



# イオン液体研究会

## サーキュラーNo.25

### CONTENTS

#### P1 代表世話人挨拶

金沢大学理工研究域生命理工学系 高橋 憲司

#### P3 Topics

高濃度セルロース／イオン液体系における溶解と再生  
同志社大学 理工学部機能分子・生命化学科 遠藤 太佳嗣

#### P12 開催報告

2025年度イオン液体研究会 開催報告  
国立研究開発法人 産業技術総合研究所 電池技術研究部門 吉井 一記

#### P14 研究室紹介

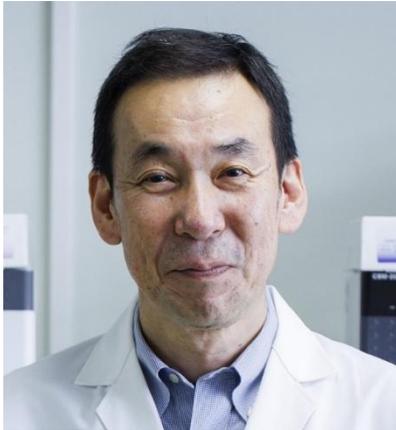
～ 京都大学 野平研究室 ～  
京都大学 エネルギー理工学研究所 山本 貴之、野平 俊之

#### P18 事務局からの連絡

第15回イオン液体討論会など

# Greetings

## イオン液体研究会 代表世話人挨拶



金沢大学理工研究域生命理工学系  
高橋 憲司

この度、桑畑先生の後任として、本研究会の代表世話人を拝命いたしました。

2005年、千葉大学の西川恵子教授を研究代表者とする科研費・特定領域研究「イオン液体の科学」(2005-2010年)が採択されたことが、日本のイオン液体研究が世界をリードする原動力となったと確信しています。以来20年が経過し、このコミュニティは、アカデミアから134名、産業界から26名の正会員、15社の賛助会員、そして209名の学生会員を擁する、極めて大きな組織へと発展いたしました。年1回の研究会と討論会、年2回のサーキュラー発行といった継続的な活動は、会員各位のイオン液体に対する期待と情熱の賜物であり、深く感謝申し上げます。

今後、若手研究者の皆様には、この特定領域研究に続く、学術変革領域研究(A)などの大型予算の獲得に挑戦していただきたいと強く願っています。これにより、基礎科学に基づいた新たな応用分野が創出され、産業界からの注目もさらに高まることでしょう。特に「イオン液体の本質は何か」を、若手研究者ならではの好奇心の目で今一度考えてみるのは、良いのではないのでしょうか。

私自身は現在、JST 共創の場形成支援プログラム「COI-NEXT」の金沢大学拠点にて、プロジェクトリーダーを務めています。この10年間のプロジェクトでは、イオン液体を用いた新規熱可塑性セルロース系素材の開発と社会実装を目指しており、マテリアルズインフォマティクス、機械学習、自動合成ロボットといった先端技術を導入することで、研究開発を加速させています。COI-NEXTでは科学・技術の成果だけでなく「人が変わる、社会が変わる、大学が変わる」という事が求められています。

本COI-NEXTプロジェクトにおいて社会実装の障壁の一つとなっているのが、「イオン液体のリサイクルプロセス」です。以前、Ken Seddon氏が来日した際に「この中に化学プロセス工学の専門家はいるか?」と聴衆に問いかけたことが強く印象に残っています。日本においては、化学プロセス工学の視点からイオン液体を研究する専門家が不足していると感じており、その背景には、「イオン液体は高価である」という認識が未だ根強く残っていることが挙げられます。しかし、実際には50kg、100kg、あるいはトン単位での購入により、価格は1/100程度まで低減します。さらに、リサイ

# Greetings

クルプロセスが確立されれば、コストはさらに低下します。こうした正しい情報を積極的に発信していく必要性を感じています。

最後に、2027年6月頃に金沢にてイオン液体の国際会議「COIL-11」の開催を予定しています。世界中から参加者をお迎えするためには、イオン液体研究会関係者の皆様の多大なご協力が不可欠です。何卒ご支援賜りますようお願い申し上げます。

## 高濃度セルロース／イオン液体系における溶解と再生

同志社大学 理工学部機能分子・生命化学科

遠藤 太佳嗣

### 1. イオン液体とセルロース

植物の主成分であるセルロースが、イオン液体によく溶けるという発表が 2002 年になされてから<sup>1</sup>、様々なセルロース溶解能を持つイオン液体が開発されてきた。イオン液体へのセルロースの溶解メカニズムの理解も進む一方で、セルロース／イオン液体を用いたプロセスの社会実装への取り組みも盛んに行われている。

本稿では、セルロース／イオン液体の系において、我々のグループが 2014 年から進めてきた、(よく言えば)独走状態の領域である、高濃度セルロース／イオン液体の成果について紹介させていただきたい。2014 年に、当時ポスドクをしていた金沢大学の高橋憲司先生の研究室でセルロースと初めて出会った。右も左も分からない状態だったが、関連論文を色々調べていく中で、セルロースが全く溶けないような高濃度でも、セルロース前処理(セルロースを溶解→再生し、セルロースの反応性を上げる処理)の効率が落ちないことが報告されていた<sup>2</sup>。高濃度でも前処理能が落ちないということは、この濃度領域において、分子・ナノレベルで何か不思議なことが起きているのではと考え、軽い気持ちでこのテーマをスタートさせた。

### 2. [C<sub>2</sub>mim][OAc]での高濃度溶解と再生

#### 2. 1. 溶解

セルロースをイオン液体に溶解させていくと、イオン液体溶液の粘度は急激に上がっていき、そのうち、流動性のない固体になる(図 1(a))。そのため、セルロース／イオン液体系の研究は流動性のある 5–10 wt%程度で行われることが多い。なお、本稿では、wt%ではなく、mol%(グルコースユニットを 1 分子と考えたときのセルロースモル濃度)を使うが、用いたイオン液体とセルロースのグルコースユニットの分子量が近いために、wt%と読み替えてもさほど変わらない。

広角 X 線散乱法を用いて、種々の濃度のセルロース／イオン液体(1-ethyl-3-methylimidazolium acetate, [C<sub>2</sub>mim][OAc])混合物を測定した(図 1(b))<sup>3</sup>。広角 X 線散乱では、結晶や液晶のような周期性のある構造がある場合に、シャープなピークが現れる。液体やガラスのような非晶性の物質でも、短距離では周期性が全くないわけではないので、中角領域でブロードなピークがでる。セルロースは結晶多形を示す物質だが、元々(天然)のセルロースは、I 型と呼ばれる結晶形をとり、図 1(b)下部(100 mol%)に示すようなパターンをとる。純粋なセルロース(100 mol%)から、イオン液体が加わりイオン液体濃度が高くなっていく(=セルロース濃度が低くなっていく、図 1(b)下から上)と、セルロースの結晶構造由来のピークがどんどん消失していく。興味深いのは、セルロース濃度 40 mol%程度でセルロースの結晶構造由来のピークはほとんどみえ

# Topics

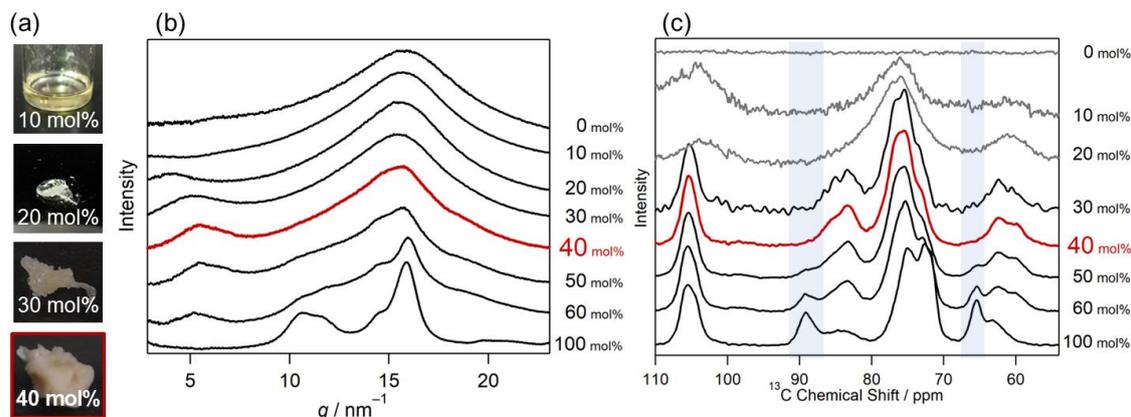


図 1. セルロース/[C<sub>2</sub>mim][OAc]混合物の(a)写真、(b) 広角 X 線散乱パターン、(c) 固体 NMR スペクトル。

なくなり、広角 X 線散乱パターン上はほぼ完全な非晶質になるということである。

元々のセルロースのピークがそれほどシャープでないために、広角 X 線散乱パターンの結果だけでは、やや説得力に欠けると考え、固体 NMR の測定も行った(図 1(c))。固体 NMR では、セルロースの 4 位の炭素が、結晶状態(88–92 ppm)と非晶状態(80–88 ppm)で異なる化学シフトを持ち、ピークが割れることが知られている。また、6 位の炭素のコンフォメーションも、結晶では *trans-gauche* をとるが(65–68 ppm)、非晶では *gauche-trans* と *gauche-gauche* (58–65 ppm) 状態を主にとると認識されている。図 1(c)が示す通り、固体 NMR から見ても、40 mol%で、ほぼ完全な非晶状態となっていることが分かる。

しかし、最大 40 mol%という溶解度は、当初は受け入れがたいものであった。というのも、セルロースのイオン液体への溶解メカニズムでは、イオン液体のアニオンが支配的な役割を果たしていることが当時すでに知られており、水素結合受容能の高いアニオンがセルロースの水酸基と水素結合を形成することで、セルロースの分子内・分子間の水素結合を破壊し、セルロースを溶解させていると考えられていた。このとき、実験・計算両面から、アニオンとセルロースの OH 基は 1:1 での相互作用が主であることが示されていた<sup>4,5</sup>。グルコースユニットには 3 つの水酸基があることから考えると、1:1 での相互作用では、25 mol%というのがセルロースの最大溶解度になる。セルロース/イオン液体の混合物を見ても 20–30 mol%程度が透明で、溶解していると考えられる最大の濃度であるし、実際にこのイオン液体[C<sub>2</sub>mim][OAc]の実験的な最大溶解度は、28 mol%と報告されていた<sup>6,7</sup>。

即ち、最大の溶解度 40 mol%というのは、イオン液体のアニオンが 1:1 の比率を超えて相互していることを示唆している。そこで、図 2 のようなモデルを立てた。即ち、低セルロース濃度では、確かに 1:1 が主であるが、濃度が上がるにつれ、1:多の相互作用に変化していく。このモデルは、簡単なモデル分子を用いた量子化学計算では支持された。また、最近、分子動力学計算でもそうなることを確かめている (in preparation)。

# Topics

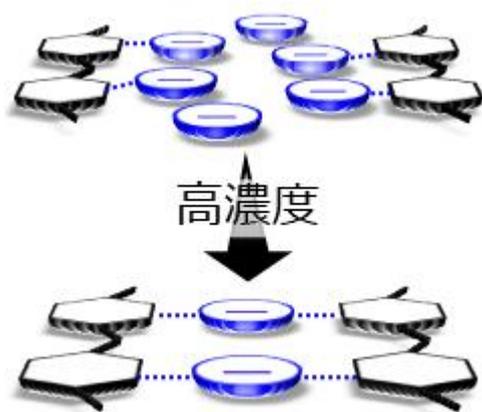


図 2. セルロース／イオン液体の溶存状態のモデル

ここでしばしば疑問を投げかけられるのは、なぜほぼ完全にセルロースの結晶構造が存在しないのに、混合物は濁っているのか(図 1(a))、ということである。当初は、粘度が高いため、マイクロサイズの気泡が入っていることが主因と考えていたが、おそらくより重要なのは、液晶相の存在であろう。セルロース/[C<sub>2</sub>mim][OAc]系は、10–20 mol%あたりから、液晶相が発現することが報告されており、実際に我々のグループも偏光顕微鏡で確認している。液晶相では、マイクロサイズの液晶ドメインが存在し、それが白濁の原因になり得ることが知られている。

液晶相を形成しているということは、液体やガラスのような完全な非晶質ではなく、ある程度構造を形成していることを意味している。実際広角 X 線散乱のパターンでは、15 mol%程度から小角領域にピークが現れている(図 1(b))ことが、これに対応していると考えられる。なおこのピークは、35 mol%以上では位置は変わらず、その周期長は約 1.2 nm と見積もられる。これは、セルロース-アニオン-セルロースの周期構造におおよそ一致しており(図 2 下)、このモデルが本当に正しいか、現在分子動力学計算で解析を進めている。

液晶相を形成しているということは、液体やガラスのような完全な非晶質ではなく、ある程度構造を形成していることを意味している。

この高濃度領域でのもう一つ興味深いところは、30–50 mol%の混合物では、成形性が発現するというところである。これは、高濃度では、セルロース鎖同士が絡み合っ物理架橋を形成していることを示唆している。実際、小角X線散乱測定をしてみると、10–20 nm 程度の構造体が 30 mol%より見えてくる<sup>8</sup>。

このように、高濃度(例えば 40 mol%)では、元々のセルロースの結晶構造が破壊されている一方、液晶や物理架橋など、新たな構造体が形成していることが分かった。しかしこのような状態が、本当に「溶解している」といいいいのかについても、しばしば聞かれることがある。事実としては、40 mol%であっても、セルロースの元々の結晶構造は(ほぼ)存在しない、ということである。『理化学辞典』によると、溶解とは、「物質が溶媒に溶けて均一混合物となる現象」となる。セルロースの結晶構造が失われているということは、セルロースの水酸基の部分にはイオン液体(のアニオン)は、おおよそ均一に分布していると想像できる。非晶部分は結晶部分よりもイオンがアクセスしやすいから、ここにもおおよそイオン液体が均一に存在して、セルロースの水酸基と相互作用していると考えられる。このような意味では、「溶けている」と表現しても良いと思うが、どれだけ「均一」かについては、更なる研究が必要かもしれない。

# Topics

## 2.2. 再生

高濃度でのセルロース溶解(結晶構造破壊)現象の発見の次は、この基礎的知見をどう応用へ生かすかということが問題であった。既に述べた通り、高濃度セルロース/イオン液体では、セルロース前処理能が低下しないということが知られていたが、これらの結果は、セルロース単体ではなく、複雑なリグノセルロース(セルロース+ヘミセルロース+リグニン+ $\alpha$ )の結果であった<sup>2</sup>。そこで、純粋なセルロースで、イオン液体の濃度を変えて前処理を行ってみた結果が図3である。

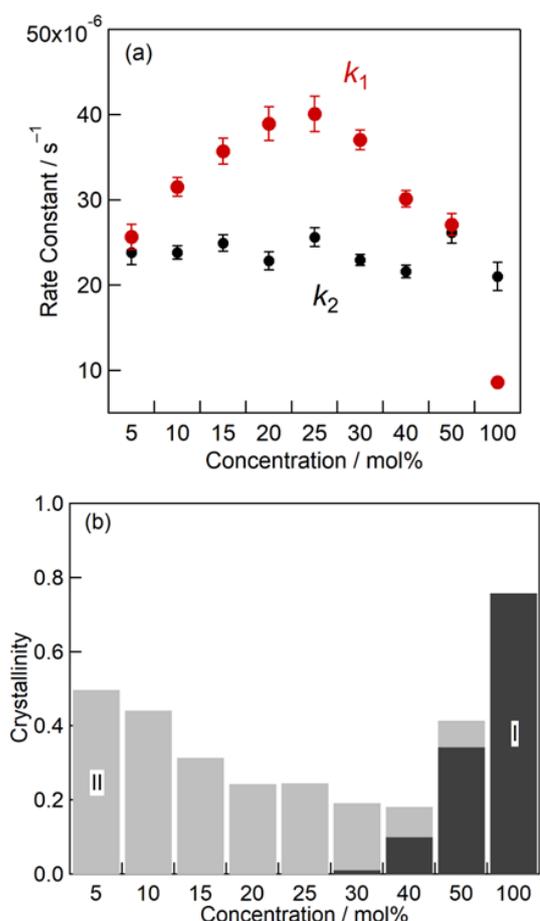


図3. [C<sub>2</sub>mim][OAc]で前処理したセルロースの(a)酸糖化反応速度 ( $k_1$ : セルロース→グルコース、 $k_2$ : グルコース→分解物) と(b)結晶化度。

い。ただ、40 mol%では、セルロース I 型の結晶構造が残っている。これは、40 mol%では確かに I 型の結晶はなくなり、アモルファスになってはいるが、配置的には I 型に近いアモルファスであり、再生と共に、反応性の低い I 型にも少し戻っていることが原因であると考えられる。

の反応速度定数(赤丸)を求めたものである。予想に反して、セルロース濃度を上げると、前処理効率が落ちないどころか、むしろ 25 mol%までは増大するという結果であった。その後、反応速度定数は小さくなるが、50 mol%でさえ、5 mol%と同程度であった。5 mol%を基準に考えると、25 mol%では同じイオン液体量で 6 倍以上のセルロースが一度に処理できるにもかかわらず効率は 1.6 倍、50 mol%では効率は同程度で、20 倍近いセルロースが一度に処理できることになる。

なぜ、濃度が高いと前処理能が上がるかは、セルロースの結晶化度(図 3(b))から説明できる。セルロースを前処理すると、当初の I 型から、反応性の高い非晶部分に加え、I 型よりは反応性の高い II 型にも部分的に変わることが知られている。図 3(b)が示すように、25 mol%の方が、5 mol%よりも結晶化度が低かったのである。この現象は、粘度の違いで解釈できる。低濃度セルロースでは、高濃度の状態と比べて粘度が低く、水を加えた再生過程で、セルロース鎖同士が集まりやすい(並びやすい)。一方、高濃度では、セルロース鎖は非晶状態のままほとんど動けないために、結晶セルロースの量が少ない。

# Topics

これらの結果は、25 mol%を 5 mol%と比べれば、一度に処理できるセルロースが増えるにもかかわらず、効率もあがるということで、正に一石二鳥の結果であった。同じ実験をリグノセルロースでやってみたところ、種類によっては、純粋なセルロースと同様の結果が得られることが分かった<sup>10, 11</sup>。一方で難点は、セルロースのもう一つの糖化方法である酵素糖化では、このような現象が見られないということであった。酵素糖化では、セルロース濃度が低い方がより効率が高かった。これは、再生セルロースのアクセシビリティで説明できた。溶液中でのセルロース濃度が上がると、結果として得られる再生セルロースが密につき、酵素が入りにくくなる。酸はサイズが小さいためそれほど影響は受けないが、酵素はその大きなサイズのために、セルロース内部まで侵入できず、結晶化度が低くても、反応性が高くないという結果になったと思われる。

### 3. [C<sub>2</sub>mim][OAc]以外のイオン液体の高濃度溶解と再生

#### 3. 1. 溶解

これまでの結果は全て、イオン液体は[C<sub>2</sub>mim][OAc]しか使っていなかったが、その他のイオン液体(図 4(a))ではどうなるのか試した結果が図 4(b)–(d)である<sup>12, 13</sup>。この図は広角 X 線散乱の結果であるが、比較しやすいよう、40 mol%の結果だけ載せてある。

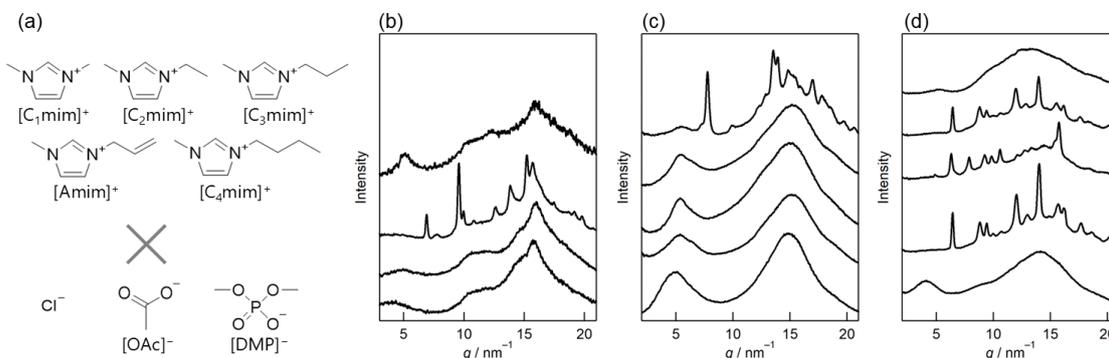


図 4. (a) 用いたイオン液体のイオン構造。(b) Cl系、(c) [OAc]系、(d) [DMP]系イオン液体とセルロース混合物の広角 X 線散乱パターン(40 mol%)。パターンは上から[C<sub>1</sub>mim]X, [C<sub>2</sub>mim]X, [C<sub>3</sub>mim]X, [Amim]X, [C<sub>4</sub>mim]X。なお、[C<sub>1</sub>mim]Clは融点が高かったためデータを示していない。

この結果からいくつか興味深いことが分かる。まず、アニオンの違いを比べた場合、[OAc]系と[DMP]系、例えば[C<sub>4</sub>mim][OAc]と[C<sub>4</sub>mim][DMP]では、[C<sub>2</sub>mim][OAc]の結果と同様、セルロース結晶構造のほぼ完全な破壊が起きているが、Cl系(例えば[C<sub>4</sub>mim]Cl)では、40 mol%では、セルロース由来の構造が残っている。既に述べたように、セルロースの溶解には、アニオンの高い水素結合受容能が重要だが、この結果は、Clは、他の 2 つのアニオンと比べて、水素結合受容能が低い傾向にあるという実験事実と一致する。なお、[OAc]系、[DMP]系に限らず、Cl系であっても、[C<sub>2</sub>mim][OAc]で見られたセルロースーアニオンーセルロース由来と考えられる小角

# Topics

側のピークは見られている。

続いて、カチオン構造で比べると、側鎖の構造や長さは、セルロースの溶解性や構造性にはっきりとした違いはもたらしていないようである。アルキル鎖の長さが長くなると、イオン液体がセルロースの結晶構造内部に侵入しづらくなり、セルロース溶解度が落ちると考えられているが、methyl 基から butyl 基の範囲では、少なくとも本系では、ほとんど差が見られていない。私は、実験的なセルロース溶解においては、粘度の効果も非常に大きく影響していると考えている。即ち、アルキル鎖が長くなると、粘度が大きくなる。それによって、セルロースの溶解速度が遅くなり、見かけの溶解度を低下させている可能性である。つまり、熱力学的な(例えば分子間相互作用のような)効果のみならず、速度論的な効果も、実験的な溶解度決定には大きな影響を与え得る。

このように、今回試した多くのイオン液体で、 $[C_2mim][OAc]$ の時のように、高濃度でのセルロース溶解と自己組織化が起こっていると考えられる。一方で、いくつかのイオン液体( $[C_3mim]Cl$ ,  $[C_1mim][OAc]$ ,  $[C_2mim][DMP]$ ,  $[C_3mim][DMP]$ ,  $[Amim][DMP]$ )では、 $[C_2mim][OAc]$ と異なり、高濃度セルロース/イオン液体で、シャープで特徴的なピークをいくつも示していることが図 4(b)–(d)より分かる。これは、セルロースとイオン液体を混ぜると共結晶と呼ばれる新たな結晶相を形成していることを意味している。結晶相の形成濃度はおおよそ 10–50 mol%であり、高濃度での特徴的な現象と言える。

3 つのアニオン系を比べてみると、今回試した中では、Cl 系、 $[OAc]$ 系がただ一種類にもかかわらず、 $[DMP]$ 系は 3 種類で共結晶が見られている。厳密には、 $[C_1mim][DMP]$ もわずかながら共結晶が見られており、 $[DMP]$ 系で共結晶を形成しやすいことが示唆される。 $[DMP]$ 系の水素結合受容能は、 $[OAc]$ と同等か、やや低いと考えられているので、水素結合受容能では説明できない。一方、イオンサイズは他の 2 つよりも大きく、イミダゾリウムカチオンとおおよそ同程度である。このサイズによるパッキング効率の良さが、共結晶発現の重要な因子かもしれない。

セルロース/イオン液体系の共結晶は、 $[Amim]Cl$ を使って、実は、2018 年に Song らによって既に報告されていた<sup>14</sup>。しかしのちに彼らの結晶には水が含まれていることが分かった<sup>15</sup>。なお、彼らの共結晶の作り方はやや特殊で、温度と湿度を制御して結晶を作成していた。我々のグループでも何度か同等の条件でトライしたが、全てアモルファスになってしまい、共結晶を作ることは出来なかった。ただ、図 4 に示した結果は、セルロースもイオン液体も全て乾燥させて、露点の低い(−60°C以下)グローブボックス中で実験を行っており、セルロース/イオン液体の 2 元系の共結晶という意味では、我々の報告がおそらく初めてであると思う。なお、 $[C_3mim]Cl$  の共結晶では、水を含ませると結晶構造が僅かに変化し、加熱するとまた元に戻ることを確認している<sup>12</sup>。

このように高濃度で特徴的なセルロース/イオン液体共結晶において、一体どういった構造をとっているのかは、気になるところであった。結晶構造を決めるには、単結晶 X 線構造解析が最も直接的で強力だと思われるが、高分子であるセルロースを含んでいるため単結晶の作成が中々難しい。実際に学生に何度かトライしてもらったが、単結晶を得るまでには残念ながら至らなかった。広角 X 線散乱の測定・解析や固体 NMR の結果から、セルロースの向きがおそらく反平行で

# Topics

あることや、C6 位のコンフォメーションでは、tg はとらないことなどが現時点で分かっていることだが、構造の詳細な解明には、更なる研究が必要となる。

## 3. 2. 再生

高濃度でのセルロース/イオン液体共結晶の発現は、現象としては興味深いのが、これが何かに使えれば、よりインパクトがある。そこで、 $[C_2mim][OAc]$ の時と同様、まずは共結晶状態からの再生を試みた。結果としては、共結晶を経由すると、得られた再生セルロース II 型の結晶化度が、共結晶を作らないものよりもわずかに大きいという結果が出た<sup>13</sup>。これは、上で述べたように、共結晶中のセルロース鎖が反平行になっていることが原因と考えられる。しかしながら、両者にそこまで大きな違いはなかった。

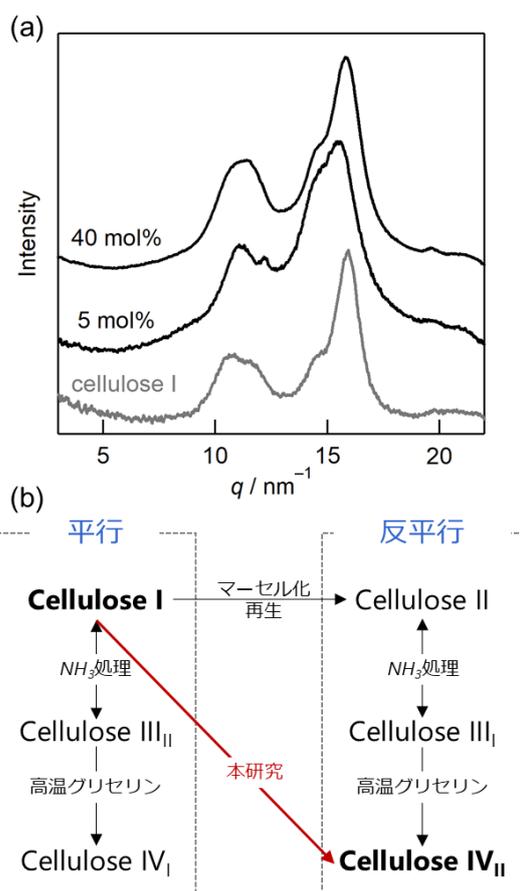


図 5. (a)  $[C_1mim][DMP]$ を用いた再生セルロースの広角 X 線散乱パターン。(b) セルロースの結晶多形と転移。

共結晶からのセルロース再生を、実験条件を変えながら種々試していく中で、不思議な結果が得られることがあった。通常、天然セルロースは I 型で、一度溶解させると熱力学的に安定な II 型に変化するの、上で述べた通りである。しかし、あるイオン液体のある再生条件では、II 型に転移せず、I 型に戻るようなパターンが得られた(図 5(a))。検討・解析を進めていく中で、これは I 型ではなく、セルロース  $IV_{II}$  型であることが分かった<sup>16</sup>。

セルロースの結晶形は I 型 ( $I_{\alpha}$ ,  $I_{\beta}$ )、II 型の他に、全部で 7 種の結晶形が知られているが(図 5(b))、天然の I 型から II 型以外に転移させるのは、通常多段階のプロセスが必要となる。特に  $IV_{II}$  型は、よく知られているやり方では煩雑で、かつ、かなりの高温(例えば  $260^{\circ}C$ )が必要である。近年 Cao らによって、室温での I 型から  $IV_{II}$  型への転移方法が報告された<sup>17</sup>が、10 時間程度のエージングが必要な上に、II 型が一部混ざる。今回我々が発見した方法、具体的にはイミダゾリウムカチオン  $[DMP]$  系で、5 mol%、 $100^{\circ}C$  の水で再生させることで、結晶化度は 30%程度と高くないものの、ほぼ完全な

$IV_{II}$  型に転移させられる。イオン液体を用いて、II 型以外を作成したのも初めてであろうし、おそらく  $IV_{II}$  型の作成方法の中ではもっとも簡便な方法である。

一方で、なぜこの条件で IV<sub>II</sub> 型が出来るのかはまだよく分かっていない。IV<sub>II</sub> 型の結晶は、高温安定型と言われており、100℃が必要なのは、IV<sub>II</sub> 型の熱力学的な安定性と関係しているであろう。IV<sub>II</sub> 型の議論を難しくしているのは、数あるセルロース結晶多形の中で、この結晶形の結晶構造がまだ決められていない点である。また、IV<sub>II</sub> 型が割合容易に調整できるといっても、では一体この結晶形が何に使えるのかもはっきりしない。現状、今後の進展を待たなければならない。

#### 4. 最後に

高濃度セルロース／イオン液体に関連した我々のグループの成果を中心に紹介させていただいた。なお、本稿は、2022 年に書かせていただいた解説記事<sup>18</sup>にアップデートを加えたものであり、重複する部分があることをご容赦願いたい。高濃度セルロースでは、その溶解現象や構造化、更に再生における特異性など、様々な興味深い現象が観察されている。一方で、そのメカニズム解明や、例えばカチオン構造の依存性など、伸びしろはまだまだあると考えている。今後の更なる研究の進展を私自身も期待して、本稿を閉じたい。

#### 参考文献

1. R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974-4975.
2. K. Ninomiya, H. Soda, C. Ogino, K. Takahashi, N. Shimizu, *Bioresour. Technol.* **2013**, *128*, 188-192.
3. T. Endo, S. Hosomi, S. Fujii, K. Ninomiya, K. Takahashi, *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 5156-5161.
4. R. C. Remsing, R. P. Swatloski, R. D. Rogers, G. Moyna, *Chem. Commun.* **2006**, 1271-1273.
5. B. D. Rabideau, A. E. Ismail, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 5767-5775.
6. K. A. Le, C. Rudaz, T. Budtova, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *105*, 237-243.
7. D. M. Rein, R. Khalfin, N. Szekely, Y. Cohen, *Carbohydr. Polym.* **2014**, *112*, 125-133.
8. T. Endo, S. Hosomi, S. Fujii, K. Takahashi, K. Ninomiya, *Molecules* **2017**, *22*.
9. T. Endo, E. M. Aung, S. Fujii, S. Hosomi, M. Kimizu, K. Ninomiya, K. Takahashi, *Carbohydr. Polym.* **2017**, *176*, 365-373.
10. E. M. Aung, T. Endo, S. Fujii, K. Kuroda, K. Ninomiya, K. Takahashi, *Ind. Crops Prod.* **2018**, *119*, 243-248.
11. T. Endo, S. Fujii, E. M. Aung, K. Kuroda, T. Tsukegi, K. Ninomiya, K. Takahashi, *BioResources* **2019**, *13*, 6663-6677.
12. T. Endo, S. Yoshida, Y. Kimura, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20*, 6267-6271.
13. T. Endo, T. Nakano, N. Tokumasu, Y. Kimura, *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22*, 7603-7610.
14. G. Song, J. Yu, M. Ding, J. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 4260-4264.
15. G. Song, J. Zhang, Y. Nishiyama, *Cellulose* **2020**, *27*, 5449-5455.
16. N. Tokumasu, T. Nakano, S. Yoshida, Y. Kimura, T. Endo, *CrystEngComm* **2024**, *26*, 5777-5784.

# Topics

17. J. Cao, W. Wei, G. Gou, M. Jiang, Y. Cui, S. Zhang, Y. Wang, Z. Zhou, *Cellulose* **2018**, *25*, 1975-1986.
18. 遠藤太佳嗣, *Cellulose communications* **2022**, *29*, 151-157.

## 2025 年度イオン液体研究会 開催報告

国立研究開発法人 産業技術総合研究所 電池技術研究部門  
吉井 一記

本年のイオン液体研究会は、2025 年 6 月 20 日(金)に大阪大学吹田キャンパス銀杏会館の阪急電鉄・三和銀行ホールにて、大阪大学大学院工学研究科との共催で開催されました。今回の研究会は、代表世話人の桑畑進先生が、会場の確保から講師の講演依頼、世話人会議の会場確保と準備(お弁当は事務局が手配)まで、すべてご自身でご準備されました。桑畑先生は一昨年到大阪大学をご退職され、現在は研究室をお持ちでないため、研究室の卒業生である筆者に当日の手伝いのご下命があり(渋々(笑))引き受けました。そのような経緯で、今回の開催報告を担当させていただいております。

研究会のテーマは「エネルギー科学の基盤材料としてのイオン液体」とし、5名の先生にご講演をしていただきました。以下に講演内容を簡単にご紹介します。

最初に千葉大学の津田哲哉先生に「イオン液体電解－超低環境負荷型グリーンアルミニウム製造プロセスの実現へ向けて－」という題目でご講演いただきました。アルミニウムの製造には莫大な温室効果ガスが排出されるため、低環境負荷なプロセスの開発に注目が集まっています。ルイス酸性  $\text{AlCl}_3$  系イオン液体を電解液、アノードに廃アルミニウム材を用いる超低環境負荷型グリーンアルミニウム製造プロセスについて紹介されました。リサイクルの観点からも重要な技術であることが示されました。2件目は上智大学の藤田正博先生に「イオン液体の多様性－分子デザインによる機能開拓とその魅力－」という題目でご講演いただきました。双性イオン液体のデザイン、合成、基礎物性から電気化学デバイスの電解液としての応用まで紹介されました。後半には柔粘性結晶についても紹介され、分子デザインによるイオン液体の多様性を感じることができました。3件目は東京大学の北田敦先生に「変わったイオン液体の合成と物性」という題目で講演していただきました。先生がこれまで開発されてきたクラウンエーテルのカチオン包摂を利用したイオン液体について丁寧に紹介されました。題目の通り、一般的なイオン液体とは一線を画す特異なイオン液体群であり、配位子によって変わる物性などについて、参加者と議論が活発に行われました。4件目は京都大学の西直哉先生に「イオン液体の電気化学液液界面を調べる・使う」という題目でご講演していただきました。前半はイオン液体とフルオラス溶媒の界面について、中性子反射率測定と MD シミュレーションを行った結果について紹介され、液液界面でのフルオラス溶媒の濃縮や配向について興味深い結果が示されました。後半は液液界面におけるプロテインナノレイヤーの形成について紹介され、イオン液体を用いた幹細胞培養・分化誘導における機構解明機構解明に資する基礎的知見が得られていることが紹介されました。最後は京都大学の松本一彦先生に「イオン液体の金属電池への応用」という題目でご講演いただきました。イオン液体の金属電池への応用に関する最初の論文の紹介から、最近の世界の研究動向、そして先生の研

# Meeting

究成果について紹介されました。 $\beta$  アルミナとイオン液体の二層電解質を用いた NaS 電池の成果は興味深く、活発に議論がされました。講演の際に松本先生も仰っていましたが、ご興味のある方はサーキュラーの No.24 の Topics を是非ご一読ください。

全体を通じて、イオン液体の基盤材料としてのポテンシャルと、それを支える分子設計・界面科学・電気化学的な研究の重要性が強調された講演会となりました。参加者による活発な質疑も印象的で、研究の深化を感じることができました。

講演会終了後、イオン液体研究会代表世話人の桑畑進先生の進行でイオン液体研究会総会が行われ、イオン液体研究会の状況報告や、第 15 回イオン液体討論会(11 月 12-14 日、千葉大学)に関するアナウンスが行われました。併せて、第 11 期代表世話人に金沢大学の高橋憲司先生が新たに就任されることが発表されました。また、これまで本研究会の設立・発展に尽力されてきた、伊藤敏幸先生(鳥取大学)、大内幸雄先生(東京科学大学)、大野弘幸先生(東京農工大学)、西川恵子先生(千葉大学)、萩原理加先生(京都大学)のご退任が発表されました。当日は伊藤先生と大内先生がご出席されており、ご退任にあたってご挨拶をいただきました。設立当初のご苦労や思い出、今後の研究会への期待と激励に満ちたお言葉が印象的でした。そして、本研究会で講演された5人の先生、津田哲哉先生(千葉大学)、藤田正博先生(上智大学)、北田敦先生(東京大学)、西直哉先生(京都大学)、松本一彦先生(京都大学)が新たに世話人に就任されることが発表されました。

その後、キャンパス内のカフェテリア匠に移動し、情報交換会が開催され、57 名が参加されました。渡邊正義先生の乾杯の挨拶を皮切りに情報交換会は非常に盛り上がりました。桑畑先生の中締めの後も有志で二次会へ繰り出し、夜遅くまで熱気あふれる語らいが続きました。最後に、今回の研究会には、正会員 40 名、賛助会員 14 名、非会員(一般)11 名、学生(会員 3 名、非会員 7 名)の計 75 名の方々にご参加いただきました。ご参加いただいた皆様に、心より御礼申し上げます。

冒頭でも述べましたが、会場の予約や休憩時の飲み物の手配など、開催に関する実務の多くを桑畑進先生が一手に担ってくださいました。また、当日の受付準備などにおいては、事務局の三谷さんに多大なるご協力をいただきました。さらに、西先生、松本先生にも当日運営をお手伝いいただきました。この場をお借りして、関係者の皆様に厚く御礼申し上げます。



講演会の様子

# Laboratory

## 研究室紹介 ～ 京都大学 野平研究室 ～

京都大学 エネルギー理工学研究所  
山本 貴之、野平 俊之

### 【研究室概要】

この度は当研究室を紹介する機会をいただきありがとうございます。野平研究室は、本学の附置研究所の一つであるエネルギー理工学研究所に所属しておりますが、学部4年生は工学部理工化学科(旧・工業化学科)、大学院生はエネルギー科学研究科から配属されます。2025年8月時点での構成員は、教員3名(野平俊之教授、山本貴之講師、法川勇太郎助教)、研究員・秘書9名、学生13名となっています。野平は、熔融塩化学の研究分野で著名な伊藤靖彦先生の元で助手、イオン液体研究会の元世話人代表である萩原理加先生の元で助教授・准教授を務めた後、2015年1月に独立して野平研究室を立ち上げました。発足後10年を迎え、現在11年目に突入しています。ご存じの方も多いかと思いますが、萩原先生が定年退職された後、研究室はイオン液体研究会世話人の松本一彦先生が引き継いでいらっしゃいます。山本は、学部4年時に萩原研究室に配属され、そのまま博士の学位を取得した後、野平研究室に異動しました。博士研究員を経て、2017年4月に助教として着任、本年4月に講師に昇任しました。法川は、大学院修士課程入学時に野平研究室に配属され、学位取得後、博士研究員を経て現職に至ります。

野平研究室は附置研究所が多く集まる宇治キャンパスに位置しており、近くに平等院鳳凰堂などの観光スポットも多くあります。また、吉田キャンパスや桂キャンパスと比較して、駅から最も近いのが宇治キャンパスです。少し足を伸ばせば、酒蔵で有名な伏見があり、ここで飲み会を開催することもあります。野平研究室は、比較的イベントの多い研究室かもしれません。4月の新入生歓迎会や3月の追いコンはもちろん、それ以外の時期でも歓迎会・送別会を都度開催しますし、忘年会や研究室旅行、就職内定祝い、院試お疲れ会などもありますので、毎月もしくは2か月に一度はイベントがあります。ちなみに、今年の研究室旅行は小豆島に行きました。ゼミは基本的に週1回開催され、学生は研究の進捗を報告しますが、毎週全員発表ではなく、学生1人あたりでは概ね3週間に一度の発表となります。年2回のまとまった研究発表の機会(教員は年1回)もあり、学会の予行会は随時行われます。学会発表も積極的に行っており、学生1人あたりでは年平均2～3回程度発表しています。

### 【研究内容】

ここからは山本目線で野平研究室の沿革や研究内容を紹介したいと思います。2015年に研究室が発足した際、山本はまだ博士課程の学生でした。この時はまさか自分がその後野平研究室に行くとは思わず、ただ横目で見ているだけでしたが、全一から研究室を立ち上げるのは様々

# Laboratory

な苦労があったと推察されます。野平研究室は一言で言うと、熔融塩電気化学の研究室です。イオン液体が特に脚光を浴び始めた 20 年ほど前、イオン液体は「室温(常温、低温)熔融塩」などと呼称されることもありましたが、カチオンとアニオンのみからなる塩という括りでは、熔融塩とイオン液体は同種の物質群と言えると思います。一方で、主に無機物質で構成される、いわゆる高温熔融塩の研究では、山本が室温～100℃付近で研究している二次電池のセルとは比べ物にならないほどの大きな電解セルで一度に数百 g の塩(電解質)を用い、500～1000℃の温度で数百 mA～数 A 通電させて電気化学反応を起こすと



図1 電気炉付きグローブボックス

いう、イオン液体の研究とは全くスケールが異なる実験を行っています。時には、電気炉を搭載したグローブボックスを用い、アルゴン雰囲気下で熔融塩電解の実験を行います(図1参照)。

当研究室における高温熔融塩の研究としては、例えば電解法による太陽電池級シリコンの製造や、難加工性金属であるチタンやタングステンを様々な基板の表面に電気めっきすることを行っています。最近では、エネルギー理工学研究所内に「カーボンネガティブ・エネルギー研究センター」が設立され、CCU 技術として熔融塩電解法で二酸化炭素を有用物質に変換する研究も行っています。また、熔融塩・イオン液体に類似した性質を示す物質として、水和物熔融体(ハイドレートメルト)がありますが、当研究室ではある種のハイドレートメルトが 100～200℃の中温域において水電解用の電解質として有望であることを見出しており、大規模な水素製造を目指した研究も進めています。

イオン液体については主に二次電池の研究開発を行っています。山本は学生時代、イオン液体を用いたナトリウム二次電池の研究を行っていましたが、主な研究対象は負極材料であり、特にスズなどの合金系材料を取り扱っていました。そのため、イオン液体を使ってはいたものの、イオン液体の性質そのものに着目した研究は行っていませんでした。本稿で詳細は述べませんが、山本は電池プロジェクトの研究者として 2016 年 11 月に野平研究室に移りました。その頃には一通りの実験設備は揃っていましたが、上記のような高温熔融塩の実験をするための装置が主であり、XRD などの分析装置を除いては電池研究用の設備がほとんど無かったため、結局一から実験室を立ち上げるような形となりました。

山本は博士課程学生の頃から、水溶液・有機溶媒・イオン液体(熔融塩)でアルカリ金属電極電位の序列が変わる現象に興味を持っていました。水溶液や多くの有機溶媒では電位の序列が  $\text{Li} < \text{K} < \text{Na}$  とされていますが、一部の有機溶媒や多くのイオン液体(熔融塩)では  $\text{K} < \text{Li} < \text{Na}$  で

# Laboratory

あり、リチウムとカリウムの電極電位が逆転します。したがって、カリウム系イオン液体は広い電気化学窓を示し、電池の起電力が大きくなる可能性があるため、カリウム二次電池は面白い研究対象ではないかと考えるようになりました。カリウム二次電池の研究自体は 2000 年代より報告があったものの、上記のようなことを考えていた 2014 年前後から学术论文の数が急激に増えてきました。皆さん考えることは概ね一緒のようです。博士論文執筆に必要な実験に区切りが付いた 2016 年、カリウム二次電池用イオン液体に関する実験を行い、ある程度定量的にアルカリ金属の電位序列を決定しました (*J. Phys. Chem. C*, 121, 18450 (2017))。その後も二次電池の開発を行いながら、リチウムからセシウムまで電極電位を測定したりするなど、興味の赴くままに研究を進めていました。最近、有機溶媒の種類によってリチウム金属の電極電位が大きく変わる現象は、電位のアップシフトなどと呼ばれるようになり、液相マーデルングポテンシャルなどの概念で説明する研究も盛んに行われています。しかしながら、熔融塩・イオン液体を含む様々な電解液について、異なるアルカリ金属の電極電位の序列を統一的に説明する領域まで到達した概念は、未だ登場していないのではないかと認識しています。今後の溶液化学研究の発展に期待したいと思います。

これまでイオン液体を電解液に用いたナトリウム二次電池やカリウム二次電池の研究を進めてまいりました。イオン液体の高い安全性や、資源が豊富なナトリウムおよびカリウムを用いることは、中・大型蓄電池として大量普及させる上では優位性があると思います。その一方で、他の電解液を用いた場合との性能比較が常に議論となり、イオン液体の電池応用には依然として壁が存在しているようにも見えます。ただ、そのように他と同じ土俵で戦っているだけでは、学術研究としての面白味は少し薄れてしまうような気がして、物足りなさも感じていました。そこで、上記の課題を直ちに解決できるわけではありませんが、最近はデュアルカーボン電池に注目して研究を行っています。デュアルカーボン電池は名前の通り、正負極両方の活物質に炭素材料を用いた二次電池です。通常アルカリ金属イオン電池とデュアルカーボン電池の概念図を図2に示します。

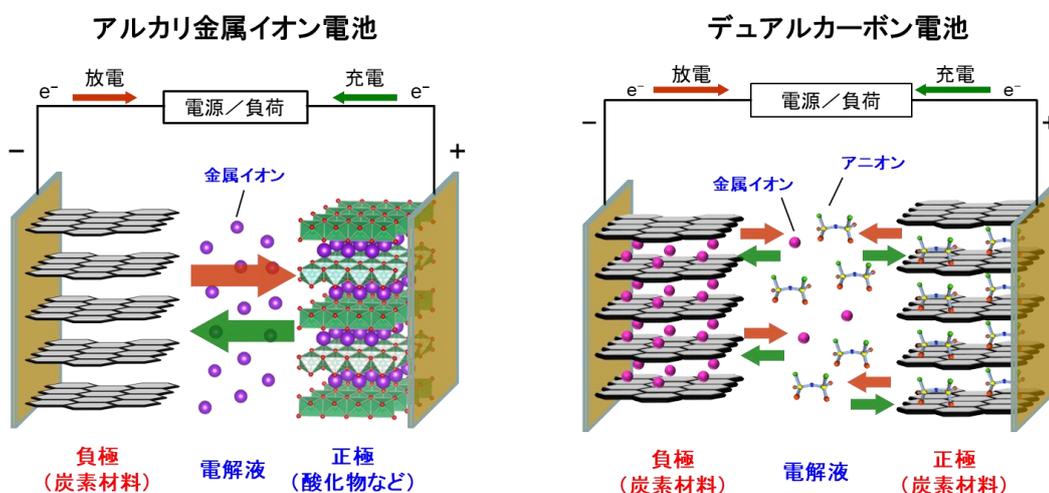


図2 アルカリ金属イオン電池(左)とデュアルカーボン電池(右)の概念図

# Laboratory

アルカリ金属イオン電池はいわゆる「ロッキングチェア型」であり、アルカリ金属カチオンが正負極間を行き来することで充放電が行われます。電池構築時は主に正極(もしくは負極)に電荷(アルカリ金属カチオン)が存在します。一方で、デュアルカーボン電池は「リザーブ型」に分類され、充放電時において正極はアニオン、負極はカチオンと別々にやり取りが行われます。電池構築時は電解液に電荷(カチオンとアニオン)が蓄積(reserve)されています。すなわち、デュアルカーボン電池においては、電解液にイオンが高濃度に存在することが必須となります。少なくとも古典的なイオン液体は、中性溶媒が存在しないイオンのみからなる液体ですので、本質的にイオン濃度が高いと言えます。一方で、有機溶媒系電解液などは、充電時に正負極表面近傍でイオンが枯渇すると、ほとんど溶媒のみになるため、溶媒の共挿入や分解が起きやすくなります。以上のことから、デュアルカーボン電池は、イオン液体が本来持っている特徴を活かすことのできる電池系ではないかと考えられます。

これまでに代表的なアミド系イオン液体を用いて、グラファイト正極へのアニオン挿入脱離挙動を調べてきましたが、特定のイオン種の組み合わせにおいては、単純なアミドアニオンの挿入ではなく、アルカリ金属カチオンにアニオンが配位した錯アニオンが挿入されることを示唆する結果も出てきています。デュアルカーボン電池という概念自体は、昔から存在するものではありませんが、未知の現象がまだまだ残っているようで非常に興味深いです。

## 【おわりに】

アルカリハライドに代表される無機熔融塩と、主として有機イオン種を含有するイオン液体は、一見すると異なる物質ですが、根本的な性質には共通点が多く存在すると考えています。普段から両方を扱っている当研究室では、それぞれが両者を異なる視点で見えており、新たな気づきを得ることができる環境だと思います。熔融塩・イオン液体ならではの研究を展開するべく、今後も邁進していきたいと考えております。最後までお付き合いいただきありがとうございました。

(文責 山本 貴之)

# 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

#### ■第15回イオン液体討論会■

日程:令和7(2025)年11月12日(水)~14日(金) 主催:イオン液体研究会

会場:千葉大学 西千葉キャンパス構内 けやき会館 千葉市稲毛区弥生1-33

基調講演:大野 弘幸氏(東京農工大学)

特別講演:小林 範久氏(千葉大学)、上木 岳士氏(物質・材料研究機構)

口頭講演:口頭講演賞を授与

ポスター講演:ポスター賞を授与

事前参加登録締切:2025年10月10日(金)

通常参加登録締切:2025年11月7日(金)

実行委員長:津田 哲哉(千葉大学)

実行委員:北田 敦(東京大学)、上木 岳士(物質・材料研究機構)、山本 貴之(京都大学)、  
吉井 一記(産業技術総合研究所)

#### □第8回若手の会□

日時:2025(令和7)年11月12日(水)14:15~16:45(予定)

会場:千葉大学 西千葉キャンパス構内 けやき会館 千葉市稲毛区弥生1-33

講演者:寺田 尚志氏(AGC株式会社)、植野 雄大氏(日本原子力研究開発機構)、  
上田 博幸氏(Deakin 大学)

実行委員長:山本 貴之(京都大学)

実行委員:北田 敦(東京大学)、本林 健太(名古屋工業大学)、近藤 慎司(大阪大学)、  
韓 智海(新潟大学)

#### ■令和8(2026)年イオン液体研究会■

実行委員長:木村 佳文(同志社大学)

日程:2026年6月26日(金)、会場:同志社大学寒梅館ハーディーホール

#### ■第16回イオン液体討論会■

実行委員長:藤田 正博(上智大学)、日程、会場:未定

### 関連国際会議

Physical and Analytical Electrochemistry in Ionic Liquids 7, 248th ECS Meeting, October 12-16, 2025, Chicago, Illinois, USA

The 10th International Congress on Ionic Liquids, November 17-21, 2025, Perth, Australia

Advances in Plastic Crystals, Pacifichem 2025, December 15-20, 2025, Honolulu, Hawaii, USA

# Editorial Note

## ■編集後記

この度のサーキュラー25号では、冒頭にイオン液体研究会の第11期代表世話人に就任されました金沢大学・高橋憲司先生のご挨拶を賜り、若手研究者への熱いメッセージや、今後のイオン液体の社会実装についてのお考えを述べて頂きました。トピックスといたしましては、同志社大学・遠藤太佳嗣先生に「高濃度セルロース/イオン液体系における溶解と再生」という題目の記事をご寄稿頂き、セルロースの溶媒としてのイオン液体の最先端研究についてご紹介頂きました。次に、2025年6月20日(金)に実施されました「2025年度イオン液体研究会」の開催報告を、実行委員の産業技術総合研究所・吉井一記先生にご執筆頂きました。本記事は、講演会・情報交換会の活況な様子に加え、実行委員代表の大阪大学・桑畑進先生の獅子奮迅ぶりを伺い知ることができる内容となっております。最後に、研究室紹介として、京都大学・山本貴之先生に野平研究室の紹介記事をご寄稿頂きました。イオン液体の誕生前から連綿と紡がれてきた熔融塩化学を基盤とした研究内容は、若手研究者にとって大変有意義であると確信しております。お忙しいところ貴重な記事をご寄稿頂きました先生方おかれましては、深く感謝申し上げます。誠にありがとうございました。

最後に私事ではございますが、サーキュラー13号より編集委員を務めてまいりました岩橋は、本25号をもって退任することになりました。後任といたしまして、有機化学・生化学分野で精力的に研究されている北海道大学・鈴木栞先生を編集委員にお迎えしました。他の編集委員とは異なる研究分野でご活躍の鈴木先生のご就任により、記事内容が多様化・活性化されることで、サーキュラーがより多くの研究者の目に留まり、お役に立てることを祈念しております。

## ■編集委員

岩橋 崇 (東京科学大学物質理工学院・助教)  
西 直哉 (京都大学大学院工学研究科・准教授)  
河野 雄樹 (産業技術総合研究所化学プロセス研究部門・主任研究員)

## ■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: ionicliquidoffice@ilra.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。