



イオン液体研究会 サーキュラー No.3

CONTENTS

P1 代表世話人挨拶
イオン液体研究会代表世話人
鳥取大学大学院工学研究科 伊藤 敏幸

P2 TOPICS
イオン液体を用いたソフトマテリアル
横浜国立大学共同研究推進センター 安田 友洋
横浜国立大学大学院工学研究院 渡邊 正義

P11 会議開催報告
平成26年度イオン液体研究会報告
東京工業大学大学院理工学研究科 大内 幸雄

P14 会議参加報告
ILED2014
東京農工大学大学院工学府 大野・中村研究室博士後期課程3年 鶴巻 晃子
17th International Meeting on Lithium Battery (IMLB2014)
横浜国立大学大学院工学研究院産学連携研究員 万代 俊彦
EUCHEM 2014 Molten Salts and Ionic Liquids XXV
一般財団法人 電力中央研究所 関 志朗

P19 事務局からの連絡
関連行事のご案内
会員からの募集

Greetings



EUCHEM で学んだこと

イオン液体研究会代表世話人 伊藤 敏幸
(鳥取大学大学院工学研究科)

さる7月6日～11日にエストニアの首都タリンで開催されたイオン液体・溶融塩のEUCHEMに出席しました。タリンは13世紀から14世紀にハンザ同盟都市として栄えた港町で、城内には中世の町並みがそっくり保存されています。強国に支配されてきた辛い歴史を持っていますが、人々はフレンドリーで素敵な町でした。

今回参加したEUCHEMは完全シングルセッションの講演会とポスター発表会で構成されていました。講演のなかではミラノのMeleさんの ^{129}Xe をプローブに使用してイオン液体の構造を調べる研究が印象に残っています。Xeの天然安定同位体のうち核スピン1/2+のNMR感受性同位体 ^{129}Xe が26.4%を占めます。イオン液体を脱気したのちXeガスで飽和させると、イオン液体のなかに単原子分子であるXeが入り込みますので、この状態で ^{129}Xe -NMRを観測すると、イオン液体の構造を反映して ^{129}Xe のケミカルシフトが変化します。なるほど良いアイデアだと思いました。もっとも、一部がすでに論文として昨年報告されており(*J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 1608)、 ^{129}Xe -NMRのケミカルシフトで溶液中の溶質分子の存在状態を調べる試みはすでに1993年に始まっていますので、物理化学の先生方から「そんなの知らなかったの？」と笑われそうですが、「Xeには多くの同位体がある」程度の知識しかない有機合成屋の小生にとっては新鮮な話でした。単なる妄想に終わるかもしれませんが、このアイデアをなにかに活かせないかな、と密かに考えています。シングルセッションの学会の良さは、このように、いままで気がつかなかったヘテロな知識が入ることだと思います。

最近、自分の研究対象外の分野にはあまり興味を示さない若い方が増えてきたように感じますが、ヘテロな知識は研究の強力な武器になるはずで、イオン液体研究会ほど多彩でヘテロな研究者の集まりの会は少ないと思います。本会のサーキュラーで、「知識の幅が広がったな」と感じていただけると幸いです。

イオン液体を用いたソフトマテリアル

横浜国立大学共同研究推進センター 安田 友洋
横浜国立大学大学院工学研究院 渡邊 正義

1. はじめに

近年、各種材料^[1]、電気化学デバイス用電解液^[2]、有機合成用溶媒^[3]、潤滑油^[4]等様々な用途へイオン液体を活用しようという試みが進められている。典型的なイオン液体は、①~400°C に及ぶ広い液体温度範囲、②不揮発性、③難燃性、④良好な化学的安定性、⑤イオン伝導性（自己解離性）など、一般的な分子性溶媒とは異なる特徴を有している。加えて、様々なカチオン、アニオンが候補となるため、分子デザインの柔軟性が高く、①~⑤の特徴と合わせて、基礎研究および応用研究の対象として大変興味深い物質群である。

高分子材料と溶媒を組み合わせることにより得られる、ゲル、液晶、コロイドといったソフトマテリアルのうち、刺激応答性を示す材料はインテリジェント材料（または、スマート材料）の一つとして注目されている。代表的な例としてはソフトアクチュエータ^[5]や、水中で LCST 型相挙動（後述）を示す poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm) を利用した細胞シート^[6]等が挙げられる。従来のソフトマテリアルでは、水を中心とした分子性溶媒が用いられているため、その蒸発が顕著でない温度域に用途が制限される本質的な問題があった。もし、イオン液体に置き換えることができれば、使用温度範囲が飛躍的に拡大し、これまで提案されてこなかった新材料への展開が可能となると期待される。

ここで、イオン液体の特徴について、化学構造という観点からもう一度見直してみよう。物質の融点 (T_m) は下記の式で表される

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m}$$

上式のうち、 ΔH_m は融解エンタルピー、 ΔS_m は融解エントロピーである。この式から ΔH_m が小さく、 ΔS_m が大きい程、融点が低くなると考えられる。イオン液体となる塩は、alkylmethylimidazolium cation ($[C_n\text{mim}]$) や bis(trifluoromethanesulfonyl)amide anion ($[\text{NTf}_2]$) のように、構成するイオンの大きさが比較的大きく、電荷が非局在化していることが多い。このことが ΔH_m の主な原因であるクーロン相互作用を低減させていると考えられる。また、イオンのコンフォメーションの自由度が高く、非対称であることが ΔS_m を増大させ、融点低下に大きく寄与していると考えられる。

このようなイオン液体の構造的な特徴は、イオン液体やその混合物に働く相互作用、および構造形成にも大きな影響を与えている。例えば、imidazolium cation のアルキル鎖を伸張すると、イオン性の部位同士と非イオン性の部位同士がそれぞれドメインを形成し、ナノ相分離構造を形成することが知られている^[7]。また、イオン液体に他の分子を溶解した場合、溶解した分子の極性に応じて配位構造を変える。このことによって、塩であるにもかかわらず DMSO 等の高極性

Topics

溶媒からベンゼンなどの低極性溶媒まで、様々な溶媒と相溶することが可能である^[8]。イオン液体と高分子からなるソフトマテリアルを創製するためには、両者に働く相互作用、およびそれに起因する相挙動について理解しなければならない。

イオン液体を用いた材料研究は広範に渡る^[1]。当研究室では高分子とイオン液体からなるソフトマテリアルに注目し、これまで研究を行ってきた。本稿ではイオン液体—高分子系の相挙動、それを利用した新規応答材料について、本研究室の成果を中心に紹介することをお許し頂きたい。

2. イオン液体／高分子系の相挙動

イオン液体中の高分子の相挙動についての先駆的な研究としては、米ミネソタ大の T. P. Lodge らの仕事^[9]を挙げることができる。彼らはイオン液体と相溶する poly(ethylene oxide) (PEO) ブロックと、非相溶な polybutadiene ブロックからなるジブロックコポリマーをイオン液体 $[C_4mim]PF_6$ に分散し、TEM 観察を行った。その結果、PEO ブロックの長さに応じて spherical micelle、worm like micelle、bilayered vesicle と形態が変わることを報告している。

ほぼ同時期、当研究室ではイオン液体中における高分子の特異な温度応答性を発見した。図 1 に poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAm)、および poly(benzyl methacrylate) (PBnMA) をイオン液体 $[C_2mim][NTf_2]$ に分散させ、温度による可視光の透過率の変化を測定した結果を示す^[10, 11]。PNIPAm を分散した場合は、室温付近では透過率 0% であるが、34°C 以上では急激に溶解度が増大し、透過率は 100% となる。一方、PBnMA を分散した場合は、室温では完全に溶解し、透過率が 100% であるが、104°C を過ぎたあたりから急激に濁り始め、透過率は 0% になる。前者の場合、上限臨界溶液温度型 (UCST: Upper Critical Solution Temperature)、後者の場合、下限臨界溶液温度型 (LCST: Lower Critical Solution Temperature) の相挙動と呼んでいる。PNIPAm が水中で LCST 型相挙動を示す^[12]のに対し、イオン液体中では UCST 型相挙動を示すのが興味深い。

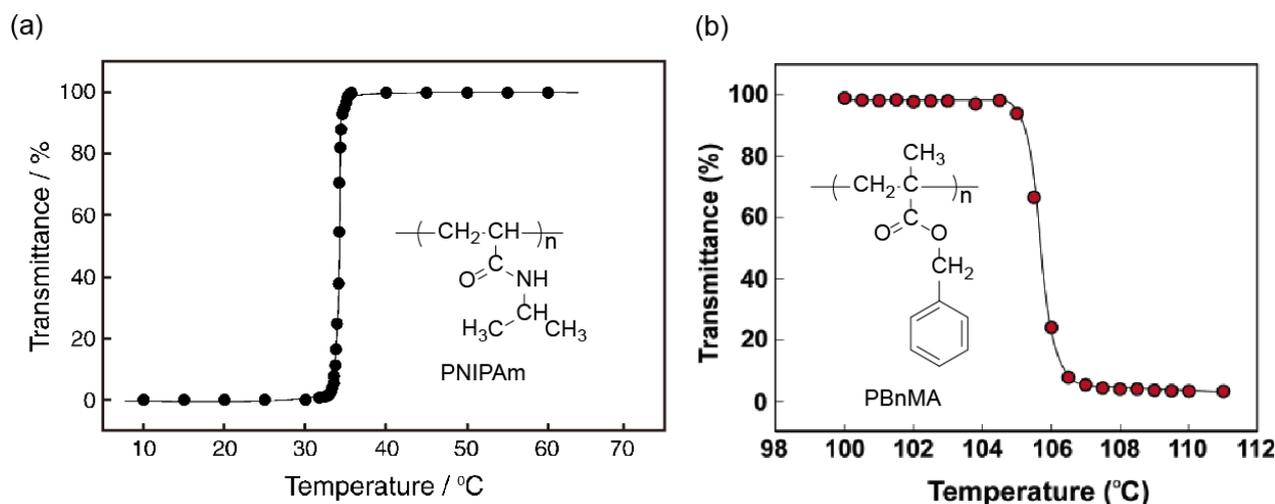


図 1 $[C_2mim][NTf_2]$ にポリマーを分散させた系の UV 光透過率の温度依存性
(a) PNIPAm^[10] (b) PBnMA^[11]

Topics

3. イオン液体と高分子の相溶性を決める因子

イオン液体中における相挙動の違いは何に起因するものであろうか？一般的に合成高分子の溶解現象の理解には溶解度パラメータが良く用いられている。しかしながら、イオン液体の場合、溶解度パラメータでは説明できないことが多い。それはイオン液体の凝集力にはクーロン相互作用の寄与が大きい、高分子の溶解にクーロン相互作用が大きく関与しない場合が多いためである。従って、相挙動の理解には違うアプローチが必要となる。

Poly(ethyl glycidyl ether) (PEGE)も[C₂mim][NTf₂]中で LCST 型相挙動を示すことを見出した。この PEGE について、我々は分子量の異なる高分子を合成し、[C₂mim][NTf₂]中での相図の作成を行った^[13]。図 2 に作成した相図を示す。各プロットよりも上側の領域では 2 層に分かれ、下側の領域では相溶して 1 層となる。また、ある組成と LCST 以上の温度が与えられた場合 (図中 A)、その点より、左右に水平に移動してプロットと交差した地点の組成 (χ_1 、 χ_2) に分かれる。相図より得られる LCST 以上の温度における 2 層の組成から、van't Hoff プロットを作成することにより、溶解における熱力学的パラメータを算出することができる^[14]。その結果、[C₂mim][NTf₂]への PEGE の溶解において、 ΔH_{mix} 、 ΔS_{mix} 共に負であることが分かった。このことは、PEGE が[C₂mim][NTf₂]に溶解する際、何らかの相互作用が働き、構造形成が起こっていることを示している。

そこで、カチオン構造の異なる様々なイオン液体への PEGE の溶解挙動を観察したところ (図 3(a))、以下のことが観測された。

- (1) Ammonium 系や phosphonium 系よりも imidazolium 系への溶解度が大きい。
- (2) Imidazolium cation のアルキル鎖を伸張すると LCST 相転移温度が上昇した。
- (3) Imidazolium cation の 2 位のプロトンにメチルキャップすると、LCST 相転移温度は大きく低下した。

以上の結果から、イオン液体と PEGE の相溶性には、高分子の O 原子と imidazolium cation の (2 位の) 酸性プロトン間に働く水素結合、およびアルキル鎖を伸張することによるイオン液体自身の構造形成が重要な役割を果たしている事が見出された。そこで、O 原子の含有量の異なるポリエーテル類のイオン液体中での相挙動を調査したところ、O 原子の含有量が低下すると

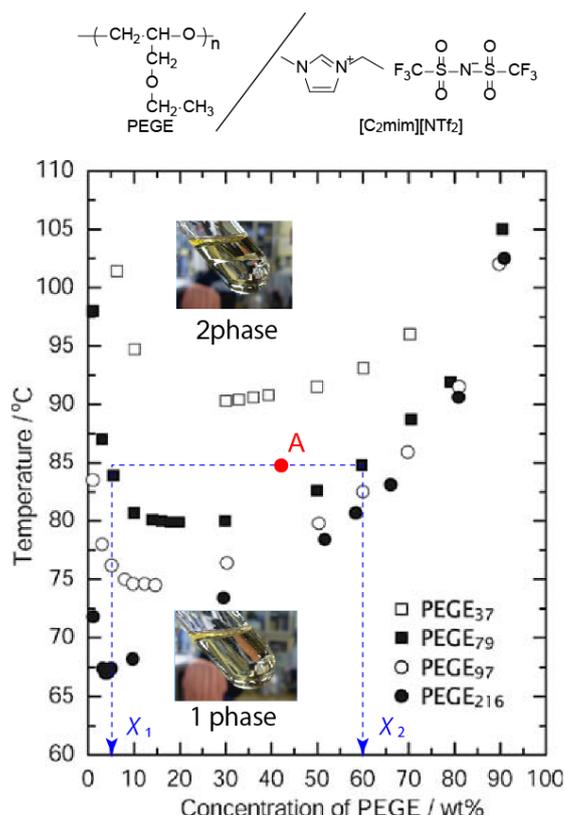


図 2 PEGE/[C₂mim][NTf₂]系の相図^[13]

Topics

もに可溶→LCST→不溶と変化することが分かった (図 3(b))。

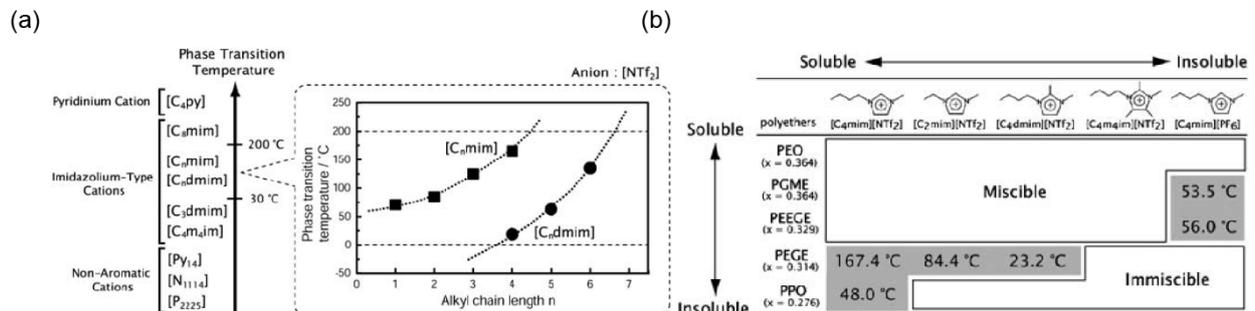


図 3 (a) イオン液体の構造と LCST 相転移温度の相関性 (b) 酸素原子の含有量の異なるポリエーテルの相挙動。X はポリマー構造中の酸素原子の重量分率^[14]

4. IL/高分子系の相挙動を利用した機能性ソフトマテリアル

本項では、当研究室で報告してきたイオン液体の相挙動を利用した刺激応答システムを説明する。相挙動の異なるポリマーをブロックコポリマー化することにより、様々な刺激応答性のシステムを創り出すことができる。これまでに懸濁重合により、水中で LCST を示し、[C₂mim][NTf₂] 中で UCST を示す PNIPAm を架橋してコアとし、PEO をコロナとするナノゲル微粒子を作製した。この微粒子を水/[C₂mim][NTf₂]系に分散すると、温度に応答する水層—イオン液体層間のシャトリング現象が観察された (図 4)^[15]。即ち、低温では水層で水ゲルコロイド微粒子として分散するが、温度上昇とともに LCST 現象によりコアから水を吐き出し、ある温度以上ではイオン液体層に移動した。さらに温度を上げると、UCST 現象によりコアが膨潤しイオンゲルコロイド微粒子として分散するようになった。温度を下げると、再び水ゲルとして水層に分散した。

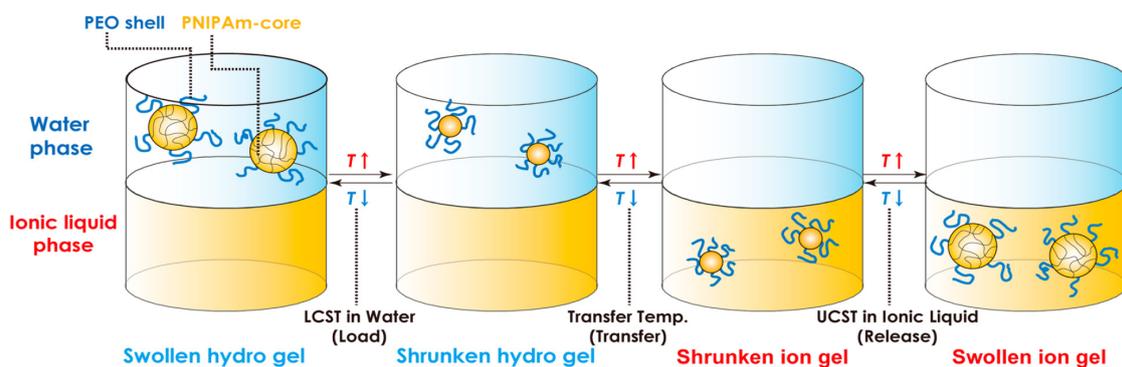


図 4 水層 (上層) —イオン液体層 (下層) 間のシャトリング現象^[15]

相挙動に光刺激応答性を賦与することも可能である。PNIPAm や PBnMA の側鎖の一部を可逆な *cis-trans* 光異性化を起こすことで知られている azobenzene に置換して得られるポリマーは、

Topics

光照射により相転移温度が変化することを見出している^[16]。本研究では一部を azobenzene に置換した PNIPAm と PEO のブロックコポリマー (PEO-*b*-P(AzoMA-*r*-NIPAm)) を精密重合法によって合成した (図 5)。このブロックコポリマーは低温では P(AzoMA-*r*-NIPAm) セグメントをコア、PEO セグメントをコロナとする micelle を形成しているが、温度を上げると P(AzoMA-*r*-NIPAm) の UCST により、unimer 状態で溶解するようになった。このとき、Azobenzene 構造が *cis* 体の時は *trans* 体の時よりも極性が大きいため、低い相転移温度を示す。その結果、両者の相転移温度の間の温度領域では、光照射による可逆的な micelle-unimer の相転移が可能であった (図 6)^[17]。

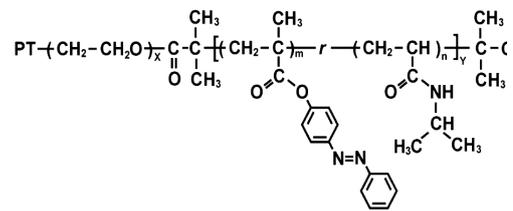


図 5 PEO-*b*-P(AzoMA-*r*-NIPAm) の化学構造

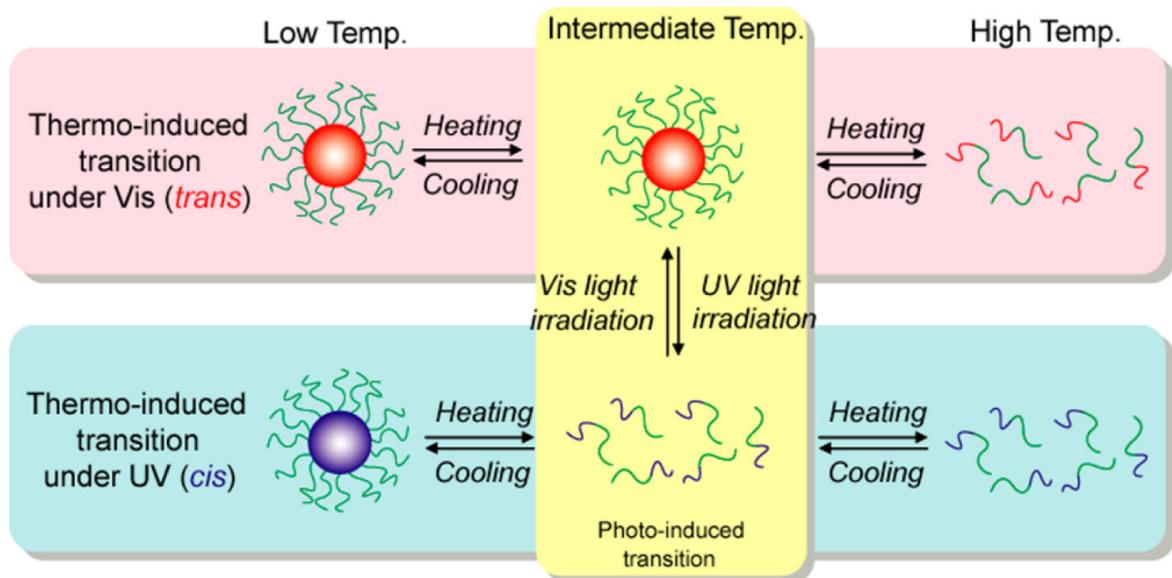


図 6 光刺激による micelle-unimer 間の相転移^[17]。

5. ブロックコポリマーおよびイオノマーからなるイオン液体複合膜の創製と新しいソフトマテリアルとしての可能性

イオン液体をアクチュエータ等のデバイスに適用するためには、高分子などによる固体化 (ゲル化) が必要である。Poly(methyl methacrylate) (PMMA) や poly(ethylene oxide) (PEO) はイオン液体と親和性が高い。これまでに、イオン液体中で架橋剤と共に methyl methacrylate をラジカル重合することにより、イオン液体を含有する高分子ゲル (イオンゲル) が作製可能であることを報告している^[18]。しかしながら、このような化学架橋ゲルの場合、再溶解することができないため、目的に応じた成形をすることが難しい。一方、分子間相互作用に基づく物理架橋ゲルは、共溶媒を用いて再溶解が可能であり、汎用性が高い。そこで、イオン液体に非相溶な polystyrene

Topics

(PSt)と相溶するPMMAからなるトリブロック共重合体SMS-n(nはPMMAセグメントの重合度 図7))を合成し、 $[C_2mim][NTf_2]$ との複合化を試みた^[19]。このトリブロック共重合体では、PMMAブロックがイオン液体と相溶する一方、PStブロックは相溶しないため、物理架橋点を形成すると考えられる。得られた複合体のレオロジー測定の結果から、SMS-nの重量分率が増加するに従い貯蔵弾性率が増加し、ある比率以上でゲル化することが分かった。特に48量体のPMMAセグメントからなるSMS-48は8wt%というごく微量でゲル化可能であった。得られたゲルのAFMの位相像から、柔らかい部位に固い部分(図中の暗い点)が点在した相分離構造を有していることが分かった。この結果から、予想通り、イオン液体が選択的にPMMA部分に相溶する一方、相溶しないPStが物理架橋点となり、マイクロ相分離構造を持つ複合膜を形成したものと考えられる(図7)。

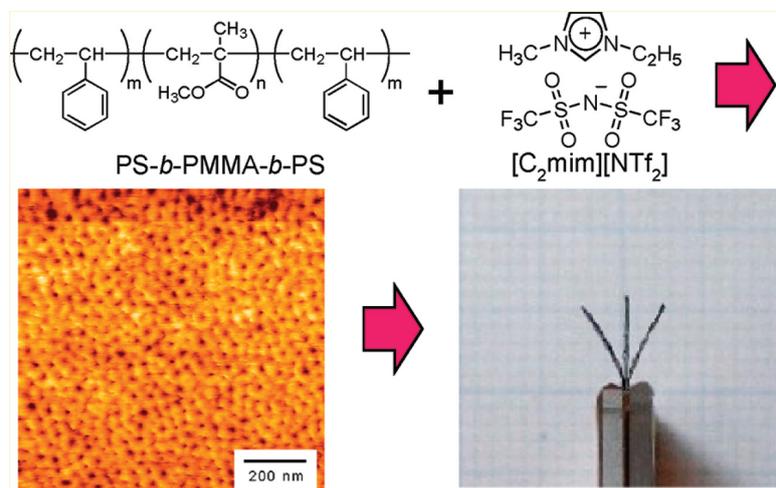


図7 SMSと $[C_2mim][NTf_2]$ の化学構造(上)と複合膜のAFM像(位相像(左下))、および作製したアクチュエータの駆動の様子(右下)^[19]

次に、得られた複合膜を用いてアクチュエータを作製した。ケッチェンブラック、PVDF、 $[C_2mim][NTf_2]$ からなる複合電極を用い、電極-複合膜-電極の三層構造を作製して、電極に矩形波の電圧を印加したところ、印加電圧に応じて屈曲が繰り返し起こった。さらに、真空状態にしたガラス容器の中でも駆動することを確認した。

イオン液体アクチュエータの駆動原理はまだ解明されていない。我々は、アクチュエータの駆動の起源がアニオンおよびカチオンの輸率(t_+ , t_-)と体積(v_+ , v_-)の違いによるものと考えた。具体的には輸

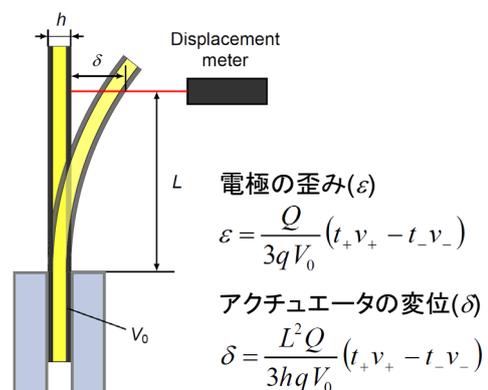


図8 カチオンおよびアニオンの輸率と体積がアクチュエータ駆動を支配すると仮定した場合の歪み(ε)と変位(δ)を表す。Qは充電電荷量^[20]

Topics

率と体積の積の差 $\Delta v (= t_+v_+ - t_-v_-)$ が正の場合はプラス極側、負の場合はマイナス極側に屈曲すると予想した。さらに、電極の歪み、およびアクチュエータの変位を表す式の導出を試みた(図 8)。現在のところ、 Δv が正となる $[C_2mim][NTf_2]/PEUU$ 系ではプラス極側、負となる $Li[NTf_2]/PEUU$ 系ではマイナス極側に屈曲することを確認している^[20]。今後は様々な系への適用可能性を確かめていく予定である。

一方、高分子にイオン液体との相溶性を賦与する手法として、高分子の化学構造にイオン液体類似構造を導入する方法を見出している。この場合、エンジニアリングプラスチックなど、そのままではイオン液体と複合膜化させることが難しい高分子を、イオンゲルマトリックスとして利用することが可能となる。例えば、機械強度、および耐熱性に優れるポリイミドにイオン液体類似構造であるアンモニウム型としたスルホン基を導入したスルホン化ポリイミド(SPI、図 9)をマトリックスポリマーとして用いると、イオン液体を含有する良質な複合膜が作製可能である^[21](図 10)。この複合膜は、イオン液体含量が 75wt%程度となっても、10 MPa 程度の引張強度を与えることが分かった。

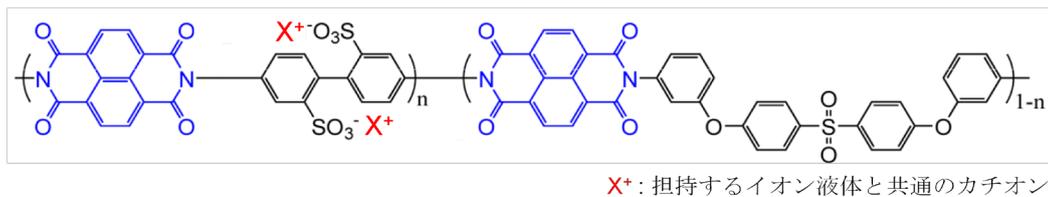


図 9 イオン液体類似構造を賦与した SPI の化学構造式

具体的には、SPI のカウンターカチオンを $[C_2mim]$ に変換し、 $[C_2mim][NTf_2]$ との複合膜を作製し、アクチュエータ特性を評価した^[20]。SPI はキャスト製膜により厚み約 10 μm の薄膜の形成が可能で、逐次プリンティング手法を用いて電極—複合膜—電極の 3 層構造を持つアクチュエータ素子の作製が可能であった(図 11)。また、一般的にアクチュエータは素子の弾性率が大きい程、発生力が大きくなることが知られている。SPI を用いた複合膜はこれまで報告されてきたイオンゲルの中では最も高い弾性率を示し、本研究においても、50wt% の SPI を含む複合膜で作製したアクチュエータは 3 V 印加時に自重の約 70 倍もの発生力を生み出すことが分かった。

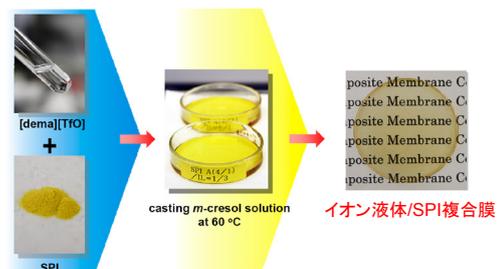


図 10 SPI を用いた複合膜の作製

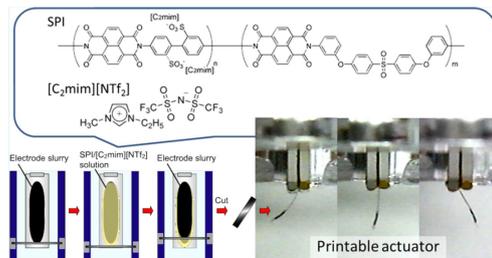


図 11 IL/SPI 複合膜を用いたプリンタブルアクチュエータとその駆動^[20]

6. おわりに

イオン液体は、従来の分子性溶媒とは異なる多くの特徴を有しており、様々な分野で材料・電解質・溶媒としてブレークスルーを引き出す可能性を秘めている。さらに、イオン液体の不揮発性・熱安定性を利用すると、イオン液体と高分子からなるソフトマテリアルも、新しい材料系を提供する可能性がある。まだまだ発展途上の段階にあり、分子論的な視点による知見の蓄積と、豊かな創造力を原動力とした新規分野の開拓を同時に行っていくことが大切であると考えている。

参考文献

- [1] Torimoto, T.; Tsuda, T.; Okazaki, K.; Kuwabata, S. New Frontiers in Materials Science Opened by Ionic Liquids. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1196-1221.
- [2] Ue, M.; Takeda, M.; Toriumi, A.; Kominato, A.; Hagiwara, R.; Ito, Y. Application of Low-Viscosity Ionic Liquid to the Electrolyte of Double-Layer Capacitors. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A499-A502.
- [3] Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083.
- [4] Ye, C.; Liu, W.; Chen, Y.; Yu, L. Room-temperature Ionic Liquids: a Novel Versatile Lubricant. *Chem. Commun.*, **2001**, 2244-2245.
- [5] Baughman, R. H.; Cui, C.; Zakhidov, A. A.; Iqbal, Z.; Barisci, J. N.; Spinks, G. M.; Wallace, G. G.; Mazzoldi, A.; Rossi, D. D.; Rinzler, A. G.; Jaschinski, O.; Roth, S.; Kertesz, M. Carbon Nanotube Actuators. *Science* **1999**, *284*, 1340-1344.
- [6] Shimizu, T.; Yamato, M.; Isoi, Y.; Akutsu, T.; Setomaru, T.; Abe, K.; Kikuchi, K.; Umezumi, M.; Okano, T. Fabrication of Pulsatile Cardiac Tissue Grafts Using a Novel 3-Dimensional Cell Sheet Manipulation Technique and Temperature-Responsive Cell Culture Surfaces. *Circ. Res.* **2002**, *90*, e40-e48
- [7] Lopes, J. N. C.; Gomes, M. F. C.; Pádua A. A. H. Nonpolar, Polar, and Associating Solutes in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16816-16818.
- [8] Domańska, U.; Marciniak, A. Solubility of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate in Hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 451-456.
- [9] He, Y.; Li, Z.; Simone, P.; Lodge, T. P. Self-Assembly of Block Copolymer Micelles in an Ionic Liquid. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2745-2750.
- [10] Ueki, T.; Watanabe, M. Upper Critical Solution Temperature Behavior of Poly(*N*-isopropylacrylamide) in an Ionic Liquid and Preparation of Thermo-sensitive Nonvolatile Gels. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 964-965.
- [11] Ueki, T.; Watanabe, M. Lower Critical Solution Temperature Behavior of Linear Polymers in Ionic Liquids and the Corresponding Volume Phase Transition of Polymer Gels. *Langmuir* **2007**, *23*, 988-990.
- [12] Heskins, M.; Guillet, J. E. Solution Properties of Poly(*N*-isopropylacrylamide). *J. Macromol. Sci. A Chem.* **1968**, *2*, 1441-1455.

- [13] Tsuda, R.; Kodama, K.; Ueki, T.; Kokubo, H.; Imabayashi, S.; Watanabe, M. LCST-Type Liquid-Liquid Phase Separation Behaviour of Poly(ethylene oxide) Derivatives in an Ionic Liquid. *Chem. Commun.*, **2008**, 4939–4941.
- [14] Kodama, K.; Tsuda, R.; Niitsuma, K.; Tamura, T.; Ueki, T.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Structural Effects of Polyethers and Ionic Liquids in Their Binary Mixtures on Lower Critical Solution Temperature Liquid-Liquid Phase Separation. *Polym. J.* **2011**, *43*, 242–248.
- [15] Ueki, T.; Sawamura, S.; Nakamura, Y.; Kitazawa, Y.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Thermoreversible Nanogel Shuttle between Ionic Liquid and Aqueous Phases. *Langmuir* **2013**, *29*, 13661–13665.
- [16] Ueki, T.; Yamaguchi, A.; Ito, N.; Kodama, K.; Sakamoto, J.; Ueno, K.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Photoisomerization-induced Tunable LCST Phase Separation of Azobenzene containing Polymers in an Ionic Liquid. *Langmuir* **2009** *25*, 8845–8848.
- [17] Ueki, T.; Nakamura, Y.; Lodge, T. P.; Watanabe, M. Light-Controlled Reversible Micellization of a Diblock Copolymer in an Ionic Liquid. *Macromolecules* **2012**, *45*, 7566–7573.
- [18] Susan, M. A. B. H.; Kaneko, T.; Noda, A.; Watanabe, M. Ion Gels Prepared by in Situ Radical Polymerization of Vinyl Monomers in an Ionic Liquid and Their Characterization as Polymer Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4976–4983.
- [19] Imaizumi, S.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Polymer Actuators Using Ion-Gel Electrolytes Prepared by Self-Assembly of ABA-Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45*, 401–409.
- [20] Imaizumi, S.; Ohtsuki, Y.; Yasuda, T.; Kokubo, H.; Watanabe, M. Printable Polymer Actuators from Ionic Liquid, Soluble Polyimide, and Ubiquitous Carbon Materials. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 6307–6315.
- [21] Lee, S.-Y.; Ogawa, A.; Kanno, M.; Nakamoto, H.; Yasuda, T.; Watanabe, M. Non-humidified Intermediate Temperature Fuel Cells Using Protic Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 9764–9773.

平成 26 年度イオン液体研究会報告

東京工業大学大学院理工学研究科 大内 幸雄

平成 26 年度イオン液体研究会が、さる 6 月 17 日（火）に 140 名を越える参加者を得て東京工業大学大岡山キャンパスのデジタル多目的ホールにて開催されました。今回の研究会では、初めての試みではありましたが、特定テーマ「秩序と機能をもたらすイオン間相互作用」を設け、イオン液体の様々な機能を「秩序性」と「イオン間相互作用」の両面から俯瞰することを目的としました。高分子科学、有機合成化学、電気化学、物理化学などの幅広い分野でご活躍の先生方をお招きし、熱のこもったご講演と活発な質疑応答で研究会は大いに盛り上がりました。

研究会世話人代表の鳥取大学・伊藤敏幸先生の開会挨拶に続き、東京農工大・大野弘幸先生によるご講演「イオン液体に秩序と機能をもたらすイオンデザイン」で研究会をスタートさせました。温和な条件下でバイオマスを溶解させることを目指し、新たに開発したイオン液体を用いて含水木片を非加熱溶解した事例を示しながら、機能の観点から極性/親水性・疎水性/の制御を、秩序の観点から高分子化や集合体形成による次元性制御の重要性を指摘されました。イオン液体の機能は構成イオンの構造によって規定されること、イオン液体デザインの可能性は豊富にあることを力説されました。

続いて、「有機イオン対の分子設計に基づく触媒機能の創出」という演題で、名古屋大学・大井貴史先生にご講演（招待講演）いただきました。大井先生は分子触媒系にイオン間相互作用を導入し、構造化学とダイナミックスを精緻に制御しながら興味深い触媒作用を創出しておられます。今回はアミノフォスフォニウム系、アンモニウムベタイン系、トリアゾリウム系などを用いた反応例をご紹介いただき、反応中間体の遷移状態にイオン間相互作用と水素結合が選択的に構築されている可能性を詳細に解説していただきました。イオン液体のイオン間相互作用に通じる共通点が見られ、熱い質疑応答が交わされました。



Organize

昼食を挟んで午後最初の講演は、「イオン液体中の過剰電子のダイナミクス」という演題で金沢大学・高橋憲司先生に御願ひ致しました。イオン液体中に放出された電子は 10^{-15} 秒のオーダーから 10^{-6} 秒に至る様々なタイムスケールと過程を経て、溶媒和電子に変遷します。イオン液体ならではの溶媒和効果に加えて、溶媒和電子の光励起過程に permanent bleaching が観測される点がイオン液体固有の現象であるとの指摘など、イオン液体の局所構造の特殊性と重要性を強調されました。

続いて学習院大学・岩田耕一先生に「分光で探るイオン液体の相互作用と構造」という題目でご講演いただきました。まず、ピコ秒ラマン分光計測システムを用いて熱拡散と振動冷却を比較し、それらが通常分子液体の相関性から大きく外れること、そしてその原因がイオン液体の構造形成性に起因することを解説されました。またフェムト秒近赤外分光計測システムを用いて溶媒和電子の時間発展を追跡され、複数の緩和過程が存在し得ること、またそれらがイオン液体の構造性に起因していることを示されました。

二人目の招待講演者、名古屋大学・阿波賀邦夫先生には「イオン液体を利用した電気二重層トランジスタと光電流変換」という題目でご講演いただきました。イオン液体は表面・界面に電気二重層を作ることが知られていますが、それが有機電界効果トランジスタに電荷注入をもたらすかどうか、有機光-電流変換素子を構成しうるかどうか、幾つかの実施例を踏まえて、その実現性とメカニズムについて最新の成果を交えて解説していただきました。

休憩を挟み、午後後半のセッションはイオン液体の有機化学・合成化学に関する話題を取り上げました。まず、京都大学・萩原理加先生に「フルオロハイドロジェネートイオン液体」に関してご講演いただきました。フルオロハイドロジェネートは $(\text{FH})_n\text{F}$ という比較的単純な構造を持つアニオンで、高いイオン伝導性をもたらす化合物群であることが知られています。イオン液体への用途に加えて柔粘性結晶にまで視点を広げ、フルオロハイドロジェネートの優位性を示されました。

最後に鳥取大学・伊藤敏幸先生が「セルロースおよびリグニン溶解性イオン液体のデザイン」についてご講演されました。最初の大野先生のご講演にも有りましたが、イオン液体を用いたバイオマス溶解は再生可能エネルギーの観点からも注目を集めている分野の一つです。伊藤先生は難溶性のリグニンを溶解出来るイオン液体の開発に成功され、前後の経緯を交えて、開発のプロセスとその成果について言及されました。

続いて行われた懇親会では多くの方に参加いただき、選りすぐりのワインと日本酒を片手にイオン液体に関する熱い議論が交わされました。今年度の研究会は心配されていた雨にも降られることなく、予想を超える参加者を交えてイオン液体の多様性と学術・応用の進展を概観し、議論を重ねる良い機会を提供できたと考えています。最後になりますが、プログラム立案に当たって

Organize

は同志社大学・木村佳文先生、学習院大学・岩田耕一先生に多大なるご協力いただきました。また当日お手伝いいただいた大野研、河合研、大内研の学生諸氏、名古屋大学 VBL の酒井康成博士、イオン液体研究会事務局の皆様にはこの場をお借りして深く感謝申し上げます。



ILED2014 に参加しました

東京農工大学大学院工学府生命工学専攻
大野・中村研究室博士後期課程 3年 鶴巻 晃子

イタリア、ローマで開催された Ionic Liquids for Electrochemical Devices (ILED2014)に参加してきました。私は、2011年にローマ大学に半年間留学したのですが、その時の受け入れ教員である Bruno Scrosati 先生が学会を主催するとのことで、帰国後 2年半の成果を発表する良い機会だと思い参加を決意しました。ヨーロッパ(イタリア、ドイツ、フランス、スウェーデンなど)からの参加が多く、日本からの参加者は企業の方と私の 2名だけでした。今回の学会では英語で 30分の口頭発表をすることが 1つの目的でしたが、博士課程終了後に PDとして渡欧したいと考えているので、現地の博士課程の学生や PDと交流すること、PDとして働くための情報収集をすることも、学会参加の大きな目的でした。

口頭発表は初日の午前中に終了しました。リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池などの電解質としてのイオン液体の発表が多い中、私は帯電防止剤としてのイオン液体について発表をしました。研究分野が少し違いましたが質問や研究提案を頂き、一つ目の目標は満足に達成することができました。しかし、口頭発表するのは、わざわざ海外に行かなくても出来ること。発表後は頭を切り替えて、休憩時間や懇親会を通じて PDとして働くための情報収集に務めました。情報収集を通して一番印象に残っていることは、海外で PDの経験をする事は目標ではなく、あくまでも一つの通過点であるという認識でした。PDにしても、留学にしても皆 2,3度の海外経験があり、これらの経験を通じてステップアップしている様子が伺えました。私が前回留学した時、留学することが 1つの目標になっていたことを指摘された経験があります。この様な勘違いをしてしまうのはおそらく私だけでは無いと思いますが、通過点を目標と取り違えることがどれだけ自分の可能性を狭めるかを再度認識させられました。また、ポジションの選択肢が多く流動的であることにも驚きました。先生方によって築かれた研究室間の信頼関係があるからこそ成り立っているのだと思いますが、PDとして働く以上、自らポジションを獲得しなければならない現実も見ました。私にとっては今回の学会が初めの 1歩で、しかも単身での学会参加だったので負担が非常に大きかったのですが、先生と学会に参加していればいつも通り先生に頼っていたと想像すると、今回の訪欧は非常に貴重な経験でした。単身での学会参加を許可して下さった大野先生には非常に感謝しています。写真は学会と懇親会の様子です。非常に緊張した学会ではありましたが、イタリアの美味しいワインを飲みながらの交流は非常に楽しかったです。写真に載っている同世代の学生とこれから何年付き合っていくことになるのか、どこかの留学先で再会を果たせるのかと考えると、これからの楽しみです。たくさんの刺激をもらい、実りのある ILED2014 でした。



写真(上) 学会会場の様子、
(下) 懇親会にてローマ大の Panero 先生と学生

17th International Meeting on Lithium Battery (IMLB2014)に参加して

横浜国立大学大学院工学研究院
産学連携研究員 万代 俊彦

2014年6月10日から14日までの5日間、イタリアのコモ湖で開催された17 International Meeting on Lithium Battery (IMLB2014)に参加しました。コモ地方はミラノのさらに北、スイスとの国境付近ロンバルディア州北西部に位置しており、その気候から避暑地としてイタリア国民に愛されているそうです。会場となった Villa Erba 国際会議センターは眼前にコモ湖を臨み、敷地内には緑が溢れ、その風光明媚な光景は大変印象深いものでした。休憩時には木陰で森林浴をしている姿も見受けられ、参加者は疲れた頭をリフレッシュして常に新鮮な気分で会議に臨むことができました。

コモは世界初の化学電池の発明者、アレッサンドロ・ボルタ出生の地であり電池研究と最も縁深い土地の一つです。そのボルタ氏の石像(写真)に見守られながら開催されました IMLB2014 には900人以上の研究者が集結し、550件を超える研究発表に対して外気温にも負けない(会期中は連日30度を越えました)熱い議論が繰り広げられました。特に口頭発表は40件超のすべてが招待講演で構成されており、Chairの Scrosati 教授をはじめ Abraham 教授、Aurbach 教授、Bruce 教授、Armand 教授、Cui 教授、Guo 教授、Passerini 教授、Tarascon 教授、Nazar 教授といった当該研究領域で非常に高名な先生方がその研究成果を報告していました。講演者の背後にはスライドを映す2枚と講演者を映す1枚の巨大なスクリーンが設置され、さながら大統領演説のような講演に圧倒されつつも国外における最先端の研究動向を確認でき、非常に有意義な会議だったと思います。

本会議はリチウム電池を中心とした最先端電池研究を扱う学会でしたが、イオン液体を電解液とした研究報告は実に多く見受けられました。それらの講演で印象的だったのは、イオン液体の性質や特徴について特段の説明もなく、一つの電解液として列挙されていたことです。これはイオン液体系電解液が、200年以上の歴史を持つ水や有機溶媒を溶媒とした従来の電解液と同程度の市民権を電池領域にて獲得しているということを意味していると考えられます。従来系に比べ歴史の浅いイオン液体系電解液がここまで驚異的な速度で世界に浸透している背景には、イオン液体ならではの特徴的な性質に起因しているのは明白です。特に、これまで電解液が実用化の障害となっていたリチウム硫黄電池や空気電池などの高容量二次電池にも適用可能なイオン液体のポテンシャルは、未だとどまるところを知りません。

我々の研究グループも、溶媒和イオン液体という新規イオン液体を電解液とした次世代型革新電池の開発に取り組んでいます。実用化には現状課題はありますが、イオン液体の基礎化学的理

Report

解に基づく電解液のさらなる高性能化により解決できるものと期待しています。今後も基礎・応用の両面に立脚した包括的な研究を続け、化学のみならず社会の発展に貢献できればと思います。

最後になりましたが、留学前にこのような貴重な機会を与えてくださいました、編集長の木村教授(同志社大学)、編集委員の小久保特別研究教員(横浜国立大学)に、この場を借りて深く御礼申し上げます。



写真. ボルタ像(ボルタ広場にて)

EUCHEM 2014 Molten Salts and Ionic Liquids XXV に参加して

一般財団法人 電力中央研究所 関 志朗

2014年7月6日~11日の間、エストニア共和国タリン市 Radisson Blu Hotell Olümpia で開催された、EUCHEM 2014 Molten Salts and Ionic Liquids XXV に参加しました。エストニア共和国はラトビア、リトアニアと共に、旧ソ連の一部であったバルト三国として広く知られており、その首都であるタリンは北欧フィンランドの首都ヘルシンキから南方に 100km 弱に位置します。近年ではヘルシンキからの日帰りツアーなども行われており、北欧の一都市といった趣の街とも云えると思われまます。

EUCHEM は名前の通り、熔融塩・イオン液体の双方を取り扱う 2 年に一度の国際会議であり、元々は熔融塩を主に議論する学会でしたが (25th conference in the original series of EUCHEM)、近年のイオン液体研究の広まりを受け、5th Conference on Molten Salts and Ionic Liquids という会議の位置づけにもなっています。今回の EUCHEM では参加者数は約 250 名程度、発表件数は口頭 56 件、ポスター 190 件と、比較的規模の大きい学会と言えます。

口頭発表 (招待講演・一般講演) は一会場のみで行われ、学会の発表割合としては、厳密な線引きは難しいですが、(熔融塩：イオン液体) 3:7 程度の印象を受けました。近年のイオン液体研究の活発さを表す数字と考えられます。イオン液体に関する報告としては、その機能化に関するものが圧倒的に多く、電気化学的視点からはリチウム電池、燃料電池、金属・空気電池などへの適用 (いずれの場合も電解質として)、溶媒としての視点からはバイオマス、触媒利用、などが見られました。また、物性に関する報告例は多くありませんでしたが、電極表面上での STM 観察による電位変化させた際の表面形態 (層構造) 観察などが報告されておりました。合成技術に関する報告も行われており、例えば汎用的なイオン液体のカチオンであるイミダゾリウムの直接合成による機能化及びその高収率化に関する報告などもありました。

最終日には本学会に併設して「COST Action CM1206」と称される欧州内でのイオン液体の実用化に向けた多角的な視点からのワーキンググループ (WG) による活動報告がありました。4 つの WG からの報告があり、①Synthesis and Development、②Chemical and Physical Properties、③Application of ILs、④Long-term Prospects & Scale-up Challenges、と題した報告がありました。報告を総括すると、

①[BMIIm][OAc]の純度をどのように上げるか?、合成経路 (ステップ数) は色々あるが、その結果に関して情報共有を行っている。ChemSpider (<http://www.chemspider.com/>) を用いて、合成方法について議論している。

Report

②実験・理論の双方をすり合わせて議論している。実用として、混合系イオン液体について検証を行っている。イオン液体を High Dilute Solvent として考えている。

③バイオマス、(表面修飾)触媒、色素増感太陽電池としての研究報告、イオン液体の液体温度範囲を広げる方策。

などについて議論が行われておりました。

イオン液体ならではの特異性を活かし応用展開が図られ、かつ製造・実用時の現実的なコスト減が図られることにより、研究・開発の域を超えた真の実用化が可能であると、強く感じました。また、次回の EUCHEM は 2016 年 7 月 オーストリア・ウィーンで開催とのアナウンスがありました。今後さらに、国内外の研究者によって基礎・応用双方の研究が進展し、幅広い実用化が進むことを強く期待したいと思います。

本出張は JSPS 科研費 24750192 の助成を受け、実施しました。関係各位に深く謝意を示します。

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5回イオン液体討論会■

日 時： 2014年10月28日（火）-29日（水）

会 場： 横浜シンポジア

〒231-0023 神奈川県横浜市中区山下町2番地 産業貿易センタービル 9F

共 催 横浜国立大学グリーンマテリアルイノベーション（GMI）研究拠点

協 賛 日本化学会，高分子学会，電気化学会，応用物理学会，日本イオン交換学会，
日本溶媒抽出学会，日本フッ素化学会，分子科学会

テ ー マ： イオン液体に関するすべての研究分野

特別講演： Prof. Austen Angell (Arizona State University)

Prof. Douglas MacFarlane (Monash University)

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： 2014年10月28日（火）講演終了後

会 場： ローズホテル横浜

会 費：一般 6,000円 学生 3,000円

各種締切：

発表申込締切 2014年9月5日（金）

WEB参加登録締切 2014年10月6日（月）

予稿提出締切 2014年9月26日（金）

実行委員長：渡邊正義（横浜国立大学教授）

Announcement

イオン液体研究会関連会議

■6th International Congress on Ionic Liquids June 16-20, 2015, Jeju, Korea■

Topics

Novel Ionic Liquids
Thermodynamics and Modeling
Electrochemistry
Micro- and Nano-materials
Separation and Recycling Process
Analysis and Characterization
Organic Synthesis and Catalysis
Biological Process
Biomass Processing
Environmentals and Biodegradation
Others

Deadline of Abstract Submission : February 6, 2015 Abstract Acceptance Notification :
February 27, 2015 Deadline of Presenter Registration : March 20, 2015

<http://www.coil-6.org/>

Announcement

イオン液体研究会会員の方より寄せられた募集内容

【1】産業技術総合研究所関西センター 松本 一先生より

◇産総研特別研究員募集◇

所 属： ユビキタスエネルギー研究部門（関西センター）

業務内容： 次世代二次電池電解液の開発

人 員： 1名

採用期間： 2015年4月～2016年3月31日

給 与： 時給制 2,200円, 2,350円, 2,500円

（経験、業務内容により、俸給ガイドラインから決定）

勤務時間： 週5日、1日7時間45分

休 日： 完全週休2日制（土・日）、祝日、年末年始

待 遇： 当所規程により有給休暇制度、通勤手当制度有り。社会保険完備

応募締切： 随時（ただし、適任者決定次第締め切り）

提出書類：

(1)履歴書（写真貼付）

(2)博士号取得を証明できる書類

(3)これまでの研究概要、業績リスト

（誌上発表、口頭発表、知的財産権、その他）

(4)本人に関する推薦書または参考意見書

※博士号（理工学系）取得者、又は着任時に取得見込みの者

採用時において博士号取得後7年以内であること

産総研特別研究員としての雇用歴が5年未満であること

※※※※ 一 言 欄 ※※※※※※※※※

JST ALCA-SPRING 次世代二次電池開発金村チーム ゼロ溶剤による新規電解液の開発に関する研究を担当いただきます。

※※※※※※※※※※※※※※※※※※

問合せ先： 〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

独立行政法人産業技術総合研究所 関西センター

ユビキタスエネルギー研究部門 採用担当

TEL：072-751-8528 E-mail: ubiquen-kansai-ml@aist.go.jp

Announcement

【2】横浜国立大学 渡邊正義先生より

◇博士研究員（ポスドク）募集◇

所 属： 横浜国立大学 渡邊・獨古研究室

業務内容： 機能性材料・デバイスに関する研究開発を、横浜国立大学の渡邊・獨古研究室にて行う博士研究員（ポスドク）を募集いたします。機能性材料（イオン液体、高分子、ナノマテリアルなど）およびこれを用いたリチウム硫黄電池の研究開発に興味を有し、熱意をもって取り組める方を希望します。有機材料、無機材料、または電気化学の研究開発経験を有することが望ましい。

人 員： 若干名（博士の学位を有している方、取得見込みの方）

採用期間： 2015年4月1日以降の可能な限り早い時期（着任時期については相談に応じる）。年度ごとの契約（実績に応じて契約更新可、最長5年）。

応募締切： 2015年1月末日（適任者が決まり次第、締め切り）

提出書類：

- (1)履歴書（顔写真貼付、連絡先記載のこと）
- (2)業績リスト（発表論文、国内外学会発表、出願特許等）
- (3)これまでの研究概要（A4サイズ2枚程度）
- (4)照会可能な研究者1名の氏名、所属、メールアドレス、電話番号

(1)～(4)のPDFファイルを下記のE-mailアドレスまでに送付してください。

※※※※ 一 言 欄 ※※※※※※※※※※

JSTのプロジェクトであるALCA-SPRING「イオン液体を用いた次世代高性能リチウム硫黄電池の開発」の研究に係わって頂く予定です。本プロジェクトは4グループからなるチームで構成されており、渡邊はチームリーダーを仰せつかっています。チームは20名以上の全国の大学・国研の研究者からなり、その交流も盛んなため、幅広い知識と技術を身に付けられるのみならず、人間的なネットワークも可能です。我々のグループにはイオン液体研究会でも活躍されている、梅林先生（新潟大）、都築先生（産総研）、片山先生（慶応大）なども所属しています。また研究室の雰囲気はHP (<http://mwatalab.xsrv.jp/>) をご参照下さい。

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

問合せ先： 〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門

渡邊 正義 教授

Phone & Fax: 045-339-3955 E-mail: ce-secre@ynu.ac.jp

Announcement

【3】ルーレオ工科大学（スウェーデン） 南一郎先生より

◇博士研究員および博士課程学生募集◇

所 属： ルーレオ工科大学トライボロジー研究室，スウェーデン王国
(TriboLab, Lulea University of Technology, Sweden)

業務内容： 教育機関

人 員： 約 25 名 (TriboLab 教職員および博士課程学生)

採用期間： 1～2 年 (博士研究員，奨学金支給)または 4 年間 (博士課程学生，給与支給)

応募締切： 随時相談 (スウェーデン移民庁などの居住許可を含めて全ての書類手続きに 6
ヶ月から 1 年間程度を要します)

提出書類： Curriculum Vitae (記入項目は

http://www.ltu.se/cms_fs/1.8898!/file/Slutversion%20Ans%C3%B6kningsmall%20English.pdf
をご覧ください)

※※※※ 一 言 欄 ※※※※※※※※※※

プロジェクト内容の概要は「イオン液体の科学」(丸善出版，2012)317-322 頁をご覧ください。
研究室の概要は

<http://www.ltu.se/research/subjects/Maskinelement/Laboratorier-och-utrustning?l=en>

をご覧ください。研究と生活は英語でほとんど不自由を感じません。応募、スウェーデン移民
庁への居住許可申請、研究開始時の大学事務手続きおよび生活準備について日本語での支援
が可能です。

※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※※

問合せ先： Ichiro Minami, Professor of Trbo-chemistry,
Division of Machine Elements, Lulea University of Technology
ichiro.minami@ltu.se (in Swedish or English)
ichiro373@nifty.com (in Japanese)

Editorial Note

■編集後記

サーキュラー第3号より、新たに横浜国立大学の小久保先生、東京農工大の藤田先生に編集委員としてメンバーに加わっていただき、3人体制で運営することになりました。新しい体制のもと発行する第一号となりますが、非常に強力なメンバーに加わっていただいたおかげで、イオン液体の様々な分野での情報や声をより広く集めることができるようになったと思います。今号におきましても、お忙しい中記事を寄稿いただきました諸先生方ならびに学生諸氏に厚く御礼申し上げます。これからも会員の皆様により役に立つ情報をお届けできますよう、努力していきたいと思っております。

■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