



イオン液体研究会 サーキュラー No.6

CONTENTS

P1 TOPICS

イオン液体界面の柔らかなセルファセンブリー
東京工業大学大学院理工学研究科 大内 幸雄・岩橋 崇・酒井 康成

P9 開催報告

第6回イオン液体討論会 同志社大学理工学部 木村佳文

P11 会議参加報告

化学工学物性の国際会議MTMS'15
日本大学大学院工学研究科生命応用化学専攻 渡邊 正輝
2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry
金沢大学理工研究域自然システム学系 黒田 浩介
第56回電池討論会参加報告
慶應義塾大学理工学部応用化学科 立川 直樹
PacificChem2015
横浜国立大学大学院工学研究院 北沢 侑造
東京農工大学大学院工学府 梶山 万悠子

P21 留学体験記

Chalmers University of Technology, in Sweden 万代 俊彦

P26 研究室紹介

金沢大学高橋研究室

P30 事務局からの連絡

イオン液体研究会主催会議案内
・2016年イオン液体研究会

Topics



イオン液体界面の柔らかなセルフアセンブリー

東京工業大学大学院理工学研究科
大内 幸雄・岩橋 崇・酒井 康成

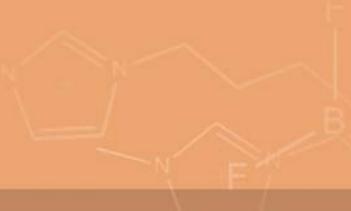
1. はじめに

有機カチオンとアニオンから構成されるイオン液体が分子液体には無い興味深い性質をもつことは、本稿の読者の皆様にはお馴染みの事かと思われる。広く喧伝される電気化学・電子デバイスへの応用は言うに及ばず、当会サーキュラー第二号の高橋（金沢大）による「イオン液体を用いたバイオリファイナリーのトレンド」¹⁾や第三号の安田・渡邊（横浜国大）による「イオン液体を用いたソフトマテリアル」²⁾などにイオン液体ならではの多くの機能が紹介されている。本稿ではここで機能から少し離れ、イオン液体の物理化学的側面と特異性をセルフアセンブリーの観点から述べてみたい。ただ、イオン液体の物理化学の本道を講ずるのは聊か荷が重いので、その代りとして、我々の研究グループがこれまでに取り組んできたイオン液体の界面研究に沿う形で纏めることをお許しいただければと思う。

イオン液体の分子液体には見られない特徴の一つに“難揮発性”がある。これは室温であれば多くのイオン液体が超高真空（UHV）チャンバー内の電子分光計測や真空プロセスに十分耐えられる程度、すなわち内部に汚染を残さない程度の環境を維持して真空/イオン液体界面を形成することを意味する。この特徴を活用した研究が、同じくサーキュラー第四号の桑畑・津田・植松（阪大）による「イオン液体と量子ビームによるナノプロセッシング」³⁾に詳しい。この特性のおかげで、UHV 環境に依存する多くの表面科学的計測手法や真空プロセスが適用可能となった。我々も、イオン液体の研究を始めた当初、浜口先生(東大名誉教授・現台湾国立交通大学教授)から[C₄mim]PF₆を入手して紫外光電子分光実験(UPS)を行ったが、実験をご一緒した石井さん(現・千葉大学教授)・関先生(故人・名古屋大学教授)らと共に、金基板に塗ったイオン液体を UHV チャンバーの観測窓ごしに覗いて、「飛びませんねえ」と頷き合った不思議な感覚を今でも忘れる事が出来ない。

浜口先生から[C₄mim]PF₆を頂戴して議論したプロジェクトの一つが上述の UPS によるイオン液体の価電子帯計測⁴⁾であったが、今一つの課題が赤外-可視和周波発生振動分光(IV-SFG)法を用いた表面構造の解析であった。博士研究員の飯森さん(現・室蘭工大准教授)と CH 伸縮振動領域のスペクトルが上手く取れたことを喜んでいたが、どうも先の UPS 実験の印象が頭から離れない。蒸気圧は分子間相互作用に依存する物理量の一つである。イオン液体[C₄mim]PF₆の場合、室温で~10⁻⁹ Pa 程度になる。ここまで低い値であるのは分子間相互作用にクーロン力が加味されているからだろう位の事は当時でも理解できた。それ故 UPS データを取る際にチャンバーの真空を痛めなかつたのであるが、一方、液体の表面エネルギー、即ち表面張力も分子間相互作用に関与する。蒸気圧では分子液体と圧倒的な差違を示したイオン液体も表面張力の値となるとごく一般的なアル

Topics



コールやアルカンと同程度の値（25~45 mN/m）しか示さない。これが何故不思議かと言うと、単純な球体分子モデルを仮定した場合、表面張力 γ は分子の占有面積を α^2 、1 分子当りの凝集エネルギーを U として $\gamma \approx U / 2\alpha^2$ で与えられる⁵⁾。イオン液体は U にクーロン相互作用を含むから大きい（従って蒸気圧は大変小さくなると（通常！）考えるのであるが）、分子占有面積 α^2 を通常のアニオニ・カチオンの組み合わせで考慮すると γ は大変大きな値になる。 γ が分子性液体と同程度であることを説明するには球体分子モデルから離れ、表面構造に異方性を導入したり、ドメイン構造を導入して実効的に分子サイズ α を大きくするか、もしくはそのようなドメイン構造を導入した結果、実効的な U が小さくなる必要がある。当時、イオン液体のドメイン構造が西川・浜口⁶⁾、Lopes⁷⁾、Triolo⁸⁾らによって提唱されはじめていた時期であったが、このようなドメイン構造が表面・界面構造にどのように波及するかは単純な IV-SFG 実験では分からなかった。この問題にアタックするには IV-SFG 法のみでは無く、X-線反射率・回折実験などとの相互補完が求められる。本稿ではイオン液体のドメイン構造が表面・界面においてどのような形でセルフアセンブリーに至るかを纏めてみることにする。

2. X 線反射率および斜入射 X 線回折による表面セルフアセンブリーの評価

X 線反射率法(X-ray reflectivity: XR)は媒質表面からの X 線反射率の入射角依存性を測定する手法である。固体・液体の屈折率は X 線領域の電磁波に対して 1 を下回るため、気体側($n \sim 1$)からの X 線入射で全反射となりうる。斜入射すればそれの全反射から始まる反射率データを構造因子を考慮してフィッティングし、媒質表面近傍の電子密度プロファイル、即ち「層」形成に関する情報を得る。2005 年に Sloutskin ら⁹⁾は $[C_4mim]PF_6$ および $[C_4mim]BF_4$ の気体/イオン液体界面（いわゆる自由表面）に单分子長程度の高電子密度「層」が形成されていることを報告した。イオン液体の「layering」研究の先駆けである。彼らは、その層内におけるカチオンの配列や、アニオンとカチオンの相対位置関係については不明のままとしたが、2008 年に Jeon ら¹⁰⁾は、Fig.1(a)に示す表面最外層の低電子密度層とバルクより高い電子密度層からなる“two-box”モデルを用いることで実測値を最もよく再現できることを明らかにした。低電子密度層はブチル鎖に、高電子密度層はイミダゾリウム環と BF_4^- や PF_6^- アニオンに対応する。また、興味深い事に $[C_4mim]I$ では I がイミダゾリウム環の下方に位置

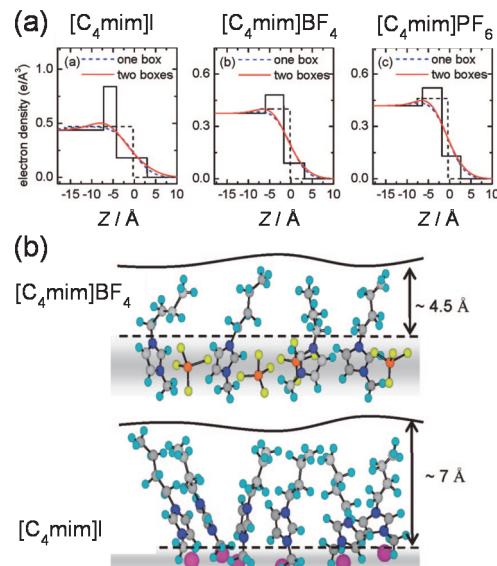


Fig. 1:X 線反射率測定より求めたイオン液体の表面構造。(a)two-box モデルを用いた表面電子密度、(b)表面電子密度によるモデル構造、アニオンの相対位置が異なる。(ref.10)

Topics

すること、即ち、気体/液体界面においてもカチオンとの相対位置がアニオンの種類によって異なることが分かった (Fig.1(b))。表面に形成される層が単一層か複数層であるかはイオン液体に大きく依存する。西ら¹¹⁾は4級アンモニウム系イオン液体を用いて、気体/液体界面に形成される層構造が複数層に跨りうることを示した。イオン液体は広義の両親媒性物質に分類される。表面で形成されたこれらの層構造を俯瞰すると、アニオン及びカチオンの分子構造内の疎水・親水または極性・非極性の区別が表面でのセルフアセンブリーに寄与していることは明らかである。

XRに加えて斜入射X線回折(GIXD)を用いた測定により、 $[C_4mim]PF_6$ の気体/液体界面での新奇な表面結晶化現象が見出されている¹²⁾。 $[C_4mim]PF_6$ の室温における気体/液体界面では、数nmオーダーのナノ結晶がおよそ5%程度の割合で表面を覆っているという。もともと表面固化と呼ばれる現象は1993年に長鎖アルカンや長鎖アルコールなどで報告され、後に高分子の融液でも報告されたが、バルクの相転移点の数度高温側において表面一層が固化(結晶化)してしまう現象を指す。アルキル鎖同士の相互作用と配向エントロピーの寄与も相俟って表面第1層の結晶化に至ると言われているが、今回発見されたイオン液体の表面固化は、イオン液体の融点よりも遙かに高く、~50°C程度までその状態が続いているところが大変奇妙である。Fig.2に結果の一例とナノ結晶のモデル構造を示した。液体構造によるなだらかなプロファイルの上に 1.52\AA^{-1} ($d_1=4.13\text{\AA}$)(11面)ならびに 1.68\AA^{-1} ($d_2=3.74\text{\AA}$)(02面)の鋭い反射ピークが観測されていることから、液体状態と結晶状態が表面で混在することは明らかである。次に与えられた結晶格子の数値に $[C_4mim]^+$ カチオンと PF_6^- アニオンをはめ込んでナノ結晶のモデル構造を作る。球形のアニオンに対し、カチオンはブチル鎖を気体側に張り出しつつイミダゾリウム環を表面に対して立たせるようなコンフォメーションをあてがうと上手く収まる。後に示す赤外-可視和周波発生振動分光法や先のXRを用いた検討結果によると、最表面の $[C_4mim]^+$ カチオンはブチル鎖を気体側に向けているから、液体状態のカチオンのコンフォメーションがナノ結晶の構造に反映されていると考えれば悪いモデルではないだろう。また、ラマン散乱の温度依存性から $[C_4mim]PF_6$ の結晶多形におけるイミダゾリウムカチオンのブチル側鎖のコンフォメーションが議論されており¹³⁾、ここに示したカチオンは丁度 β 相におけるカチオンのコンフォメーションに合致することが分かった。 β 相は高温側の結晶相であることから、液体表面上に形成されるナノ結晶に相關性が高いと判断される。また、

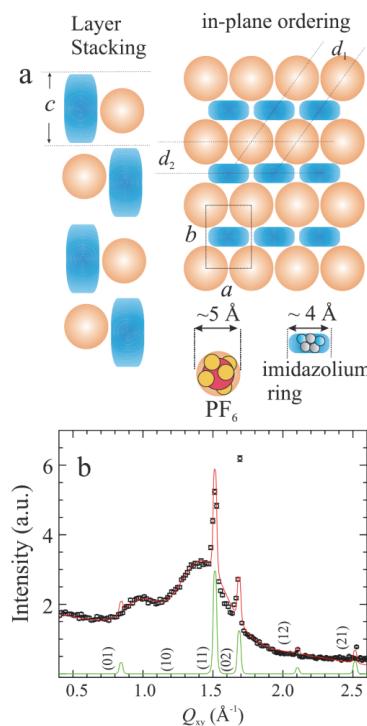


Fig. 2:(a) $[C_4mim]PF_6$ の表面固化(結晶化)の構造モデル、(b)GIXD パターン、液体のハローの上にナノ結晶によるシャープなピークが観測される。(ref.12)

Topics

モデル図から明らかな通り、結晶格子はイミダゾリウムカチオンコアとアニオンが近接する配置を取るから、この表面固化現象の起源がクーロン相互作用であって、これまで知られているアルキル鎖同士の相互作用によるものではない事が分かる。 d_1 と d_2 の温度に対する膨張係数の平均値が概ねバルク結晶の値に等しいことも、この点をサポートするものと考えられる。

結局、XR と GIXD 及び IV-SFG から導かれる $[C_4mim]PF_6$ の表面構造の実態は、第 1 層を高密度のイオン液体層としてアルキル鎖を気体側に向け、その層の中に 5~10% 程度の被覆率でナノ結晶が浮かんだものになっている。これらのセルフアセンブリーには両親媒性分子にありがちなアルキル鎖間の相互作用だけでなくクーロン相互作用なども加味されているところがイオン液体のセルフアセンブリーの特徴である。

3. IV-SFG 法による液体/液体界面におけるセルフアセンブリーの評価

イオン液体はカチオンおよびアニオンの組み合わせにより、
極性溶媒・非極性溶媒に対する溶解性をコントロールできる。
そのため、イオン液体は極性溶媒とも非極性溶媒とも液体/液体
界面を構成しうる。我々の研究グループでは IV-SFG 法を用いて
イオン液体の表面構造を研究してきたが¹⁴⁻¹⁸⁾、これらの埋没
したイオン液体/極性・非極性溶媒の界面構造についても検討を
重ねている(Fig.3)¹⁹⁻²²⁾。先に述べた $[C_4mim]PF_6$ は極性溶媒の代表例であるアルコールに非相溶であるため、この界面でどのようなセルフアセンブリーが出来ているか、秩序構造があるとすれば、その構成メカニズムは何か、気体/液体界面の状況と併せて考察するのは興味深い。Fig.4 に IV-SFG スペクトルの一例を示す。カチオンとアルコールのアルキル鎖を弁別するために、
アルコールについては重水素化ブタノール(butanol-d9)を用いた。

ここで、赤外・可視和周波発振動分光(IV-SFG)法を簡単に説明する。IV-SFG 法は 2 次非線形光学過程を利用した振動分光法であり、詳細は文献を参照されたいが、一言で申し上げれば、界面で極性配向する官能基を選択的に観測する振動分光法である。(高次項の影響で例外もあるが、ここでは簡単のために考慮しない。) 振動モードの選択率は赤外活性かつラマン活性であることが必要条件となる。可視光(ω_{vis})と赤外光(ω_{IR})を試料界面に時間・空間的に同時に照射し、和周波光($\omega_{sf} = \omega_{vis} + \omega_{IR}$)成分を観測すれば良いので、真空界面や埋没界面を問わず光が届きさえすれば界面に関する情報が得られる優れた手法である。

Fig.4 に戻って、重水素化ブタノールの CD 伸縮振動領域の IV-SFG スペクトルを見てみる。(a) の気体/液体界面のスペクトルにおいて 2075cm^{-1} および 2224cm^{-1} 付近に観測される鋭いピークはそれぞれ CD_3 の対称伸縮振動および逆対称伸縮振動である。液体表面は固体表面とは異なり大きく

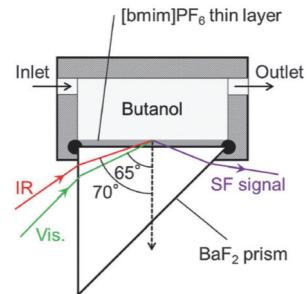


Fig.3：イオン液体/ブタノール界面 IV-SFG 計測用セル、フッ化バリウムプリズム上にイオン液体薄膜を塗布し、ブタノールとの界面を形成する。

Topics

揺らいでいるので、 CD_3 基の配向角を δ 関数分布を仮定して計算することにはあまり意味が無いが、解析を行うと、概ね気体側に CD_3 基を向けて張り出していることが分かった。(ここまでは界面化学から容易類推される範疇である。) 興味深い点は、(b)の液体/液体界面において、何れの偏光組み合わせの測定でも対称伸縮振動ピークが消滅し、逆対称伸縮振動のみが観測されている事である。特に、ssp (和周波 s 偏光、可視 s 偏光、赤外 p 偏光) 偏光組み合わせによる IV-SFG スペクトルは、定性的には表面法線方向の振動分極ベクトル成分の大小に対応しているので、対称伸縮振動モードのピークが消滅しているという事は、液体/液体界面では CD_3 基の 3 回軸 (対称伸縮振動モードの方向) が表面法線に沿って SF 不活性になるような反転対称性を有する配列を取っていることを意味している。例えば、Fig.5 に示すモデル図のように、ブタノールが界面において対向する 2 重層を構成していると、それぞれの CD_3 基の対称伸縮振動モードの SF シグナル(ssp)がキャンセルし合ってピークが消滅することを良く説明する。

ここで問題となるのは、 CD_3 基の 3 回軸に直交する逆対称伸縮振動モードがなぜ液体/液体界面で SF 信号を出すか、である。ブタノールは界面において対向しているので対称伸縮振動モードの SF シグナルがキャンセルし合うのであれば逆対称伸縮振動モードでも同様のキャンセルが生じても構わない。我々は、ブタノールの CD_3 対称伸縮振動モードがキャンセルして逆対称伸縮振動がキャンセルしないことを、対向するブタノールの運動性の相違にあると考え、分子動力学計算(MD)を用いた解析を行った。

界面領域における PF_6^- アニオン・ $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ カチオンの数密度や配向分布関数などの詳細は省略するが、MD 計算においても界面におけるブタノールの対向が認められ、IV-SFG 法によるモデル構造が妥当であることが示された。

次に Fig.6 に示すように、運動性の議論を行うためにイオン液体に接する（下層側の）ブタノールの配向性を、OH 基および CH_2 基、 CH_3 基の対称軸（図中の色付矢印）の配向平均 $\langle \cos \theta \rangle$ をブタノール数密度 ρ の重み付けをして評価した。ここで θ は矢印と表面法線 \mathbf{n} との成す角である。横軸 z において負側をイオン液体層に取っている。すると、ブタノールの OH 基がイオン液体側に首をつっこんで、 -6 \AA 近傍で $\rho \langle \cos \theta \rangle = 0.075$ 程度に偏って配列していること、また、その際の最

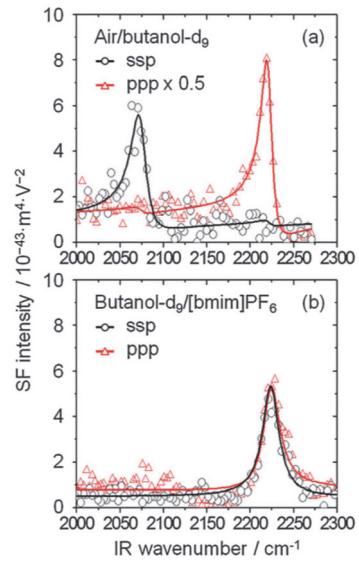


Fig.4 : (a) ブタノール d9 表面の IV-SFG スペクトル、(b) ブタノール d9/[C₄mim]PF₆ 界面の IV-SFG スペクトル。(ref.22)

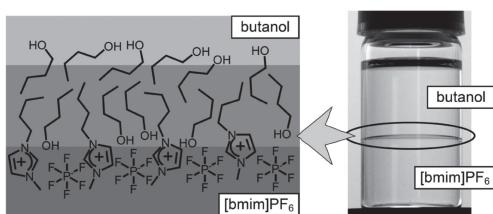


Fig.5：界面におけるブタノールの対向。末端メチル基が向かい合うため、対称伸縮振動モードの SF シグナル(ssp)はキャンセルする。(ref.19)



Topics

近接原子団の同定から、その配列の駆動力が PF_6^- との水素結合によることが分かった。さらに解析を進めるに、OH 基が水素結合を介して PF_6^- に固定されていると、O-C 結合間・C-C 結合間の回転障壁の影響で CH_2 基や CH_3 基の配列方向が順次固定され、最終的には末端 CH_3 基（紫色）も自由回転では無く（自由回転では $\rho < \cos \theta > = 0$ ）、固定されている事が分かった。このような分子長軸周りの回転阻害は、例えば親水化処理を施した石英ガラス上に展開したブタノール単分子膜に酷似している。

イオン液体と分子液体の界面では液体同士が接するため、固体基板に比べて緩やかな遷移層（幅約 3nm）を形成し、従って分子同士の一般的な意味での拘束も弱いと思われがちである。しかしながらこの遷移層にはかなり強い配向場がある、ここで示したような 2 重層的なセルフアセンブリーが可能な環境を提供している点が興味深い。 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6^-$ /ブタノール界面構造の模式図を Fig.7 に示しておく。 PF_6^- に水素結合で固定化されたブタノール層と、その上層に分子長軸周りに自由回転するブタノール層が遷移層を形成している。

遷移層におけるこのようなブタノールの配列は、先に示した IV-SFG スペクトルの逆対称伸縮振動モードが残りうることを説明する。少々細かい話になって恐縮だが、 PF_6^- に固定されたブタノール末端 CD_3 基は 3 回軸周りの回転が凍結されているため、3 回軸に垂直な振動分極を有する逆対称伸縮振動モードが表面法線成分を持つ。一方、その上層にある対向ブタノール（およびバルクのブタノール）は分子長軸周りに自由回転しているため、逆対称伸縮振動成分はキャンセルされて表面法線成分を持たない。従って、 PF_6^- に固定されたブタノール末端 CD_3 逆対称伸縮振動は観測されることになるが、 CD_3 基の 3 回軸は分子長軸周りの自由回転の有無に拘らずキャンセルしあうので対称伸縮振動は観測されない、といった説明が成り立つ。

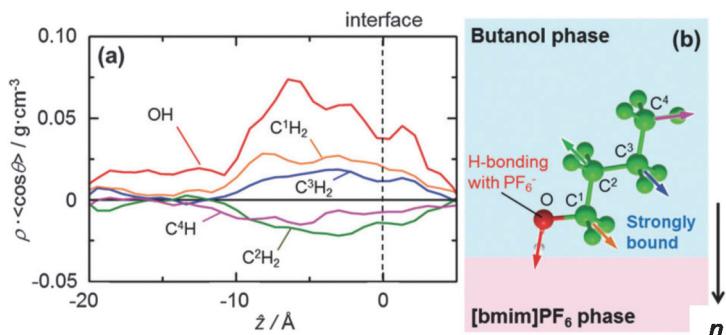


Fig.6：界面において $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6^-$ に接するブタノールの MD 計算結果。(a)OH 基、 CH_2 基の bisector ベクトルの配向度 $\rho <\cos \theta>$ 、(b) 配向の概念図。OH 基は PF_6^- との水素結合により固定化される。C-C 結合周りのポテンシャル障壁により CH_2 基は固定化されるが、末端メチル基でも固定化は残る。イオン液体界面での水素結合で固定化されたブタノールの末端メチル基は軸周りの自由回転が阻害されている。(ref.22)

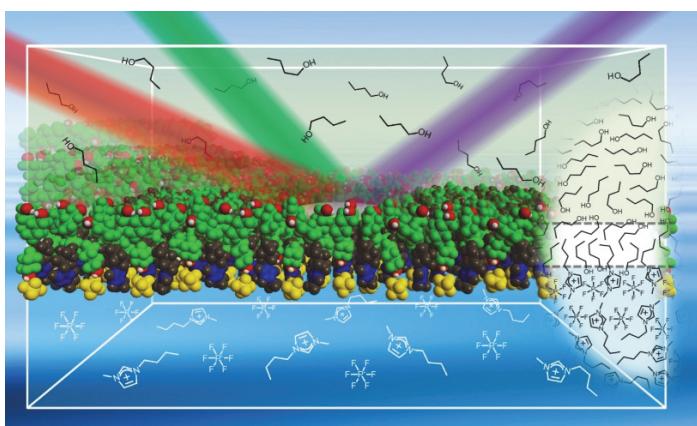


Fig.7 : $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6^-$ /ブタノール界面構造の模式図(ref.22)

Topics

4. まとめに代えて

本稿では表面張力とイオン間相互作用の話題からイオン液体の表面・界面研究に話を進め、表面・界面に構築される多彩な構造の一例を紹介した。界面構造の制御性は、そこに介在する分子システムの相互作用の多彩さに依存する。イオン液体はクーロン相互作用の他に、水素結合や双極子相互作用、異方性形状に由来する配向エントロピー効果など、文字通り多彩な相互作用様式が介在するため、実は界面構造を制御しやすい系となる可能性がある。対向する液体相（又は気体相）を適切に選択すれば、イオン液体のドメイン構造は境界条件に呼応した界面秩序構造に形を変える。境界条件の「スパイス」の効かせ方一つで、同じバルク構造から多彩な界面構造に「セルフアセンブリー」する可能性をイオン液体は秘めているのである。固体基板や結晶に依存しない・秩序構造がしなやかさを保つ、イオン液体界面を用いた柔らかなセルフアセンブリーの今後の発展に期待したい。

参考文献

- 1) 高橋憲司、イオン液体研究会サーキュラーNo.2, p1, 2014
- 2) 安田友洋、渡邊正義、イオン液体研究会サーキュラーNo.3, p2, 2014
- 3) 桑畠進、津田哲也、植松太郎、イオン液体研究会サーキュラーNo.4, p1, 2015
- 4) D. Yoshimura et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144** (2005)319; T. Nishi et al, *Chem. Phys. Lett.*, **455** (2008)213; K. Kanai et al, *J. Chem. Phys.*, **129**(2008)224507; K. Kanai et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **174**(2009)110.
- 5) A. W. Adamson and A. P. Gast : “*Physical Chemistry of Surfaces 6th ed.*”, Wiley (1997)
- 6) H. Katayanagi, H. Hayashi, H. Hamaguchi, and K. Nishikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **392**(2004)460.
- 7) J. N. A. C Lopes, and A. A. H. Padua, *J. Phys. Chem. B*, **110**(2006)3330.
- 8) A. Triolo, O. Russina, H.-J. Bleif, and E. Di. Cola, *J. Phys. Chem. B*, **111**(2007)4641.
- 9) E. Sloutskin, B. M. Ocko, L. Tamam, I. Kuzmenko, T. Gog, and M. Deutsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**(2005)7796.
- 10) Y. Jeon, J. Sung, W. Bu, D. Vaknin, Y. Ouchi, and D. Kim, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008)19649.
- 11) N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, and T. Kakiuchi, *J. Chem. Phys.*, **132**(2010)164705.
- 12) Y. Jeon, D. Vaknin, W. Bu, J. Sung, Y. Ouchi, W. Sung, and D. Kim, *Phys. Rev. Lett.*, **108**(2012)05502.
- 13) T. Endo, T. Kato, K. Tozaki, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010)407.
- 14) T. Iimori, T. Iwahashi, H. Ishii, K. Seki, Y. Ouchi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, and D. Kim,

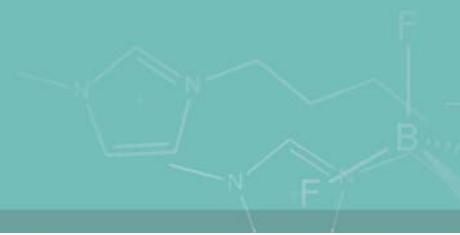
Topics



Chem. Phys. Lett., **389**(2004)321.

- 15) J. Sung, Y. Jeon, D. Kim, T. Iwahashi, T. Iimori, K. Seki, and Y. Ouchi, *Chem. Phys. Lett.*, **406**(2005)495.
- 16) J. Sung, Y. Jeon, D. Kim, T. Iwahashi, K. Seki, T. Iimori, and Y. Ouchi, *Colloids and Surfaces A*, **284-285**(2006)84
- 17) T. Iimori, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, J. Sung, D. Kim, H. Hamaguchi, and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. B*, **111**(2007)4860
- 18) T. Iwahashi, T. Miyamae, K. Kanai, K. Seki, D. Kim, and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. B*, **112**(2008)11936.
- 19) T. Iwahashi, Y. Sakai, K. Kanai, D. Kim, and Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**(2010)12943.
- 20) W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, and Y. Ouchi, *Electrochim. Commun.*, **12**(2010)672.
- 21) T. Iwahashi, Y. Sakai, D. Kim, T. Ishiyama, A. Morita, and Y. Ouchi, *Faraday Discuss.*, **154**(2012)289.
- 22) T. Iwahashi, T. Ishiyama, Y. Sakai, A. Morita, D. Kim, and Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**(2015)24587.

Organize



第6回 イオン液体討論会 開催報告

同志社大学理工学部 木村佳文

第6回イオン液体討論会が、2015年10月26日（月）、27日（火）の二日間にわたって、同志社大学今出川キャンパスの寒梅館にて盛大に開催されました。昨年度の第5回記念大会の参加人数（266名）には及びませんでしたが、252名もの方々にご参加いただきました。4件の特別講演、28件の口頭発表、101件のポスター発表が行われ、活発な討論がなされました。

初日の午前中には、界面やナノ材料の関連した講演が行われ、昼食後、ポスターセッション（51件）の時間が設けられました。その後、京都大学の萩原理加先生、アイオワ大学の Claudio J. Margulis 先生による特別講演がなされました。Margulis 先生は、金沢工業大学 COI プロジェクトで今回ご招待いただき、本講演会にて講演いただけた運びとなりました。引き続いて、イオン液体における分子ダイナミクスや反応機構に関する物理化学的なセッションが行われました。

き、本講演会にて講演いたただける運びとなりました。引き続いて、イオン液体における分子ダイナミクスや反応機構に関する物理化学的なセッションが行われました。

今年度、春にイオン液体研究会の総会が開かれなかった関係上、初日の講演終了後イオン液体総会が開催され、その後、19時より京都ガーデンパレスにて懇親会が行われました。伊藤敏幸会長にご挨拶いただいたあと、西川恵子先生に乾杯の御発声をいただき、なごやかな雰囲気の下、懇親会が行われました。学生の参加者も30名近くに上り（全体で100名弱）、研究交流の輪を広げていただけたものと思います。



ハーディホールでの講演の様子（初日、Prof. C. J. Margulis の特別講演）

Organize

二日目はポスターセッション（50 件）ののち、主に電気化学的な応用や輸送現象に関する口頭発表が行われました。午後、引き続き 3 件の口頭発表が行われたのちに、ブルックヘブン国立研究所の John H. Miller 先生、ならびにカーネギーメロン大学の Hyung J. Kim 先生の特別講演が行われました。いずれの先生も、ちょうど学会の時期に日本に滞在されることが分かったので、ぜひ日本のイオン液体研究の活況を見ていただきたいということでお呼びし、ご講演いただけることになりました。特別講演のあと、高分子や生体関連分子に関する口頭発表があり、講演会の全プログラムが終了いたしました。

講演会の最後にはポスター賞の表彰式が行われ、最優秀ポスター賞 1 件（東京農工大三重野裕貴氏）、優秀ポスター賞 3 件（金沢大黒田浩介氏、東京農工大佐藤大樹氏、防衛大山口恵理佳氏）が表彰されました。

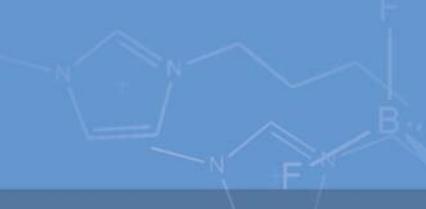
最後になりましたが、本シンポジウム開催にあたっては同志社大学ナノ・バイオサイエンスセンターならびに金沢工業大学 COI 研究推進機構には多大なるご支援を賜りましたこと、感謝いたします。また実行委員としてご尽力いただきました同志社大学八坂能郎先生、京都大学佐藤啓文先生、中農浩史先生、金沢大学高橋憲司先生、ならびに笹部さんをはじめとするイオン液体研究会事務局の方々に、この場を借りて御礼申し上げます。

来年度のシンポジウムは高橋憲司先生のもと金沢で今年と同時期に開催されることが決定しております。来年度は若手中心によるプレシンポも企画されているようです。来年、金沢でまた討論ができますことを楽しみにしております。



ポスター賞 表彰式の様子

Report



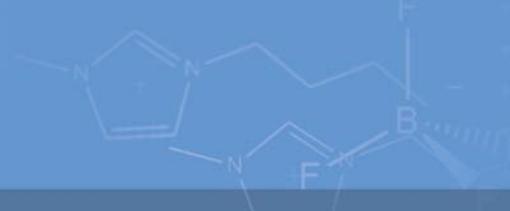
「化学工学物性の国際会議 MTMS'15」参加報告

日本大学大学院工学研究科生命応用化学専攻
博士前期課程2年 渡邊 正輝

2015年8月4~7日の4日間、福岡大学七隈キャンパスにて開催された 7th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation (MTMS'15)に参加しました。MTMSは、1994年から3年に一度、日本で開催されており、化学工学物性の測定やシミュレーション技術、応用として、超臨界流体やイオン液体などをトピックスとしています。今回が7回目の開催で、参加者は100名程度。うち27名が、アメリカやドイツ、中国、韓国、アラブ首長国連邦など海外からの参加者でした。

初日に Welcome Party が開かれ、2日目は朝8時30分から MSTs の歴史や学会の趣旨が説明された後、夜7時まで招待講演を含む 16 件の口頭発表がありました。その内、イオン液体に関する発表は 7 件でした。Lisbon 大学の Lopes 先生は、イオン液体の MD シミュレーションについて講演され、MD シミュレーションのスナップショットを唐津城の石垣に例えるなど、ユニークなアイディアも披露されました。産業技術総合研究所の都築先生は、MD シミュレーションを用いて、イオン液体のイオン間相互作用と自己拡散係数との関係について講演されました。他にも、イオン液体の化学工学物性を精度良く推算できる状態方程式や、量子化学計算を用いて化学工学物性を推算する COSMO-RS 法など、大変興味深い講演がありました。イオン液体に関する発表は、計算的なアプローチが多い中、Petroleum Institute の Peters 先生は、イオン液体の二酸化炭素溶解度測定について講演され、低粘性で二酸化炭素吸収能が高く、シアノ基を持つイオン液体の二酸化炭素溶解度や、イオン液体と類似の特長を持つ深共融溶媒 (Deep Eutectic Solvents: DESs) の二酸化炭素溶解度についても紹介されました。どの講演においても活発な議論がなされ、分離抽出溶媒や反応溶媒、ガス吸収溶媒などへの応用に向け、化学工学の分野でもイオン液体に込められた期待の高まりを感じました。3日目は、3件の口頭発表とポスターセッションでした。ポスターセッションでは、51件の発表があり、イオン液体に関する発表は9件ありました。私も "CO₂ absorption properties of imidazolium based ionic liquids using a magnetic suspension balance" と題し、磁気浮遊天秤を用いてイオン液体の二酸化炭素溶解度を精度良く測定し、アニオン構造が二酸化炭素溶解度に及ぼす影響について発表しました。海外の研究者からも実験方法や結果について質問やコメントをいただき、議論できました。午後の Excursion では、虹の松原、唐津城、曳山展示場などを観光した後、博多湾を一望できるマリゾンで Banquet が開かれました。Banquet では、和やかな雰囲気の中、「博多コマ」が披露された後、5人の招待講演者からスピーチがありました。最終日は、8件の口頭発表と、今回から設けられた Student Poster Award の審査発表および表彰式があり、当研究室から参加した2名をはじめ 10 名が Student

Report



Poster Award を受賞しました。

私にとって初めての国際会議参加でしたが、イオン液体を扱っている研究者も多く参加していたため、興味をもって聞いていただくことができました。また、イオン液体を対象としたシミュレーション、状態方程式やグループ寄与法の適用について最先端の情報を収集することができただけでなく、多くの英語による発表を聞くことができ、博士後期課程に進学する私にとって良い経験になりました。本学会を通して学んだことを活かし、今後の研究に取り組んでいきます。

次回の MTMS は、2018 年に千葉県(日本大学生産工学部津田沼キャンパス)で開催予定です。

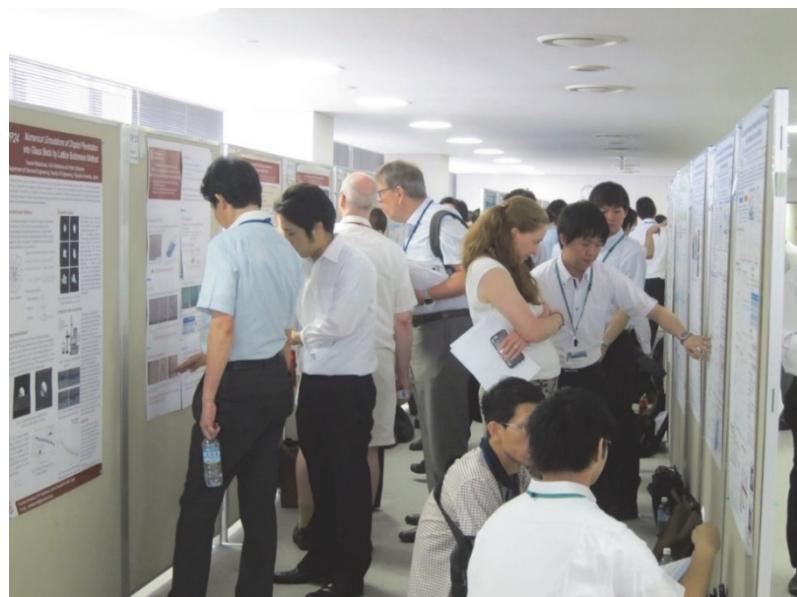


写真 1 ポスターセッションの様子

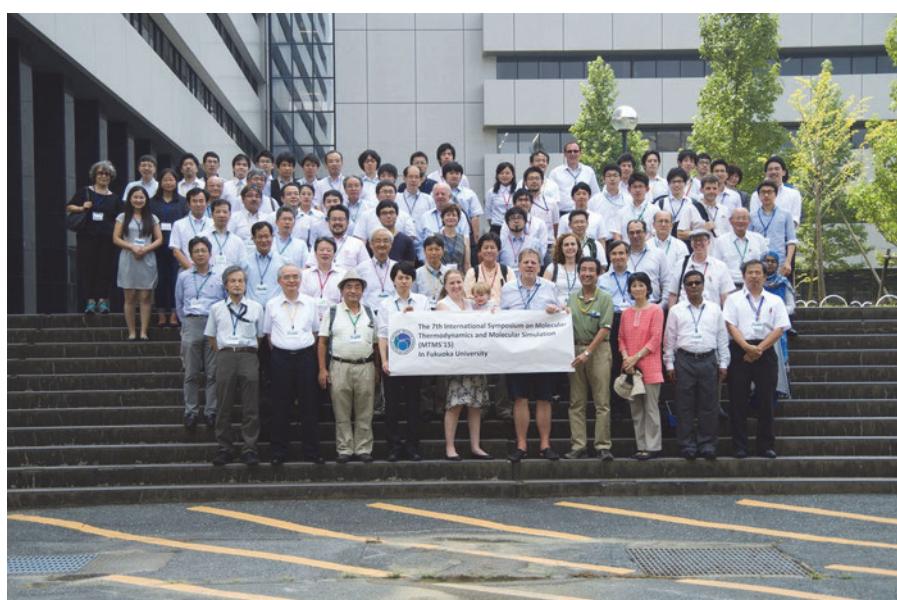


写真 2 集合写真

Report

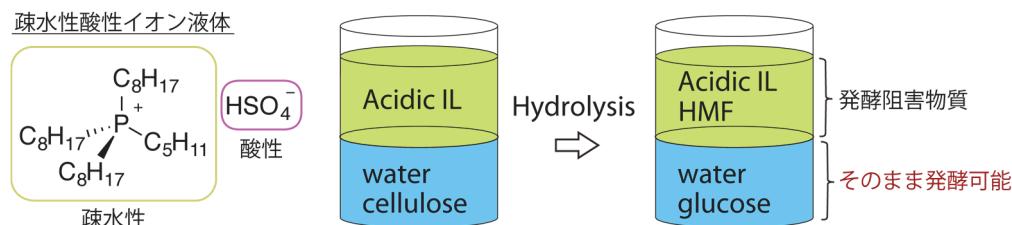
2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry 参加報告

金沢大学理工研究域自然システム学系 高橋研究室
特任助教 黒田 浩介

2015年10月4日～7日の間、ポルトガルのリスボン、the Faculty of Sciences and Technology of the Nova University of Lisbonで開催された2nd EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry (2ndEuGSC)に参加しました。リスボンは非常に坂が多い街で、人をたくさん詰め込んだ、少し古い路面電車が急坂を登っているのが印象的でした。ポルトガル自体は COIL-5以来2回目でしたが、前回のリゾート地(Algarve)とは全く異なるポルトガルの表情を楽しむことができました。

2ndEuGSC はその名の通りグリーンケミストリーの学会で、2年に一度開かれています。参加者は300名程度で、Plenary Lecture 5件、Keynote Session 6件を含む80件以上の口頭発表、130件のポスター発表がありました。オーガナイザーの一人はイオン液体の研究で著名な José Nuno Canongia Lopes 准教授でしたが、イオン液体に限らず(全体の15%くらい)、有機合成や触媒、CO₂キャプチャーなど幅広い話を聞くことができました。例えば、高価な金属触媒の代わりに安価な鉄錯体を使い、しかも選択的にリグニンを分解できるようになったという発表がありました。リグニンの複雑な構造を二次元NMRによって詳細に調べている報告などもあり、実験手法についても学ぶことができました。

高橋研究室からは7件の発表を行いました。そのなかで、私と一緒に実験を進めているM1の宮村君がポスター賞を取りました。少しだけ紙面を頂いて、その研究について紹介させていただきたいと思います(スキーム参照)。スルホ基などの酸性部位を有する“酸性イオン液体”を使ってセルロースを加水分解できることが知られています。しかし、発酵菌に対して毒性を持つイオン液体とグルコースを分離するのが難しく、発酵が困難でした。そこで私たちはカチオンに疎水性、アニオンに酸性を持たせることで疎水性の酸性イオン液体を合成しました。疎水性であってもセルロースの加水分解を進行できることがわかり、グルコースとの分離も容易にできました。また



スキーム 疎水性酸性イオン液体を利用したセルロースの加水分解

Report

加水分解中に副産物として、発酵阻害物質であるヒドロキシメチルフルフラール(HMF)が生成されます。そのHMFについても水相からイオン液体相へ分離することができ、発酵に適したグルコース水溶液を簡便に作製できました。

今回、学会で多くの人と有意義なディスカッションを堪能しましたが、それ以外にも素敵な出会いがありました。学会初日の夜には、Cristina Silva Pereira 准教授、その研究室メンバーとディナーをご一緒させていただきました。「イオン液体を使って植物から疎水性の物質を取り出す研究をしており、どうやらアルキル鎖長が重要そうだ」といった研究の話から、ポルトガル語のレッスンまでしてもらいました。さらにディナーの後にはディスコに連れて行ってもらいました。私を除いた高橋研のメンバーがタクシーの人数の関係上、全員先に帰るというハプニング(?!)もありましたが、朝4時までポルトガルを楽しませてもらいました。また、最終日の夜には前述のJosé Nuno Canongia Lopes 准教授、その研究室メンバーとお洒落なフードコートでディナーをいただきました。ここでも楽しく貴重な話を伺いながらおいしいワインをいただきました。研究室のメンバーにKarina Shimizu さんという日系ブラジル人の方がいらっしゃって、不思議な縁を感じるとともに、日本についてもう一度見つめ直す機会を得ることもできました。

今回、グリーンケミストリーの学会に初めて参加しましたが、イオン液体はこの分野で非常に期待されている物質であることを改めて実感しました。また、イオン液体/グリーンケミストリーという分野だけでもバイオマス、CO₂キャプチャー、二相系構築による分離精製など多岐にわたっており、イオン液体の応用範囲の広さについても再認識させられました。私は現在、「機能性イオン液体の機能を1つではなく2つ以上持たせるための普遍的なデザインは可能か?」という研究を行っています。上記の分野の機能を組み合わせ、グリーンケミストリーに大きく貢献したいと思いました。



写真1 宮村君がポスター賞受賞
右手前が筆者



写真2 Cristinaとのディナー
前列左から2人目が筆者



写真3 José Nunoとのディナー
左が筆者

Report

第 56 回電池討論会参加報告

慶應義塾大学理工学部応用化学科

特任助教 立川 直樹

先に楽しみが待っているとモチベーションが上がる、ということはよくある話だと思います。

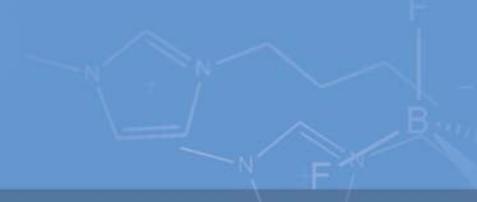
十一月十一日、電池の日。「昼休みには、味噌カツを食べるぞ」とワクワクしながら、名古屋駅から徒歩 5 分の電池討論会の会場へ向かいました。第 56 回電池討論会は、2015 年 11 月 11 日～13 日まで愛知県産業労働センターで開催されました。電池討論会は、リチウム二次電池や燃料電池について、材料開発、分析技術、安全性評価、劣化評価、革新的電池など、あらゆる視点から電池のことを議論する会議です。今回は、2 日目（11 月 12 日）時点の速報値で、講演数 564 件、参加者 2250 名（内、海外から 200 名）と多数の研究者が一同に会しました。30 年前の電池討論会の参加者数が 333 人であったことを考えると、電池研究・開発への熱の高まりがわかります。

講演は主に大学からの発表ですが、企業からの参加者が多いことが特徴の会議だと思います。電池討論会は、質疑の際、所属と名前を名乗ることが義務付けられていますが、企業の方からの質問も少なくありません。会議は International session を含む計 9 会場のパラレルセッションで進行され、メイン会場は 800 席用意されていましたが、立ち見をするにもスペースに困るほど盛況な発表もありました。

懇親会で、同志社大の稻葉教授が、「プラグインハイブリッド車・電気自動車・燃料電池車が 2014 年までに市場に出揃い、これまでの電池討論会の果たしてきた役割も大きかったのではないか」とスピーチされたことが印象的でした。今回の電池討論会でも活発な議論がなされ、次の時代へ向けて歩みを止めていないと感じました。例えば、昼休み前の最後の発表のとき、質疑応答が白熱し、座長が「時間も超過して、みなさんお腹が空いていると思いますので、後は個人的に議論していただきたい」と議論を落ち着かせる一幕もありました。そのとき、聴講していた私もお腹が空いていたので、台湾ラーメンを食べて、充電しました。

電池は、+極、-極、それらの間に挟まれる電解質の 3 つの要素で構成されます。電池研究の難しさは、それぞれ最高の材料を組み合わせたところで、最高の電池性能ができるわけではないという点です。世界で勝つためにサッカー日本代表が求められるように、個の能力を高めることはもちろん大切です。加えて、組織（電池では、例えば、電極と電解液界面のこと）の力も重要です。今回の電池討論会でも、電極と電解液界面を巧みに設計し、革新的電池の提案をする発表があり、

Report



個人的に刺激を受けました。イオン液体を電解液に用いた発表についても、横浜国立大の渡邊教授のグループは、イオン液体をチューニングすることによって、リチウム硫黄電池やリチウム空気電池の性能をコントロールできることを見出していました。大阪大の桑畠教授・津田准教授のグループから、アルミニウム化学種を電池反応に利用した新規電池系の提案がありました。いずれの発表も、従来の水溶液や有機溶媒の電解液では実現が難しい現象を、イオン液体ならできる！、ということを示した研究で、次世代電池でのイオン液体の可能性を期待させるものでした。1年前の第55回電池討論会の話になりますが、関西大の石川先生のグループは、イオン液体リチウム二次電池を人工衛星に搭載し、宇宙空間での作動に成功したことを紹介されました。

電池討論会で、イオン液体を用いた電池が、宇宙へ、そして未来へ進んでいることに刺激されました。帰りの新幹線の中、ひつまぶしを食べ忘れたことも忘れて、研究室に戻ったら、あれとあれの実験をしてみようと、やる気に満ち溢れるほどでした。

今回の第57回電池討論会は、2016年11月29日～12月1日まで幕張メッセで開催されます。胸躍らせる研究発信に触れることがあります。

Report

PacifiChem2015 参加報告

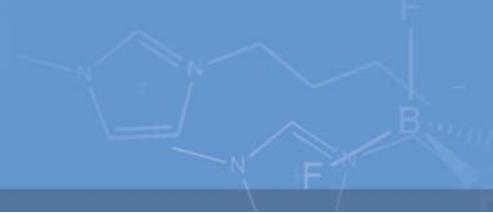
横浜国立大学大学院工学研究院
産学官連携研究員 北沢 侑造

2015年12月15日から20日の期間でアメリカのハワイ州のホノルルで開催された環太平洋国際化学会議 2015 (The international chemical congress of Pacific basin societies 2015、PacifiChem2015) に参加しました。PacifiChem は American Chemical Society (ACS)をはじめ、カナダ、日本、ニュージーランド、オーストラリア、韓国、中国の環太平洋に位置するそれぞれの国の化学会が合同で開催しているもので、1984年からおおよそ5年に一度開催されている化学系最大の学会です。今回は7回目の開催ですが、18000件を越える発表申し込みがあり、それらが11の分野に分けられ、口頭発表とポスター発表合わせて全部で334のシンポジウムと1493のセッションと圧倒的なスケールで行われました。筆者にとっては5年前のPacifiChem2010に続き2度目の参加でしたが、コンベンションセンターとホテルの会議室を利用して様々な場所でセッションが進行されるため、会場間の移動でワイキキビーチ周辺を横切るため何度も遊びの誘惑に惑わされました。会期中は雨季でありながら安定した天気で、時折お天気雨のような一時的な雨には遭遇しましたがその度にきれいな虹を見ることができました。

イオン液体については、「Connecting Chemistry with Society」の分野中に「Connecting Ionic Liquids to Societal Issues: Materials, Medicines, Energy, and Water」(セッションオーガナイザー: Robin D. Rogers 教授、Douglas MacFarlane 教授、大野弘幸教授)というセッションがコンベンションセンターの一室で行われ、口頭発表47件、ポスター発表38件がありました。会場は多くの人で常に賑わい、発表や議論は筆者が会期中に回った他の会場と比較して大いに盛り上がっていました。近年イオン液体に関する学会が毎年、もしくは半年に一度のペースで開催されており、筆者もそれらに参加する中でイオン液体に関わる先生方のアットホームな雰囲気を感じています。本会議を通じて、発表や質疑応答では程よい緊張感がありながらも、休憩時間やセッション終了後に活発に行われるディスカッション、また発表スケジュールで講演取りやめがあった時間行われたオーガナイザーからの提案による会場からの飛び込みの発表など、充実した時間を過ごすことができました。発表内容はセッションのタイトルにあるように様々な社会問題をイオン液体により解決を試みる発表が目立ち、CO₂などの吸収・分離やエネルギーデバイス用電解質、生体高分子用溶媒といったものからそれらを目指したイオン液体自体の設計に関する報告が主であったように感じました。

我々のグループからも溶媒和イオン液体を中心に電気化学特性や CO₂ 吸収特性などについて

Report



報告しましたが、水や有機溶媒には見られない溶解性などの特性は、その現象を完全に理解するには溶質とイオンの相互作用のみならずイオン間の相互作用も考慮が必要であることを改めて感じました。今後の更なる検討を重ね、セッションのタイトルにもあるように様々な問題を解決できる材料を提案していきたいと思います。



写真. (左) セッションの開催を示すボード。 (右) ホテルから見た二重虹。

Report

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (PacifiChem 2015) 参加報告

東京農工大学大学院工学府 大野研究室
博士前期課程2年 梶山 万悠子

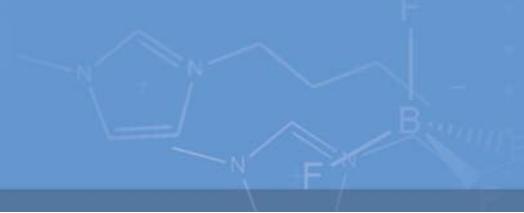
2015年12月15~20日の間ハワイにて開催された、The international chemical congress of pacific basin societies 2015 (Pacifichem) に参加しました。ハワイは言わずと知れたリゾート地であり、12月は海で泳げるほど暖かく過ごしやすい気候で、学会中は非常に快適に過ごすことができました。学会会場はワイキキにあるハワイコンベンションセンターといいくつかのホテルで行われ、シャトルバスがあったため、困ることなく会場間の行き来が行えました。学会には非常に多くの人が参加しており、ワイキキの至る所で Pacifichem の参加者を目撃し、Pacifichem がとても規模の大きい学会であることを痛感しました。

ご存知の通り、Pacifichem は環太平洋に属する国の化学会が主催する国際学会です。世界中の化学系研究者が集まり、化学に関する最先端の知識を幅広く得ることができます。研究内容によって細かく分野が分かれしており、その中に「Connecting Ionic Liquids to Societal Issues: Materials, Medicines, Energy, and Water」というイオン液体に関するセッションが設けられ、ポスターとオーラル両方での講演が行われました。オーラルセッションのオープニングでは立ち見が出るほどの盛況ぶりで、イオン液体の注目度が大変高いことが伺えました。また、講演を聞いていると、世界中でイオン液体について本当に様々な研究がなされているのだということがわかり、イオン液体の応用性の幅広さに感心しました。

私はポスターセッションでの発表を行いました。ポスターセッションでは2時間ほどの間に10人以上の方に来ていただきました。私はイオン液体とタンパク質に関する研究をしており、イオン液体研究の中ではマイナーな方ですが、様々な方が興味を持って聞いてくださいました。話していく非常に楽しく、理解していただけすると本当に嬉しかったです。また、イオン液体の内容からではなくタンパク質の内容で興味を持って見に来てくださった方もおり、これは化学系全般の学会であったからこそだと感じました。自分の研究を進める上でヒントになることは同じ分野だけでなく、全く異なる分野からも得ることができるため、広い分野の学会への参加も大切だと感じました。しかし、Pacifichem のように非常に大きい学会では他分野の中から探すのも一苦労であるので、分野の異なる方がわざわざ要旨を読んで自分の発表を聞きに来てくれたことは大変嬉しかったです。

また、私は「Student Poster Competition」での発表にも臨みました。この Student Poster Competition は学会に申し込んだ学生のうち上位1割の人が Finalist として選ばれ、Finalist と審査

Report



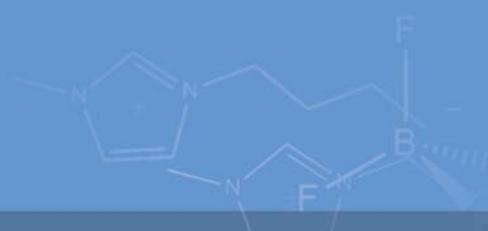
員のみの会場で発表を行いました。分野ごとに審査員が2名おり、その方達に自分の研究について発表を行いました。このような審査員と一対一のコンペティションは初めてで、非常に緊張しました。しかし、話してみると審査員の方々はとてもフレンドリーで、私が説明をしている時は熱心に聞いてくださいり、質問も丁寧にしてくださいました。残念ながらポスター賞を獲得することはできませんでしたが、非常に貴重な経験をすることができたと思います。

国際学会に参加し、英語と情報発信力の重要性を痛感しました。今回学会に参加した経験は、今後私にとって様々なところで生かせるものだと思います。



(左) Pacifichem 会場 (右) 大野研、渡邊研との集合写真

Report



留学体験記

～Chalmers University of Technology, in Sweden～

万代 俊彦

1. 自己紹介

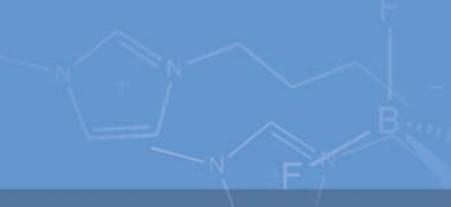
私は千葉大学の西川恵子教授の指導の下 2012 年 3 月に博士号(理学)を取得し、その後横浜国立大学の渡邊正義教授グループでのポスドクを経て、2014 年 7 月から現在はスウェーデン王国のヨーテボリという地方都市にあります Chalmers University of Technology(以降 Chalmers)にてポスドクとして新規電解液開発に従事しています。ここでは、スウェーデン留学を決断した経緯や実際にスウェーデンへ渡るまでの道程、日常生活の実態、研究環境などを体験談を中心にまとめてみました。本体験記が、留学を検討している学生やイオン液体研究会の一助となれば幸いです。留学経験を体験記として執筆する機会をくださいました、編集委員の小久保尚先生(横浜国立大学)にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

2. 留学動機～経緯

アカデミックの世界で研究を続けるならば、海外留学経験は必要だらうと漠然と思っていたが、実際に目の前にその機会が現れるまでその目的や意義を深く考えていました。横浜国大でのポスドク 2 年目の冬に、渡邊先生から Patrik Johansson 教授(以降 Patrik)の研究グループでポスドクを募集していることを伺い、また良い機会だから応募してみてはどうかと勧められました。当時私は結晶構造を基にした溶媒和イオン液体電解液の構造解析や電池適用に取り組んでいたものの、既存の枠を越えることができず、自身の視野や研究領域が狭まっていくような、焦りのようなを感じていました。Patrik は計算化学を専門とし、近年は計算化学とスペクトル解析を組み合わせた手法によるイオン液体を含む有機電解液の局所構造や熱分解機構解析を主なテーマとして扱っています。この話を聞いて、今の自分に必要な技術を習得できる、自身の研究分野や解析技術の幅を広げるのに適した研究室だと感じました。また海外の一線で活躍する研究者と直に触れ合うことで、国際的な視点や競争力を培うことができるのではないかと期待しました。さらに、当初はスウェーデンという国の持つイメージに二の足を踏んでいましたが、「どうせなら非英語圏に留学した方が、コミュニケーション能力が鍛えられるのではないか」という無駄に楽観的な考えに至り、最終的に本公募への応募を決めました。

ポスドクの選考方法は、履歴書と 2 通の推薦状による書類審査、そして Skype による面接審査でした。履歴書は留学経験のある先輩方や渡邊研に留学してきている同僚のポスドクの意見を参考に作成し、推薦状は渡邊先生と西川先生からいただきました。外国人と 1 対 1 でみっちりと会話した経験がほとんどない筆者にとって Skype 面接は不安に満ちたものでしたが、英語に耳を慣らすなど可能な限りの準備を尽くして臨みました。面接では簡単な自己紹介と研究概要の発表の後に質疑応答という段取りで行われ、正味 30 分程度で終わりました。最後に何か質問は無い

Report



かと聞かれたときに、緊張の余り「スウェーデンは寒いですか?」という研究と一切関係ないことを尋ねてしまい、大いに笑われた(留学当初はこのことを散々いじられました)のは良い思い出です。他にも何人か候補者がいたようですが、Skype 面接から約一週間後に採用の通知が届き、無事にポスドクの座を勝ち取ることができました。

採用が決まってからスウェーデンに渡るまでの 2 ヶ月は非常に慌しい日々でした。Hosting Agreement (就労ビザ取得のために大学が発行する証明書) や就労ビザに関しては、大学とのやり取りや外務省・移民庁のホームページを参考に準備できましたが、一番の問題はスウェーデン生活の実態が全く分からることでした。幸いなことに妻の知り合いにスウェーデン人を紹介していただくことができ、日常の細々としたことに対する不安はある程度解消することができました。直前まで悩みや不安はつきませんでしたが、「とりあえず問題に直面してから考えよう」と腹を括り、2014 年 6 月末に遂に日本を発ちました。

3. 日常生活について

ヨーテボリはストックホルムに次ぐスウェーデン第二の港湾都市で、VOLVO や SKF が本社を置くなど産業が発展している一方、中心部においても石畳や煉瓦造りの古い町並みを残しており、近代と現代が融合した景観が印象的な街です。スウェーデンの南西部・西海岸に面しているため北欧というイメージや緯度からの予想に反して比較的温暖な気候で、日照時間が短く寒さが厳しい 12 月~2 月の真冬の時期を除き、基本的には過ごしやすい所です。中央駅にはストックホルムからコペンハーゲンを繋ぐ高速鉄道が乗り入れているのに加え、市街地はトラムやバスなどの公共交通機関が充実しています。また英語教育には国をあげて非常に力を入れており、街中にはスウェーデン語が溢れていて圧倒されますが、スーパー・マーケットやレストランなど日常生活で触れ合う人の中に英語の通じない人はほとんどいません。一方でその歴史的な背景からか国民性か『食』に対してあまり執着がないようで、『エネルギーと栄養バランスさえ確保できていれば味にはこだわらない』というような節が大学生協の献立から垣間見えるなど、真面目さといい加減さの絶妙なバランス感覚が面白い国でもあります。

“ヨーロッパの日本”と呼ばれるほど日本人と気質が似通っている(らしい)スウェーデンですが、そこで生活は苦労の連続でした。その中でも Residence Permit Card (居住許可証) を取得するに当たり直面した事態は日本では考えられないようなことで、当時の事情も相まってストレスは最高潮に達していました。この居住許可証は外国人のスウェーデン国内の長期滞在を保証するのみならず、公共機関への各種申請(例えば銀行口座開設や携帯電話の契約)に際し証明書として提示する必要があります。移民庁を介して申請し、入国後に指紋と顔写真を登録することで手続きが完了するのですが、郵送で一週間以内に届くとあるのに私の場合は二週間待っても一向に届きませんでした。当時 Patrik は客員教授としてフランスの大学に赴任しており相談できず、移民庁に問い合わせても「郵送した」と言われ、取り付く島もありませんでした。その年の 9 月末にはオーストラリアで開催される学会に参加予定でしたので、空港での出入国審査に対する懸念もあり、非常に焦っていました。結局 8 月に一時帰国した Patrik が大学と移民庁に確認をとり、そこ

Report

で登録住所、具体的には郵便番号が実際と異なっていたことが判明し、最終的には9月上旬に無事取得できました。当時私は大学が管理するゲストハウスに滞在していたのですが、住宅情報として受け取った書類に記載の郵便番号が間違っており、それが元凶だったのです。大学の物件なのに情報が正しく管理されていないことや、通りの名称や建物番号が正しくても郵便番号が少し違うだけで郵便物が届かないという事実に憤りを感じました。その他にもアパート入居直後に引越しを命じられるなど生活環境を確立するまで苦労ばかりでしたが、特に異国でこのような事態を解決するには、①様々な状況を想定し積極的に動く、②困ったときは遠慮なく協力を仰ぐ、③提示された情報を鵜呑みにせず可能な限り確認する、ことが肝要だと実感しました。

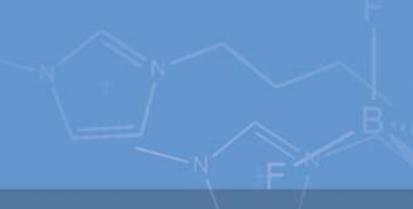
4. 研究環境、研究室生活

私が所属している Department of Physics, Condensed Matter Physics Division は非常に国際色豊かな組織で、スウェーデンを筆頭にドイツ、フランス、イタリア、メキシコ、ベトナム、タイ、スーダンなど現在約10カ国30名程度の研究者から構成されています(写真参照)。6人の教授・准教授がそれぞれポスドクや博士課程の学生を雇用してグループを形成していますが、横の繋がりが強く、居室はグループ関係なくランダムに配置され、ゼミを共同開催するなどグループ間の垣根がほとんどありません。また昼食や3時のお茶会(Fikaと呼ばれるスウェーデンの慣習)には教授も同席し研究の話や冗談に花を咲かせるなど、互いにコミュニケーションをとる機会が多いのも特徴の一つです。このようなリラックスした状況での議論で実験データの解析が進んだり研究のアイディアが湧いたりすることが多々あり、私はあまり積極的に発言する方ではありませんが、興味深く参加しています。

Condensed Matter Physics Division は一定レベルの技術や知識を持った博士課程の学生とポスドクで構成されており、それぞれが完全に独立した研究テーマに取り組んでいます。必要に応じて互いに実験をサポートすることができますが、学部生はおろか修士課程の学生もいないので、ポスドクでも学生の研究指導をする機会はなく、研究に集中して成果を挙げることが重要視されています。電池材料開発という研究分野の関係か企業と連携したプロジェクトが多く、週一で実施されるゼミでは学術(物性・スペクトル解析や電池特性評価)から工業化(コストや安全性)レベルまで幅広く議論が行われます。またプレゼンや要点を効率的にまとめあげる能力を養成するプログラムを積極的に取り入れるなど、如何に専門外の人に研究の面白さや意義を伝えるか、アウトプットに対する意識の高さも特徴だと思います。事実教授のみならず学生やポスドクもプレゼン能力に長けており、話術を磨く必要性を強く感じました。

Chalmersへ留学して一番面白いと感じたのは、研究者の労働環境がかなり優遇されている点です。労働環境改善に関する会議が頻繁に開催されており、それにより博士課程以上の学生・職員用の無料コーヒーメーカーや最近では(昼寝用の)マッサージチェアも導入されました。また休暇を積極的に取得・消化することが励行されていますが、Chalmersでは夏季に3週間以上の連続した長期休暇を取る権利が全職員に与えられており、休暇手当てるものも支給されます(一日当たり数千円!!)。一日当たりの研究室滞在時間も短く早い時間に帰宅するなど余暇を非常に重

Report



視しているようでありながら、一方で仕事もしっかりこなしており、ゼミでは目を見張るほどのデータを出してくることがあります。彼らの効率的かつ、公私を明確に分けた時間の遣い方は見習うべきと思いました。

私はここでアルミニウム金属を負極としたアルミニウム二次電池用の新規電解液開発に取り組んでいます。物理系の研究室のため化学合成の実験設備がなく、面識の全くない化学系の先生に実験スペース提供の交渉をしたり、試薬会社から購入したセミオーダーのアルミニウム塩が解析の結果ナトリウム塩(!?)ということが判明し 2 ヶ月を棒に振ったり、結晶構造解析のためだけにフランスへ行ったりと、笑い話含め様々な経験をしました。幸いにも論文を数報執筆する機会にも恵まれ、Patrik と 1 対 1 で行った数回のディスカッションでは、データの効果的な魅せ方や数々の英語表現を学ぶことができました。学術誌の Editor 目線のアドバイスは大変有り難く、以降の論文執筆に多大な影響を及ぼしています。



Condensed Matter Physics Division の集合写真(2015 年 12 月撮影)。左から 4 番目が筆者。

5. 最後に

異国での生活には不安がつきものですが、実際に訪れてみると意外と何とかなるものです。スウェーデンへの留学当初は英語表記や音声案内の少なさに戸惑っていた私も、1 年半も過ぎると(スウェーデン語でも)字面や雰囲気で状況判断できるようになりました。現在は英会話にも大分慣れ、友人たちとバーで語り合ったり、バーベキューしたり、ナンパを応援したりと楽しい生活を送っています。

Report



多くの外国人研究者と交流する中で、自分の理想とする研究者像について改めて考えるようになりました。自分自身の研究者としての能力や特徴、レベルを正しく認識し、今後の方向性を見つめ直すのに海外留学は絶好の機会だと思います。私は今回の留学を通じて、いつか一緒に世界の一線に立とうと誓い合った研究仲間兼競争仲間もできました。今後はここで構築できたネットワークをしっかりと活かしていくとともに、彼らと切磋琢磨することで国際的な競争力を培っていかなければと思います。自身の置かれている環境を根本から変えるのはエネルギーを要することですが、そうすることで初めて見えてくること、得られることも沢山あります。海外留学するチャンスがあるのであれば、是非行ってみてください。将来的には必ずプラスになると思います。



街からトラムとフェリーを乗り継いで行くことのできる島からの景観。研究に行き詰ったときはリフレッシュしに訪れていました。

Laboratory



金沢大学 高橋研究室
特任助教 黒田 浩介、教授 高橋 憲司

【はじめに】

高橋研究室は学生 31 名、教授 1 名、特任助教 6 名、博士研究員 1 名、事務補佐員 2 名で構成され、エネルギー・環境に関連する様々な課題を克服するためにイオン液体の科学を日夜行っております。高橋研究室では、コヒーレントなレーザー光が作る干渉縞を利用したシリコーンイオン液体中の拡散係数測定、イオン交換膜による不揮発性非電荷物質とイオン液体の分離・回収など多岐にわたるイオン液体の科学を行っておりますが、近年注力している分野は、「植物バイオマスからの炭素纖維強化プラスチック(CFRP)の作製」です。この研究は COI STREAM という、H26 年度にスタートした 9 年間のプロジェクトで、研究成果の社会実装という目標を目指して推進されています。

【植物性かつ熱可塑性 CFRP の作製】

CFRP は軽い、頑丈などの性質から、発展性のある材料として航空産業、宇宙産業などの分野で高い注目を集めています。既にボーイング 787 の機体にも導入され、機体の約 50% は CFRP で作られています。また、金属とは異なり鋸がないことから洋上大規模風車（直径 90 m のブレード）などの基材としても有用であると期待されています。現状の CFRP は石油由来のプラスチックから作製されており、私たちの研究室ではこれを植物由来のプラスチックで代替することを目指しています。さらに、現状では熱硬化性のプラスチックが使われているのですが、熱硬化性の CFRP は成形・加工のプロセスが煩雑で長時間の作業が必要であることから、短時間で大型の成形加工を達成する

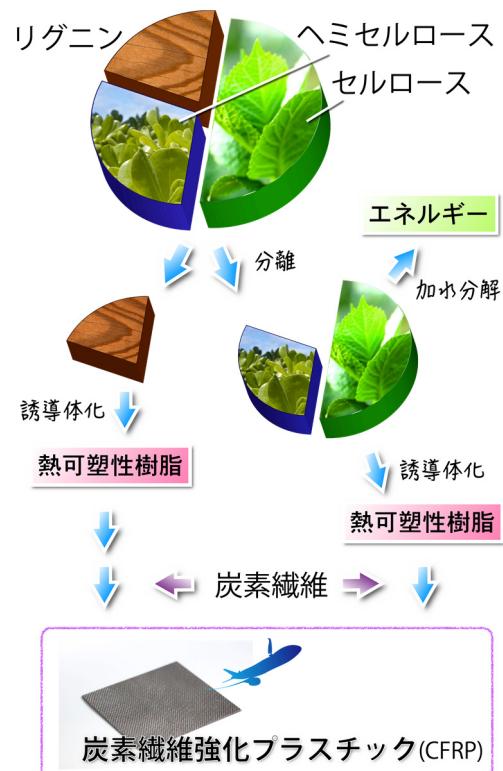


図 CFRP 作製プロセス

Laboratory



ことは不可能でした。そこで我々の研究室では植物由来の熱可塑性樹脂を合成し、それを用いて熱可塑性 CFRP を作製することを大きな目的としています。熱可塑性とすることでプレス加工などが可能となり、短時間で成形加工できるようになります。

しかし、植物バイオマスの構成物質であるセルロースやリグニンはヒドロキシル基に由来する分子間水素結合が強く、高分子鎖が自由に動き回ることができないため、加熱しても可塑化しません。そこで、イオン液体を利用して植物バイオマスからセルロースやリグニンを取り出すと同時に、熱可塑性を誘起する官能基でヒドロキシル基を置換することを考えました。*N,N*-dialkyl imidazolium acetateなどのイオン液体はバイオマスの良溶媒であると同時に触媒作用(カルベン)も持つことが知られているため、我々はさらなる触媒添加をせずともセルロース中のほぼ全ての水酸基を短時間(30分程度)で誘導体化できることを見いだしました¹⁾。セルロースの場合、全てのヒドロキシル基をアセチル基に置換した場合には熱可塑性を付加することができないのですが、アセチル基とブチリル基などの異種の置換基を導入すれば熱可塑性を付加することができます(下図)。

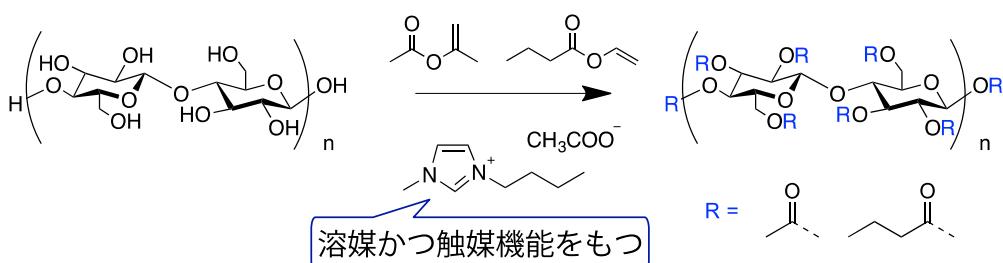


図 イオン液体を溶媒かつ触媒とし、セルロースアセテートブチレートを合成

本研究室ではこのようなセルロース誘導体を用いて炭素繊維と複合化し、CFRP の作製を行いました。炭素繊維とセルロース樹脂はしっかりと馴染み、空隙のない CFRP を作製できました。また、引張試験、曲げ試験などの結果からナイロンベースの CFRP と同程度の強度をもつことが確認できました。本研究の発表により、M2 の柴田佳樹くんが 2015 年 ACS National Meeting, Cellulose Division にて Best Poster Award を受賞しました。



図 柴田くんポスター賞受賞

【高橋研究室の特長】

高橋研究室の特長は、複合領域にあります。高橋研究室の化学的なアプローチと、共同で研究

Laboratory

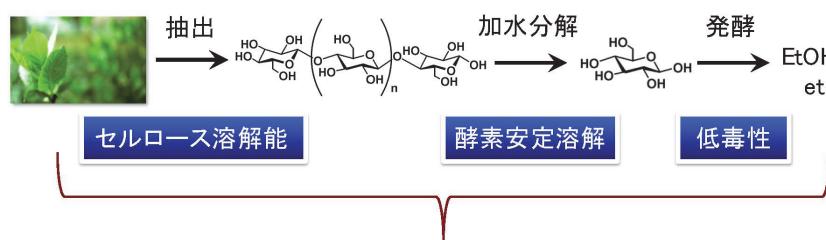


している仁宮研究室の生物学的アプローチを複合的に利用してこれまで解決不能であった課題に取り組むことができます。ここでは筆者の一人である黒田の研究を一例として紹介させていただきます。

イオン液体中でセルロースをエタノールやコハク酸などの基幹物質へと変換する際にはバイオマスからセルロースを抽出、加水分解、発酵というステップを経ることになります。そのときにイオン液体には「セルロースを溶解」、「セルラーゼを安定的に溶解」、「微生物への毒性が低いこと」が求められます(下図)。これまでイオン液体に付加できる機能は1つ、というのが基本の考え方であり、2つ以上の機能を付加することは不可能であると考えられてきました。そのため、当然これら3つの機能を満たすイオン液体は報告がなされていません。しかし、高橋研究室での「セルロース溶解能」に必要な化学的な知見及び仁宮研究室での「セルラーゼ溶解」「低生物毒性」に必要な生物学的な知見をフル活用することで、新たに3つの機能を有するイオン液体を合成することができました。このように多岐にわたる知見・実験設備が揃っている場所が高橋研究室・仁宮研究室であり、これからも我々にしか解決できない問題にチャレンジし続けたいと思います。



図 高橋研・仁宮研の相乗効果



連続プロセスをワンポットで達成するために、
これら全てを満たすイオン液体を合成、実証

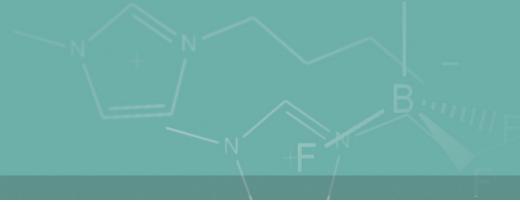
図 連続プロセスに必要なイオン液体の機能

【高橋研究室の日常生活】

高橋研究室は、非常にグローバルな研究室です。現在外国人が5名在籍しており、日本語と英語が混在しています。ゼミでは英語で発表・質疑応答となっており、このような経験を通じて国際的に通用する人間を育てるのが1つの目標になっています。でも時折、こちらが「see you!」と言うと、ミャンマー人のEiさんが「お疲れ様で～～す！」なんて言うので油断できません。

飲み会なども非常に楽しく盛り上がります。金沢大学は残念ながら山の上にあり、車通勤・通

Laboratory



学が多いために飲み会をする頻度というのはあまり高くはありません。でも高橋研究室ではイオン液体の如く密度で勝負です(長鎖アルキルホスホニウム塩等、一部を除く)。ウイスキーを飲んだ学生達がジャパネットの社長や HIKAKIN(Youtuber)のモノマネなど得意技を次々と披露していきます。高橋先生も学生の余興を肴に、ワインを満喫されています。

他の研究室との交流も盛んに行っており、先日は上智大学の藤田研究室と合同セミナーを開催させていただきました。電気化学における画期的なイオン液体の利用について聞かせていただき、知的好奇心がくすぐられました。学生も刺激を受けてより一層研究に打ち込んでいるようです。もしよろしければ、高橋研究室と合同セミナーおよび夜のディスカッションを開催致しませんか?



図 高橋研究室・仁宮研究室合同での花見
(高橋先生：右奥、黒田：最前列左から 3 番目)

【参考文献】

- 1) R. Kakuchi, M. Yamaguchi, T. Endo, Y. Shibata, K. Ninomiya, K. Takahashi et al., *RSC Adv.*, 2015, **5**, 72071-72074.

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

■平成 28 年度イオン液体研究会■

日 時: 2016 (平成 28) 年 6 月 3 日 (金) 10:00~16:40 (予定)

場 所: 大阪大学・吹田キャンパス 銀杏会館
(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-2)

<http://www.office.med.osaka-u.ac.jp/icho/icho-jp.html>

講演者・講演タイトル (予定) :

一般講演「広い温度範囲で作動する二次電池用イオン液体電解質」

松本 一彦 氏 (京都大学)

一般講演「ゼロソルベントを目指した電解液設 (仮題)」

松本 一 氏 (産総研関西センター)

特別講演「塩化アルミニウム系常温溶融塩の科学ー副題ー」

小浦 節子氏 (千葉工業大学)

特別講演「低温塩化物溶融塩からの Al 合金の電析」

上田 幹人 氏 (北海道大学)

特別講演「多孔質固体と共に存する溶融塩の物性と挙動」

水畠 穂 氏 (神戸大学)

特別講演「溶融塩電気化学プロセスの環境・エネルギー分野への展開 (仮題)」

錦織 徳二郎 氏 (アイ'エムセップ(株))

懇親会: 17:00~ 大阪大学生協「カフェテリア 匠

★詳細は研究会 HP にて更新いたします。

■イオン液体研究会 平成 28 年度総会■

日 時: 2016 年 6 月 3 日 (金) 16:40 (開始予定)

場 所: 大阪大学・吹田キャンパス 銀杏会館

議 題: 平成 27 年度会計報告

平成 27 年度活動報告

平成 28 年度活動予定

Editorial Note

■編集後記

今号は、31 ページというこれまでにない充実したサーキュラーとなりました。特集は、大内先生によるイオン液体の界面の記事です。界面でのセルフアセンブリーの話題を中心に、きれいなイラスト入りでわかりやすい記事に仕上げていただき、感謝しております。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で、大変興味深く一足先に拝見させていただきました。執筆者の皆様方には熱の入った記事をかいいていただき、編集委員を代表して御礼申し上げますとともに、とりまとめに尽力していただきました編集事務局に感謝いたします。

■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@officenpolaris.co.jp