構造のスペクトルと異なり、プレエッジ後のピークの立ち上がりがなだらかで、 $[P_{888}]\text{HCOO}$ 中で合成した鉄ナノ粒子の生成 1 日後のスペクトルと非常に類似している。すなわち、

Topics

アブレーションで合成された鉄ナノ粒子はゼロ価で、なおかつ fcc 構造をとっていると考えられる。アブレーションの過程において鉄原子が高温に加熱され、金属から飛び出し一度高温高压の液体状態となって凝集後、それが周りの媒体により冷却され固体へと相転移することで、ナノ粒子を形成する。アブレーションで生成した原子が凝集する際に、fcc 構造でまず凝集が起こり、それが急冷されてナノ粒子となるため、bcc 構造とならず fcc 構造でクエンチされてしまいその構造のまま存在していると考えられる。

合成一か月後の XANES スペクトルをみると生成した鉄ナノ粒子の構造がさらに変化していることがわかる。第一ピーク(7130 eV)がさらに高くなり、もともと第二ピークがあった位置からピークが消失していることがわかる。このスペクトル形状は Marini らが観測した bcc から fcc 構造へ変化する際の途中の XANES スペクトルの形状と類似しており、ここでは fcc 構造の鉄ナノ粒子が時間経過と共に、安定構造である bcc に変化していく様子が観測されているものと考えられる。

アニオンに還元能力のない TFSI⁻をもちいてアブレーションを行った場合、得られた鉄ナノ粒子のスペクトルは、アニオンにギ酸を用いて合成したものと明らかに異なる。第一ピークのショルダーは小さくなり、スペクトル形状はむしろ酸化鉄のものと非常に類似していることがわかる。すなわち、この系では鉄がかなりの部分酸化されてしまい酸化鉄のナノ粒子が多く存在する状態となっていることが考えられる。このことからギ酸アニオンが確かに鉄ナノ粒子を酸化から保護する機能があることが明らかとなった。

以上から、還元性を有するギ酸イオン液体をナノ粒子合成に用いることで、大気下でも安定に酸化されずにナノ粒子を合成・保存することができると明らかとなった。この手法を用いることによって、酸化されやすい金属ナノ粒子の合成を行い、さらにイオン液体-金属ナノ粒子を組み合わせた応用展開していきたいと筆者らは考えている。

5. おわりに

本稿では還元性を有するギ酸イオン液体を金属ナノ粒子合成について概説した。「イオン液体」×「ナノ粒子」の組み合わせの研究はこれまでも数多くなされてきたが、そのなかでイオン液体の高いデザイン性に着目し、アニオンに「還元性」という機能を持たせて我々はナノ粒子合成を行ってきた。「イオン液体」「ナノ粒子」は共に特異な物性を有しており、さらにその性質を自在にチューニングすることが可能である。これらを組み合わせることによって新たな触媒反応系のみならず新しい科学を開拓していけると我々は確信している。

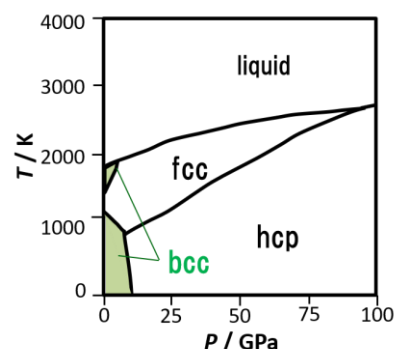


図 7. 鉄の圧力-温度相図 ²²⁾

6. 謝辞

本研究は天田財団の助成金(レーザプロセッシング一般研究開発助成 AF-2015210)があつて進めることができた。ここに厚く感謝の意を表する。また文部科学省のナノテクプラットフォームの事業の支援により TEM 画像および STEM 画像の取得が可能となった。電子顕微鏡画像取得に際しては九州大学工学研究院村上恭和教授、九州大学超顕微解析センター工藤晶輝博士、前野宏志様の協力のもと行われた。また XANES スペクトルの測定は高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーの支援(2017G564)により行われた。これらのサポートに厚く感謝する。

7. 参考文献

- 1) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 89, 243117.
- 2) Y. Hatakeyama, K. Onishi, K. Nishikawa, *RSC. Advances*, **2011**, 1, 1815.
- 3) Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, K. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 161, D87.
- 4) Y. Kimura, H. Takata, M. Terazima, T. Ogawa, S. Isoda, *Chem. Lett.*, **2007**, 36, 1130.
- 5) M. Harada, C. Kawasaki, K. Saijo, M. Demizu, Y. Kimura, *J. Colloid and Interface Sci.*, **2010**, 343, 537.
- 6) K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda, H. Matsumoto, T. Sato, R. Izumi, T. Torimoto, S. Kuwabata, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 12152.
- 7) Z. Peng and H. Yang, *Nanotoday*, **2009**, 4, 143.
- 8) S. K. Singh, X. -B. Zhang, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 9894.
- 9) X. Chen, G. Wu, J. Chen, X. Chen, Z. Xie, X. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 3693.
- 10) X. Song, S. Sun, W. Zhang, Z. Yin, *J. Colloid Inter. Sci.*, **2004**, 273, 463.
- 11) S. Yamamoto, G. Ruwan, Y. Tamada, K. Kohara, Y. Kusano, T. Sasano, K. Ohno, Y. Tsuji, H. Kageyama, T. Ono, M. Takano, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1564.
- 12) Y. P. Sun, X. Q. Li, W. X. Zhang, H. P. Wang, *Colloid and Interface Sci. A: Eng. Aspects*, **2007**, 308, 60.
- 13) Y. Wang, S. Maksimuk, R. Shen, H. Yang, *Green Chem.*, **2007**, 9, 1051.
- 14) E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Chem. Comm.*, **2008**, 0, 1789.
- 15) 日本化学会編、改訂 5 版化学便覧基礎編、丸善、**2004**.
- 16) 田中 輝、同志社大学理工学研究科修士論文、**2015**.
- 17) J. John, H. Wang, E. D. Rus, H. D. Abruña, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 5810.
- 18) S. Okazoe, Y. Yasaka, M. Ueno, Y. Kimura, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 1344.
- 19) S. Okazoe, Y. Yasaka, M. Kudo, H. Maeno, Y. Murakami, Y. Kimura, *Chem. Comm.*, **2018**, 54, 7834.
- 20) V. Amendola and M. Meneghetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, 15, 3027.

Topics

- 21) C. Marini, F. Occelli, O. Mathon, R. Torchio, V. Recoules, S. Pascarelli, P. Loubeyre, *J. Appl. Phys.* **2014**, *115*, 093513.
- 22) T. Komabayashi, Y. Fei, *J. Geophys. Res.* **2010**, *115*, B03202.

平成 30 年度イオン液体研究会開催報告

上智大学・理工学部・物質生命理工学科
藤田正博

平成 30 年 6 月 8 日、上智大学四谷キャンパスのソフィアタワー(6 号館 101 室)において、平成 30 年イオン液体研究会がソフィアシンポジウム(国際シンポジウム)との共催により開催されました。今年度の参加登録者数は 109 名となり、講演会場の収容定員(700 名)には遠く及ばないものの、イオン液体研究会としては過去最高の参加登録者数となりました。ご参加いただいた皆様に御礼申し上げます。

本年度の研究会は、「Where are ionic liquid researches heading?」というテーマであり、成熟しつつあるイオン液体をさらに飛躍させることを目的として、次世代を担う若手研究者の講演を中心に企画しました。日本のイオン液体研究をリードする若手研究者だけではなく、海外からも 2 名の若手研究者を招聘しました。残念ながら、Dr. Debbie Silvester-Dean (Curtin University, Australia) はインフルエンザに罹患したため、来日自体をキャンセルしました。Debbie からのメールを受信したのは 6 月 4 日で、当初は気が動転してしまいましたが、急遽、津田哲哉先生(大阪大)にピンチヒッターを依頼し、ご快諾いただきました。お陰様で、イオン液体に関するトピックの幅が広がり、より充実したプログラムとなりました。

午前中のセッションは 3 件で、上木岳士先生(物材機構)によるご講演「Self-organization with ionic liquids: Self-assembly of stimuli-responsive polymers and dissipative structure from chemical oscillation reaction」で始まりました。ブロック共重合体とイオン液体を組み合わせた刺激応答性イオンゲルやプロトン性イオン液体中の BZ 反応についてお話しいたしました。続いて、藤田恭子先生(東京薬科大)から、「Hydrated ionic liquids: Potential use in bioscience」についてご講演をいただきました。イオン液体にわずかな量の水を添加した水和イオン液体は、タンパク質、酵素、ヌクレオチドなど生体分子の高次構造や活性を失うことなく溶解できることをお話しいたしました。



写真：(左) Aldous 博士のご講演、(右) 集合写真

Meeting

さらに、凝集タンパク質の水和イオン液体への溶解とリフォールディングについてもお話しいただき、分子シャペロンとしての機能が示されました。午前中の最後は、黒田浩介先生(金沢大)から、「Biorefinery with biocompatible liquid zwitterions」についてご講演をいただきました。アニオンとしてカルボキシ基を有する双性イオン液体は、セルロースを溶解できるだけでなく、毒性が低いこともお話しいただきました。さらに、非可食性バイオマスからエタノールの生産も効率的に行えることが示されました。

午後のセッションは 6 件で、Dr. Leigh Aldous (King's College London, UK) によるご講演「Thermoelectrochemistry for waste heat harvesting: Ionic liquids vs aqueous electrolytes」で始まりました。レドックス活性なイオン液体や溶媒和イオン液体についてお話しいただき、それらイオン液体が熱電変換素子の開発に有用であることが示されました。続いて、松本一先生(産総研)から、「Intermediate temperature molten lithium salt based on fluorosulfonyl(trifluoromethylsulfonyl) amide」についてご講演いただきました。アミドアニオンの構造が電解質の物性に及ぼす影響だけでなく、蓄電池の充放電特性に及ぼす影響についてもお話しいただきました。休憩後、金久保光央先生(産総研)から、「Gas absorption properties of ionic liquids and their applications to separation processes」についてご講演いただきました。イオン液体のガス吸収性について解説いただいた後、二酸化炭素、アンモニア、水蒸気に関する取り組みについてお話しいただきました。続いて、津田哲哉先生(大阪大)から、「Novel ionic liquid-based electron microscopy for bioscience and material science」についてご講演いただきました。電子顕微鏡観察におけるイオン液体の有用性についてお話しいただき、いかにエポックメイキングな事であるか示されました。休憩後、西直哉先生(京都大)から、「Interfacial structure and its dynamics of ionic liquids probed by electrochemistry and interfacial spectroscopy」についてご講演いただきました。電極界面および電気二重層におけるイオン液体の挙動について、従来の液体と対比させながら丁寧に話しいただきました。最後に本研究会の結びとして、中西尚志先生(物材機構)から、「Alkyl- π functional molecular liquids」についてご講演いただきました。 π 共役系分子を液状化する分子デザインから機能までお話しいただきました。イオン液体研究会のトピックとしては異質なものでしたが、参加者一同、中西先生のお話に引き込まれ、質疑応答も大いに盛り上がりました。今後、イオン性、非イオン性に関わらず液体の研究が益々発展すると期待され、本研究会の目的は達成されたと思われる。

全講演終了後、研究会代表世話人の大野弘幸先生(東京農工大)により総会が行われ、研究会の状況と今後の方針について報告がありました。その後、ソフィアタワー 17 階のファカルティクラブに移動し、懇親会を開きました。懇親会を始めるにあたり、Dr. Leigh Aldous (King's College London, UK) から乾杯のご発声をいただきました。Aldous 博士は日本の研究者と深く交流できたことを喜んでおられました。お酒が進むにつれて、講演会よりも(?)イオン液体に関する熱い議論が交わされておりました。17 階のテラスからは、迎賓館、ホテルニューオータニ、新宿のビル群、東京スカイツリーなどの夜景も堪能することができました。伊藤敏幸先生(鳥取大)から締めくく

Meeting

拶をいただき、その中で今秋米子において開催される第 9 回イオン液体討論会(10 月 29 日、30 日)および APCIL-6(10 月 31～11 月 3 日)についてアナウンスがあり、閉会となりました。



写真：(左) 研究会代表世話人・大野先生のご挨拶、(右) 懇親会会場にて

最後になりましたが、座長を快くお引き受けいただいた先生方、研究会のわずか 3 日前に講演を快諾していただいた津田哲哉先生(大阪大)、研究会の準備・運営にご尽力いただいたイオン液体研究会事務局の方々に、この場をお借りして心より感謝申し上げます。また、藤田研の学生諸氏の協力なくして研究会の成功はありませんでした。彼らの奮闘に感謝します。

The 16th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-16) 参加報告

横浜国立大学大学院工学研究院
特別研究教員 小久保 尚

2018年6月24日～29日に横浜シンポジアにて開催された The 16th International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-16) について報告する。筆者は実行委員の一人として運営に関与したこともあり、今回は参加報告というより「内側から見た国際会議報告」という趣で一筆したためたいと思う。

ISPE は 2 年に 1 度世界各国で開催されている高分子電解質に関する国際会議であり、日本開催は 20 年ぶりである。その 20 年前は、イオン液体研究会重鎮の大野弘幸先生と渡邊正義先生が運営された。今回の ISPE-16 は富永洋一先生(東京農工大)と藤田正博先生(上智大)が実行委員長として旗を振り、以下 9 名の実行委員によって運営された。11 名の実行委員のうち 9 名が大野先生 or 渡邊先生の薫陶を受けていることもあり、ちょっとしたファミリーのような組織であったと思う。私は COIL-2 (2007 年@横浜) をはじめ、これまでにいくつかの国際会議運営に携わらせていただいたが、これらは全て大野先生、渡邊先生ら、いわば「ビッグボス」の下でのお手伝いであった。今回は同世代のメンバーのみで開催する初めての経験で、当初はいささか不安を感じた。しかし富永先生・藤田先生の強力なリーダーシップの中で、事前準備・6 日間の会議は無事に進んだと考えている。以下では時系列に沿って準備・会議の中身を紹介したい。

【開催前】

1. 資金集め:2016 年 9 月 20 日に富永先生・藤田先生が本学を訪問され、渡邊先生に学会開催の Know-How、主に資金集めに関する相談をされたと記憶している。それから 10 ヶ月後、2017 年 7 月 21 日に上智大学にて、第一回実行委員会が開催された。実行委員長のお二人が各種財団へ申請を粛々と進められていたが、当初予算の見通しから資金は不足していた。そこで実行委員が手分けして、関係している企業へ ISPE へのご支援を依頼することになった。スポンサー企業関連の仕切りは田中学先生(首都大学東京)が完璧にこなされ、最終的には 18 社からの手厚いご支援を頂戴することができた。

2. 直前準備:会期の 1 か月前の高分子学会@名古屋にて富永先生と二人で 2 時間ほど準備状況を確認した。会場手配やプログラム編成など大枠に関しては、実行委員長のお二人が一手にまとめられていたが、細々したことが山積していることが分かった。そこで資金集めではほとんど貢献ができず申し訳なく思っていた私は、ここぞとばかりに積極的にお手伝いをする事とした。学生スタッフマニュアル、掲示物などは過去のファイルを ISPE 用に改変することで、それほど時間をかけずに対応できた。私が運営に関与してきた国際会議との大きな違いは、会場の契約時間

Report

に対しプログラムが極めてタイトなことであった。講演での討論が白熱したらすぐに追加料金が発生するレベルであったので、時間厳守を徹底する必要があった。そこでサブスクリーンを設置して残時間を投影することとした。(後述するがこれが功を奏したと思っている。)とにかく細々したことが多く、実行委員長のお二人と私に加えて一川尚広先生(東京農工大)の四人で、開催までの1か月間メールのやり取りが続いた。そんな中、突如藤田先生からの音信が途絶えるという不測の事態もあった。どうやらハードな学内業務とISPE準備で激務続きの中、6月8日の「平成30年度イオン液体研究会」のお世話をされたことで心身ともに疲れ果て、故障者リスト入りしたらしい。しかし2,3日で快復されたので、ISPE準備には支障をきたすことは無かった。

3. 事件:開催まで2週間を切った6月12日の夜に富永先生より実行委員宛に「いやいや、参った。爆弾が落ちてきました。」とメッセージが入った。5名いるPlenary Lectureの1人が参加できなくなったとのこと。実行委員の間では様々な善後策が飛び交ったが、最終的には委員長より渡邊先生に事情を話して打診することになった。翌朝「渡邊先生がPlenary Lectureご快諾」の一報が入り実行委員一同胸をなでおろした。しかもその夕方には渡邊先生からAbstractを富永先生に送っていただいたので、翌朝が締切のAbstract Bookの出稿に間に合わせる事ができた。(渡邊先生、ありがとうございました!)

【開催中】

1. 初日:約200名が事前登録をしていたが受付では混乱も無く、夕方より無事に吉野彰先生(旭化成(株)顧問・LIBTEC理事長)のPlenary Lectureを迎えることができた。ご講演の後、会場を出たホワイエにてWelcome Partyを行われた。4年前のイオン液体討論会と同じ会場なので、参加された方はご存知かと思うが、ホワイエからは山下公園～横浜ベイブリッジ～みなとみらい地区が眺望でき、多くの参加者が夜景を撮影されていた。そして一部の実行委員・学生スタッフ十数名で浴衣を着ておもてなしをした。これは「日本らしいおもてなしをしたい」という富永先生の肝煎り企画で、パーティに花を添えた。



Welcome Partyでの浴衣メンバー達。

2. 講演2日目～最終日:2日目～5日目の朝からそれぞれAusten Angell先生(アリゾナ州立大学)、Maria Forsyth先生(Deakin大学・豪州)、David Mecerreyes先生(Polymer, バスク大学・スペイン)、そして渡邊先生によるPlenary Lectureがあった。8時半開始であったが、ほとんどの参加者が朝から講演を聴講し、最前線の高分子電解質研究に触れた。著名な先生のご講演で残時間のカウントダウンを出し続けるのは不躰かと思ひ、講演の前半はサブスクリーンに講演タイトル・講演者名・所属を映写していたが、むしろ講演者から「残時間を表示して欲しい」とリクエストされるほど、時間を気にしていただいた。講演者・座長・質問者のお気遣いのおかげで、延長料金

Report

が発生することは無かった。2 日目と3 日目の夕方には学生が7 名ずつ Flash Oral として5 分間の研究紹介を行い、良い経験になったと思われる。引き続き夜には1 階にある横浜産貿ホールにてビール片手にポスター発表が行われた。また、5 日目の夕方には Young Presentation として各国の新進気鋭の若手研究者による10 分講演が行われた。短い時間ではあったが、有意義な議論が展開された。



2 日目 Lunch 前の全体写真@横浜シンポジア

3. Banquet:5 日目の夜に横浜港～東京湾を約二時間かけて就航するクルーズ船にて開催された。参加者は中華料理を満喫した後、表彰式が執り行われた。高分子電解質研究で多大な成果をあげられた研究者に贈呈される“Galileo Galilei Award”は、Angell 先生が受賞された。今年85 歳の高齢ではあるが、現在も第一線でご活躍されている先生に参加者一同から惜しみない拍手が送られた。続いてポスター賞の授賞式となった。International Advisory Board メンバーと実行委員による厳正な審査の結果、NuVant 賞(米国の NuVant Systems 社がスポンサー)が3 名、RSC 賞(実際には雑誌名の冠が付与されている)が5 名の学生に贈呈された。ディナー・授賞式で1 時間半近く経ってしまったため、外に出て夜景を楽しむ時間があまり残されていなかったが、参加者は夜のクルーズを満喫できたと思う。



ロイヤルウイング乗船前の記念撮影



授賞式. 左より富永先生、Vito Di Noto 先生 (Padua 大学 (Italy); Galileo Galilei 賞プレゼンター)、Angell 先生、藤田先生

Report

~~~~~

ISPE-16 では 89 件の講演、113 件のポスター発表があり、高分子電解質の基礎から応用まで多くの研究を目の当たりにした濃密な 6 日間であった。10 名以上の当日登録もあったので、最終的には参加者は 230 名以上 (20 か国) となり、6/29 昼に無事閉会することができた。

ISPE の開催期間が、ちょうどサッカーワールドカップのグループステージと重なっていたこともあり、講演会場入口のインフォメーションボードの一角に、試合結果・各グループ順位表を掲載していた。すべて私が手作業で入力していたので、毎朝の更新は正直とても面倒で、「こんな企画しなければ良かった」と激しく後悔していた。しかし ISPE が終わり、ノックアウトステージ (決勝トーナメント) が始まると、「結果の更新しないのか…。それはそれで寂しいな」とちょっとした『ISPE ロス』に陥っていた。どうやら実行委員長のお二人も一週間くらい『ISPE ロス』だったらしい。とは言え、お二人は財団への会計報告など残務処理で忙しくされていたと思われる。

そして ISPE バーチャル特集号が *Electrochimica Acta* 誌から発行される (投稿締切は 10 月中旬)。筆者も現在 (9 月中旬) 投稿原稿を鋭意作成中である。Reject されないことを祈るところである。

2 年前から始動されていた実行委員長の富永先生と藤田先生には、「会議の大成功、おめでとうございます！」と心より申し上げたいです。そして共に準備を進めてきた実行委員の先生方にも厚く御礼申し上げます。また、富永研究室、藤田研究室、そして当研究室の学生による十二分な働き無くして、ISPE-16 の成功はありませんでした。関係学生の皆さんに感謝申し上げます。



# Report

## The 19<sup>th</sup> International Meetings on Lithium Batteries (IMLB) 2018

Hagiwara Group, Graduate School of Energy Science, Kyoto University

Master student Shubham Kaushik

The last IMLB 2016 took place at Chicago, USA during June 19-24. We were fortunate that this year the IMLB was held at Kyoto international conference center, Kyoto, Japan from 17-22 June 2018. It is one of the largest conferences in the area of batteries which can be understood by the number of invited talks and poster presentations. There were over 6 plenary lectures, 20 keynote lectures, 40 invited talks and 917 poster presentations by the prominent researchers from all over the world. Researchers from all around the world: Germany, USA, France, Australia, China, Korea and many more countries came to this event. Several famous companies like Faradion, Samsung, Microvast etc also shared the latest technologies they are working on. Over 20 exhibitions from companies were held.

In this academic meeting, a wide range of topics like novel analytic methods, electrolytes, cathodes, anodes, binders for lithium, sodium and potassium ion batteries were discussed. Although, many talks were about cathodes and anodes yet electrolytes are getting attention of the researchers owing to their vital role in improving battery performance and safety and vast design capability. Among the major types of electrolytes, ionic liquids are widely investigated due to the high safety and good performance in all the battery systems. From this conference, many findings suggest ionic liquids as the promising candidate for the future electrolytes for batteries.

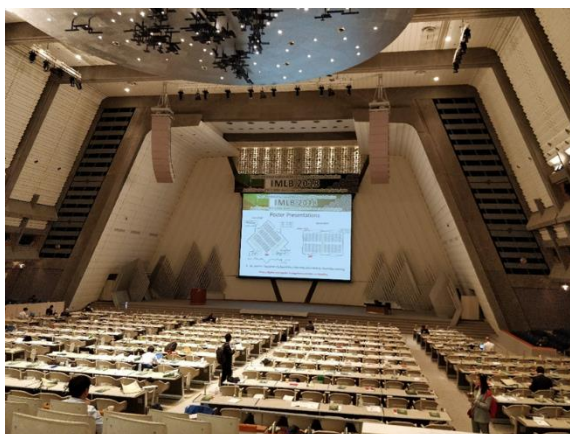


The Kyoto International Conference Center (KICC), IMLB 2018 board at the entrance, beautiful view at the backside of the KICC

# Report

Professor Stefano Passerini from Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Germany gave a wonderful talk on the topic: Ionic liquid-based electrolytes for high-energy batteries. In his talk, he stressed on the idea of using asymmetric (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide (FTFSI) based anion and pyrrolidinium based cations as wide liquid temperature range ionic liquids for the safer and high-performance applications for the countries which have very low ambient temperatures. Another presentation was made by Professor Masayoshi Watanabe from Yokohama National University, Japan on the topic: specific transport properties and electrochemical reaction in solvate ionic liquids. He discussed about the enhancement of electrochemical window and interfacial reactions by introducing glyme based ionic liquids. Moreover, I observed some interesting investigations on ionic liquids in the poster section also.

I felt that this conference was very helpful in many perspectives. I presented a poster and got a lot of questions which increased my knowledge on my topic. In the poster sessions, drinks and food were provided which made a really nice atmosphere for discussing the ideas in a better flow. Moreover, interacting with other researchers provided me a glimpse of the research progress in other areas also. After 5 days of listening to the talks, meeting prominent professors and researchers, I felt more confident and motivated to do better research in the future.



Main hall at KICC

The next conference: the 20<sup>th</sup> International Meetings on Lithium Batteries will be held in Berlin, Germany in 2020. If I get an opportunity, I would like to attend it.

# Overseas Experience

## 留学(Sabbatical Leave)体験記 ～フリードリヒ・アレクサンダー大学 エアランゲン=ニュルンベルク校～

(国研)産業技術総合研究所 化学プロセス研究部門  
主任研究員 牧野 貴至

### 1.はじめに

2016年2月1日から2017年1月31日まで、フリードリヒ・アレクサンダー大学 エアランゲン=ニュルンベルク校（エアランゲン・ドイツ、以下 FAU）の Institute of Chemical Reaction Engineering（Head of Institute: Prof. Peter Wasserscheid、以下 CRT）に Visiting Researcher として滞在しました。FAU は 1742 年に設立された歴史ある大学で学生総数は ~25,000 人です。また、CRT は 1965 年に設立された研究所で、Prof. Wasserscheid のグループでは 6 人のグループリーダーの下、100 名以上の学生がイオン液体、触媒、バイオマス、水素などをテーマにした多様な研究を進めています。本記事は、CRT 滞在中の研究生活・日常生活についてまとめたものです。タイトルに記載しました通り sabbatical leave を取得しての滞在でしたので、留学を検討している方々へのご参考にはならない内容があるかもしれませんがご容赦下さい。



FAU の理工学系キャンパス。エアランゲンの南端に位置しています。

### 2.ドイツ渡航前

弊所には、最長 1 年間の sabbatical leave を取得できる制度があり、海外滞在のための旅費・生活費が支給されます。私は、この制度を活用して、FAU に 1 年間滞在しました。本制度では研究課題の制限はなく（申請内容は厳正に審査されます）、滞在先からお給料をいただく必要もありませんので、行きたいところに行くことができました。数多くの研究室を候補に挙げましたが、最終的に CRT を選択したポイントは、化学工学系で分離工学以外の研究室（私の主な研究課題は「イオン液体を用いたガス分離精製技術の開発」）で、研究機関だけでなく民間企業とも共同研究を進めており、数多くの研究者が集うことでした。なお、Prof. Peter Wasserscheid（以下 Peter）とは国際会議で何度かお話をし、事前に上記の情報と滞在の内諾をいただいていた。

弊所内での選考を経て採択された後、渡航の準備を開始しました。FAU には”Welcom Center”という海外からの研究者・ポスドクの受け入れ手続きを一手に引き受ける組織があり、私もこちらに全てお願いしました（学内・役所の手続きから、銀行口座の開設、住居や電話の契約まで！）。私が頻繁に催促しただけでなく、Welcome Center の仕事の進め方が

# Overseas Experience

良かったのだと思いますが、過去の留学体験記執筆者の方々が仰っていた類のトラブルがほとんどなく、留学を検討している皆さんの参考にならず恐縮ですが、書類手続きや住居確保に関してはストレスなく進みました（なお、ドイツで研究者として滞在する際、ビザは入国後に市役所で申請しますので、渡航前は証明書類を準備するだけ）。あまり話題に上がりませんが、ドイツのような先進国であっても、渡航前の予防接種は複数受けることが推奨されていました。日本は治安が良く安全という話はよく聞かれると思いますが、健康面でも安全ということを強く実感しました。

## 3.CRT での研究生活

CRT では「Supported Ionic Liquid Phase (SILP)を用いた不均一系気相反応」の研究に取り組みました。SILP は、多孔質粒子に担持させたイオン液体中に金属錯体などを固定化した触媒です。均一系触媒を不均一系触媒のように取り扱える、金属錯体やイオン液体の構造制御による最適化が容易であるなどの特徴があり、CRT の Dr. Marco Haumann (以下 Marco) のグループが精力的に研究を進めています。私は、Marco の研究グループの Visiting Researcher として 1 年間を過ごしました。さて、SILP の主な課題は、高粘度のイオン液体を用いるために物質拡散が遅いこと、炭化水素などの中性ガスの溶解度が低いことです。そこで、CO<sub>2</sub> が溶解したイオン液体を反応場として、これらの課題を解決することを試みました。CO<sub>2</sub> が溶解したイオン液体は粘度が低下する上に、中性ガスの溶解度が増加することが報告されていたためです。結果の一例を述べますと、エチレンのヒドロホルミル化反応をモデル系とし、CO<sub>2</sub>+1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (CO<sub>2</sub> 分圧 1.5 MPa、温度 100 °C)を反応場に用いると、エチレンの反応率が 90 %にまで上昇することを明らかにしました（同温度で CO<sub>2</sub> 分圧 0 MPa 時は反応率 42 %）。

CRT での研究で最も苦労したことは実験装置の組み立てでした。自前の研究予算がなかったので、消耗品以外の構成品を各所に交渉して確保することから始めて、配管・配線・メンテナンスなどを行い、3 ヶ月ほどかけて装置が完成しました。試験運転開始後もトラブルの解決を進め、まともに動き始めた頃には渡航から 5 ヶ月ほど経過していました。海外で装置をゼロからくみ上げたのはとても良い経験だったと思いますが、本格的に実験できたのは半年程度でした。留学を検討されている方々は、装置も含めて、滞在先とご相談されると良いと思います。一方、研究生活で面白かったことのひとつは、修士の学生さん（以下 Christian）と一緒に研究を進めたことです。彼に限ったことではないのですが、Marco のグループの学生達は相手が Marco や Peter であっても、理論的に作業仮説や考察を主張していました。経験・知識不足で筋違いになることもあるのですが、物怖じせずに議論する姿勢は素晴らしいと思います。私にとっても、研究を進める上で Christian を納得させるため、数多くの情報を集めて英語で説明する必要がありましたので、大変良い勉強になりました。留学される方々も始めは戸惑うかもしれませんが、引っ込み思案にならず議論に



# Overseas Experience

参加していった欲しいと思います。また、研究生活で驚いたことのひとつは、Peter とのディスカッションでした。Peter は多忙でほとんど CRT に居らず、2 ヶ月に 1 回程度しか進捗を報告できなかったのですが、それにもかかわらず、短時間で内容・課題を把握し、有用な提案をしてくれることには驚きました。これを全ての学生に行うのですから、世界のトップレベルは解決策（科学的・技術的問わず）の発想力が本当に凄いと感じました。

さて、過去の留学体験記でもしばしば述べられていますが、CRT も例に漏れず、夜遅くまで実験はできません。実験は 8 時から 18 時までと定められており、それ以外の時間は実験室が施錠されます。その時間帯以外でもデスクワークは認められていますが、それでも 19 時過ぎには建物が真っ暗になります。また、金曜日午後になると、週末の旅行などのため、徐々に人が居なくなります。また、8 月・12 月には、スタッフであっても 2 週間から 3 週間くらいの休暇を取っていました。日本と比べて実験時間は少ないのに同じくらいの成果を出せるのは不思議でしたが、オンオフをしっかりつけて実験に集中しているだけでなく、実験を始める前の準備に長時間をかけている（博士課程に進んだ Christian は、3 ヶ月くらい実験できず、論文読み込みと議論のみだったそうです）のも理由かもしれません。



著者が CRT で製作した装置。  
製作に 3 ヶ月かかりました。

## 4. ドイツでの日常生活

書き始めるとキリがないので 2 点だけご紹介します。

FAU のあるバイエルン州では、レストランを除くお店は 20 時までに閉店します。さらに、土日はほぼ閉店（土曜のお昼まで開いているお店もあります）なので、平日の遅くとも 19 時までに仕事を終えるというのは、そうしないと日常生活に支障をきたしてしまうという切実な理由もあります。私は 18 時過ぎには仕事を切り上げ、スーパーマーケットに行くようにしていました（日本ではおよそ考えられないことですが、19 時半頃に行くと品物がなくなっています）。また、これらのお店では英語が通じないことも多く、必要最低限のドイツ語が身につきました。大学内は英語だけで済みますが、ドイツ語を少しでも使えるとより楽しくコミュニケーションできます。

ドイツ人に倣って、というわけではないのですが、週末はよく旅行に出かけました。CRT の学生に「ドイツ人より詳しいんじゃない？」と言われる頻度で各地を巡っていましたが、

# Overseas Experience

観光地だけでなく他大学の研究室を訪問することも目的としていました。Marco 含め CRT のスタッフは数多くの共同研究を進めていたので、彼らの幅広い人脈を利用して研究者のネットワークを拡げることができたことは今後の大きな財産になると思います。週末のもうひとつの過ごし方はドイツのビールを楽しむことでした。エアランゲンだけでも醸造所が 3 つあり、醸造所・季節毎に風味が異なるビールが提供されるので、頻繁に醸造所やビアレストランに通ってビールを楽しんでいました（CRT のメンバーとコミュニケーションを取る大事な時間でもありました）。



初夏の週末、ビアレストランにて。  
右端が筆者です。

## 5.おわりに

以上、私が経験したことの一部をご紹介しましたが、留学を検討されている皆様のご参考になれば幸甚です。新しい研究課題を見つけるだけでなく、世界のトップクラスの研究者の考え方に触れることができ、人的ネットワークを広げられるなど、海外で過ごした時間は貴重な財産になります。チャンスがあれば是非チャレンジして欲しいと思いますし、今はチャンスがなくても国際会議等で積極的にコンタクトを取ってみてください。また、同じ留学なら、良い季節（ドイツなら 5 月から 8 月がベスト）に滞在して、積極的に各地を訪問することをお勧めします。末筆ではございますが、快く送り出してくださいました金久保 光央 氏、快く受け入れて下さいました Prof. Peter Wasserscheid と Dr. Marco Haumann、本記事を執筆する機会をいただきました編集委員の先生方に心より感謝致します。

# Overseas Experience

## 留学体験記 ～レーゲンスブルク大学、ドイツ～

新潟大学大学院自然科学研究科数理物質科学専攻

博士後期課程2年 渡辺日香里

博士前期課程1年 荒井奈々

### 1. 初めに

私たちは、新潟大学大学院の学生として梅林泰宏教授指導の下、日々研究活動に努めております。その研究活動を行う中で、ドイツはレーゲンスブルク大学の **Reichard Buchner** 教授の元に訪問し研究させていただく機会をいただきました。今回「留学体験記」を執筆させていただくにあたり、3週間の研究生活やそれを終えての心境の変化等を共著でまとめました。本体験記が留学を検討し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。留学経験を体験記として執筆する機会をくださいました、編集委員の先生方、学生の身でありながら快く送り出してくださいました梅林泰宏先生にこの場を借りて感謝申し上げます。

### 2. 留学先の紹介と留学のきっかけ

私たちは今年 6 月下旬から 7 月中旬までの 3 週間、**R. Buchner** 教授のもとを訪問させていただきました。**Buchner** 教授は、電解質溶液に誘電緩和測定を世界で初めて適用した世界的権威の一人であり、電解質溶液のみならず、ポリマー電解質でも高い実績を有しています。当研究室と **Buchner** 研の交流は、2011 年にラ・グランド・モット(仏)で開催された溶液化学国際会議(ICSC)にて、当研究室の当時の学生が擬プロトン性イオン液体についてのポスター発表を行い、**Buchner** 教授と議論させて頂いたことから始まりました。2011 年と 2014 年に誘電緩和測定の実験手法を学ぶために **Buchner** 研に学生を派遣、2015 年には **Buchner** 研の博士課程の学生が当研究室に滞在し、**Raman** 分光を中心に研究を行うなど、この数年間、研究交流を進めてきました。



レーゲンスブルクの街並み

現在、それぞれのテーマに関しての学術論文を執筆する中で、誘電緩和測定データの解析手法の取得およびデータの解釈について深く **Buchner** 教授とディスカッションする必要を感じていました。そうした中で、梅林先生からの「是非、ドイツに行って学んでください。」という有り難い後押しがあり、レーゲンスブルク大学への留学を決意しました。3 月から自ら **Buchner** 教授にコンタクトを取り、何度もメールをやり取りさせていただき、日程や実験計画の調整を行いました。宿泊先や航空券の手配、持っていく試料の準備など二人で協力し合い、なんとか留学を実現させるこ

# Overseas Experience

とが出来ました。突然の申し出にも関わらず、快く私たちの訪問を受け入れてくださった Buchner 先生には大変感謝しております。

## 3. 研究の紹介

渡辺は擬プロトン性イオン液体、荒井は溶媒和イオン液体について学部学生頃から梅林泰宏教授の指導のもと研究を行ってきました。*N*-メチルイミダゾールと酢酸の等量混合液体は有意なイオン伝導率を有し、これまでプロトン性イオン液体だと考えられてきました。しかしわれわれは、混合液体中には電気的中性分子しか存在しないことを明らかにし、このような液体を擬プロトン性イオン液体と呼び、擬プロトン性イオン液体中で起こりうる特異的なプロトン伝導を超 Arrhenius プロトン伝導と呼ぶことを提案しています。水素結合の切断・形成だけで電荷が輸送される Grotthuss 機構のような特異的なプロトン伝導では、第 2 水和圏の水分子がプロトン経路となる水素結合を形成する配向への回転が律速過程であるように、特異的なプロトン伝導にはプロトンキャリアの回転運動が重要な鍵を握ります。一方で、オリゴエーテルであるグライム類 *Gn* と種々のリチウム塩の等量混合で得られるリチウム-グライム錯体系溶媒和イオン液体は、電極/電解液界面でリチウムイオンがグライム交換反応を経て高速に輸送されるドミノ式リチウムイオン伝導することが提案されています。最近、われわれは、*G2*、*G3* および *G4* からなる一連のリチウム-グライム錯体系溶媒和イオン液体の誘電緩和スペクトルを広い周波数帯域で調査し、最も遅い緩和過程の時定数がモルイオン導電率および粘性率とよい相関があることを見出しました。この緩和は従来希薄溶液には見られないほど極めて遅く、溶液中のイオン伝導の緩和を捉えた初めての例であると言えます。このような擬プロトン性イオン液体や溶媒和イオン液体で見られる特異的なイオン伝導を明らかにするためには、誘電緩和測定による回転ダイナミクスからのアプローチが有用であり、今回渡航しました。

## 4. 現地での研究生活

ドイツ、レーゲンスブルク大学では、研究活動が博士課程の学生から始まるという点が日本の大学と大きく異なります。修士の学生は自分の研究室を決める時期であり、いくつかの研究室を体験しながら自分が所属する研究室を決めるそうです。このような流れは、ヨーロッパでは割と一般的なようでした。他研究室から実験を行うために訪問していたポーランド人によると、ポーランドでも修士の時期は、博士課程やそれ以上の先輩学生とともに行動し、実験を見学して研究技術を学ぶそうです。また、多くの学部学生が小さなころから *chemist* として生きていくという強い気持ちとともに入学しており、高い志を持って博士課程に進む学生が多いと思いました。だからこそ、素晴らしい研究成果が得られるのだと思いました。滞在中、私たちは週に 1 回あるセミナーに参加させていただく機会もいただきました。セミナーには、分野を超えた複数の研究室の博士課程と修士課程の学生が参加し、そこで博士課程の学生が行う発表に対して、修士学生も含めた活発な意見交換が行われていました。分野を超えて意見交換を行うことで、自分の研究を客観的な



# Overseas Experience

視点から見直すきっかけとなるそうです。日本で研究活動する自分たちと比べて、環境や考え方など異なる部分がとても多いと思いました。

3週間の滞在で、Buchner 教授からはデータ解釈に関して多くの知見をいただき、さらなる研究の発展が期待できる成果を得ました。また留学生活の中では、自分たちと異なる点・同じ点を見つけるたびに、自分たちが行ってきた研究生活の強みや弱みを客観的に見直す機会を得ることができました。



Buchner 研での実験風景

## 5. おわりに

ドイツに着いて最初の方は、大学の外では英語が通じないなど、戸惑いの連続でした。しかし私たちの拙い英語に対しても熱心にご指導、ディスカッションしてくださった Buchner 教授、PhD の学生さんのおかげで、期待以上の研究成果を挙げることができました。また実験や解析テクニックだけでなく、学生さん方の研究に取り組む姿勢や chemist としての高い志など、日本にいてだけではわからないことを多く学ぶことができました。さらに、実験中にデータがおかしいという問題が起きましたが、自分たちで考え、原因を明らかにし、解決することができ、自分たちがこれまで培ってきた研究テクニックや考え方を試せる機会になったと同時に自信にも繋がりました。今後留学する機会がある方は、大変なこともあります、得られるものがそれ以上に多いと思いますので、是非頑張ってくださいと思います。



Buchner 研の方々と

# 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9回イオン液体討論会■

日時: 2018 年 10 月 29 日(月)-30 日(火)

会場: 米子コンベンションセンター

懇親会: 米子ワシントンホテルプラザ

#### 第3回イオン液体研究会「若手の会」

日時: 2018 年 10 月 28 日(日)-29 日(月)

会場: 皆生温泉 東光園

#### ■APCIL-6■

The 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes

<https://sites.google.com/site/apcil6homepage/home>

October 31 – November 3, 2018

Yonago Convention Center "BiG SHiP" in Yonago city, Tottori, Japan.

Host: Ionic Liquid Research Association Japan

Organizer: Tottori University, Center for Research on Green Sustainable Chemistry

Co-organizer (tentative): The Chemical Society of Japan, The Electrochemical Society of Japan, The Society of Polymer Science Japan, The Japanese Society for Process Chemistry, The Society of Synthetic Organic Chemistry, Japan

#### ■平成31年度イオン液体研究会■

慶應義塾大学

#### ■第10回イオン液体討論会■

大阪大学

### 関連国際会議

#### ■EMLG/JMLG annual meeting 2018 (第41回溶液化学シンポジウム併催) ■

日時: 2018 年 11 月 4 日(日)-8 日(木) 場所: 名古屋大学

URL: <http://www.solnchem.jp/emlg2018/index.html>

#### ■8th International Congress on Ionic Liquids (COIL-8) ■

May 14-17, 2019 Beijing・China

URL: <http://coil-8.csp.escience.cn>

# Editorial Note

## ■編集後記

サーキュラー9号より編集委員として関わらせていただいております、金沢大学の黒田です。本号では木村研究室(同志社大)に TOPICS をご執筆いただきました。本記事の筆頭著者である岡副くんは、第2回若手の会での口頭発表を自ら志願してきた猛者です。ぜひ楽しんでお読みください。また、開催報告をご執筆いただいたイオン液体研究会では、上智大の藤田先生にお呼ばれして口頭発表をさせていただきました。とっても素晴らしい口頭発表会場と懇親会会場をご用意いただき、どうもありがとうございました。学会参加報告では、編集委員でもある小久保先生(横浜国大)と萩原研究室、Kaushik さん(京都大)にお書きいただきました。小久保先生は ISPE-16 へ実行委員としてご参加なさったとのことで、力の入った一報が読めるかと思います。実行委員としての視点も併せてお楽しみください。留学体験記では、牧野博士(産総研)、梅林研究室の渡辺さんと荒井さん(新潟大)にご執筆いただきました。牧野博士はサバティカルで行かれたということで、私もサバティカルを夢見ながら楽しく拝見することができました。(まずはテニユアトラックを無事にパスせねばですが・・・！)

また先日、分析化学会の学会誌「ぶんせき」に寄稿させていただき、製本版が届いたのですが、そこには旅行記が載っていました。本当にただの個人の旅行記という、個人的には驚きを隠せない内容でした。旅行記が良いかはどうかはさておき、比較的新しい分野であるイオン液体の会だからこそ、枠組みにとらわれない斬新なサーキュラーを作っていきたいと思っております。例えば、研究だけではなく、研究者そのものの顔が分かるようなインタビュー記事などどうでしょう。そんなことを皆さんと鳥取の懇親会などで議論させていただきたいなー、などと思いを巡らせています。さて長くなりましたが、このあたりで締めくくらせていただきます。10月の討論会もしくは半年後の次のサーキュラーにてお会いしましょう！

## ■編集委員

松本 一彦 (京都大学大学院エネルギー科学研究科・准教授)

小久保 尚 (横浜国立大学大学院工学研究院・特別研究教員)

黒田 浩介 (金沢大学理工研究域・助教)

## ■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](mailto:ionicliquid@officepolaris.co.jp)

## ■著作権について

本サーキュラーに掲載されている記事の著作権はイオン液体研究会に属します。