



イオン液体研究会

サーキュラーNo.27

CONTENTS

P1 Topics

水系の制約を超える液液界面電気化学反応：イオン液体/油界面における卑金属析出
京都大学 大学院工学研究科 化学理工学専攻 西 直哉

P11 開催報告

2026年度イオン液体研究会 開催報告 同志社大学 理工学部 遠藤 太佳嗣

P13 受賞報告 電気化学会第93回大会

横浜国立大学 理工学部 化学生命系学科 上野研究室 蒲池 梨央
(現所属：東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所 宍戸・久保研究室)

千葉大学 工学部 総合工学科 物質科学コース 津田研究室 野田 悠成
(現所属：北陸先端科学技術大学院大学 融合科学共同専攻 松見研究室)

P17 留学体験記

40代の燦りドイツ留学記 物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究センター
先進電池材料グループ 万代 俊彦

P22 研究室紹介

～ 防衛大 阿部グループ ～

防衛大学校 機能材料工学科 阿部 洋

～ 防衛大学校 応用化学科 物質解析分野 (物理化学系) ～ 防衛大学校 応用化学科
吉村 幸浩、竹清 貴浩、山田 篤志

P32 事務局からの連絡

第17回イオン液体討論会など

水系の制約を超える液液界面電気化学反応:

イオン液体/油界面における卑金属析出

京都大学 大学院工学研究科 化学理工学専攻

西 直哉

1. はじめに

私はこれまで、イオン液体/水界面 (IL/W 界面) における電気化学の研究を進めてきた。その研究上の要請から、極めて高い疎水性を示すイオン液体 (“超”疎水性 IL) の開発にも取り組んできた[1-4]。カチオン・アニオンともにバルキーな構造を導入し、室温で液体ならラッキー、そうでなくても、融点より高温で IL/W 界面の電気化学実験をする。10 年以上前の当時は、IL イオンは小さいほど正義、という風潮があり(あった気がするだけ?)、学会でバルキーイオンからなる“超”疎水性 IL を発表すると、「それってイオン液体と言えるのですか?」という質問を受けたりもした。そんな筆者だが、近年はこれまでとは対照的に、バルキーとは対極の小さいイオンの IL を求めるようにもなった(まだバルキーイオンのほうの研究もしていますが)。その理由は、イオン液体/油界面 (IL/O 界面) の電気化学研究を始めたからである。IL/W 界面の電気化学において、バルキーイオンからなる疎水性の IL が求められるのと同様の論理により、IL/O 界面の電気化学では、小サイズイオンからなる疎油性(≒親水性)の IL が求められる。現在、IL/O 界面を電気化学反応場として利用した卑金属の還元析出に関する研究を進めており、本稿ではその概要について述べる。

2. 液液界面における金属析出と電荷移動

まず、液液界面における金属析出研究の歴史と背景について簡潔に述べる。液液界面の代表例として真っ先に挙げられるであろう油水界面を利用して、金属を還元析出させることが可能である。具体的には、水相に金属イオンを、油相に還元剤をそれぞれ溶解させることで、条件が適切であれば、油水界面において金属の還元析出反応が進行する。これ自体は決して新しい発想ではなく、古くは Faraday による研究[5]に端を発し、より現代的な例としては Brust-Schiffrin 反応[6-8]が、液液界面における金属ナノ粒子析出としてよく知られている。油水界面における金属析出反応は、これまでに Au、Pt、Pd、Ag、Cu といった貴金属について報告されている。

我々は、油水界面における金属析出反応を IL/W 界面へ拡張し、その特性を詳細に検討してきた。油水界面の場合と大きく異なる点は、IL/W 界面において金属析出を行うと、金属ナノ粒子ではなく金属ナノファイバーが自発的に形成されることである。この特異な形態形成に着目し、その発現機構に関する研究を継続してきた(詳細は解説記事[9,10]を参照されたい)。

油水界面および IL/W 界面における金属析出反応は、いずれの場合も析出可能な金属が貴

Topics

金属に限られる。すなわち、Au、Pt、Pd、Ag、Cu については析出が可能である一方、それらより卑な金属を析出させることはできない。その要因は水の存在である(図 1 の H₂O)。卑金属イオン(図 1 において H₂O より負電位側に位置する)を還元しようとしても、目的とする金属イオンの還元よりも水の還元反応が進行し、金属析出に到達しない。この問題を解決するため、我々は液液二相系から水そのものを排除するという方針を採用した。すなわち、親水性 IL と O 相から構成される非水系液液二相界面を新たな反応場として利用することを試みた。卑金属析出に向けた前提として、IL/O 界面において電気化学測定を実施するための基盤整備を行い、その界面電気化学的特性を検討した。

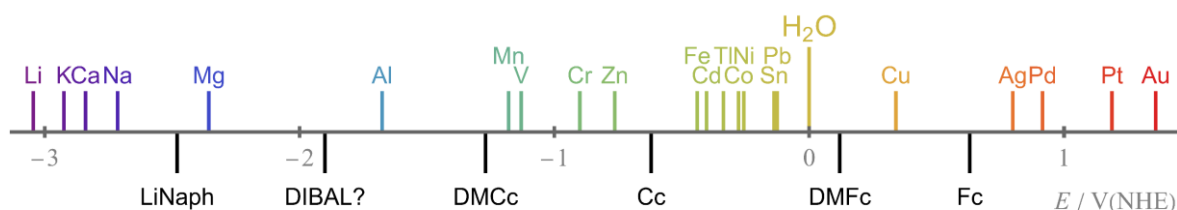


図1. 標準酸化還元電位の電位ダイアグラム(25°C)。電位軸の上側には $M^{n+} + ne^- = M$ (水系、金属イオンはアコ錯体)もしくは $2H^+ + 2e^- = H_2$ (水系、図中で「H₂O」と表記)の標準酸化還元電位[11]を示している。電位軸の下側には、疎水性還元剤(溶媒は AcCN、ただし Cc は DME)の標準酸化還元電位 [12,13] を示している (LiNaph: lithium naphthalenide、DIBAL: diisobutylaluminium hydride、DMCC: decamethylcobaltocene、Cc: cobaltocene、DMFC: decamethylferrocene、Fc: ferrocene)。ある元素 X の金属イオンを還元させたければ、それよりも負側に標準酸化還元電位を持つ還元剤で還元させればよい。ただし、これらの電位は、半定量的な尺度でしかない。電位の NHE 基準はもともとは水系であり、非水系(有機溶媒や IL)における電位を水系の NHE 基準の電位へ変換する際には常に不確かさが伴う。たとえ同じ水系であったとしても、アコ錯体と塩化物錯体の還元析出の電位は、もちろん同じではない(水の還元も pH 依存)。また、DIBAL は自身の分解を伴う還元剤なので、標準酸化還元電位の測定は困難と予想され報告例も見当たらないが、Al を還元できている[14]ので、Al よりも負電位側に「?」付きで図示した。

次に、本稿の主題である電子移動を考える。液液界面の電荷移動のなかでは電子移動は少数派であるが、金属を還元析出させる反応はこの電子移動によって進む。電子移動を起こすには、界面を挟む二つの液相の一方へ酸化体を、他方へ還元体を意図的に配置しなければならない。それに対しイオン移動は、液液界面の電気化学ではそもそも二液相を電解質溶液として測定す

る以上、両液相にイオンが存在するため、界面電位差をかけてやりさえすれば、必然的に起こり得る。この意味で、液液界面での電子移動は条件を整えて「仕掛ける」反応である。金属析出を狙う場合には、一方の相に金属イオン、他方の相に還元剤を溶かす。たとえば油水界面では、水相に金属イオン、油相に疎水性還元剤を溶解する構成が典型的であるが、疎水性金属錯体を油相へ、親水性還元剤を水相へ入れる逆配置の場合もある。

ここから IL/O 界面へ話を移す。IL/W 界面では疎水性の高い IL が広い電位窓を与えるが、O 相を相手にする場合には要求が反転し、IL 側の構成イオンが親水的であるほど O 相へ移動しにくいため熱力学的に有利になる。ただし、IL には少なくともカチオンかアニオンのどちらかに有機イオンを含むので、例えば無機塩の NaCl ほど極端な親水性の塩を用いることはできない。この制約の中、種々検討した結果、行きついたのが 1-(3-hydroxypropyl)-3-methylimidazolium chloride ($C_{3OH}mimCl$) である[15]。この IL は融点が低く、室温で液体として扱える(ときに固化するため、室温では過冷却状態にあるとみられる)。カチオン末端の OH 基が親水性の向上に寄与している(後で述べるが、この OH 基は、強い還元環境が必要な場合には問題となる)。さらに、アニオンが Cl^- であることには、IL の親水性向上のほかにも利点がある。 Cl^- 系 IL は、多くの金属塩化物をクロロ錯体 $MCl_x^{+(n-x)}$ として高濃度に溶解できるため、金属析出反応の媒体として都合がよい。 $C_{3OH}mimCl$ を用いることで、実際に IL/O 界面の電気化学測定が可能であることを確認した[15]。比較対象として、他の(もっと有名な)親水性 IL である ethylammonium nitrate (EAN) も検討した[16]。EAN は我々の研究以前に IL/O 界面の電気化学を扱った唯一の先行研究[17]で用いられた親水性 IL で、親水性自体は $C_{3OH}mimCl$ に匹敵する。しかし、プロトン性の EA カチオンが還元に弱く、さらに、酸化能を持つ NO_3^- アニオンが IL/O 界面で酸化反応を起こすことが判明した[15]ため、本研究の目的の金属還元という用途には不向きであった。一方で酸化反応には適しているため、非水液液界面での酸化反応場として別途検討を進めている。

3. IL/O 界面における金属析出

3. 1. Au 析出[15]

IL/O 界面を電気化学的に扱えることが確認できたため、研究目的である金属還元析出に進んだ。最初の対象には Au を選んだ。Au は目標元素である卑金属ではないものの、図1に示すように熱力学的に最も析出が容易な金属であり、IL/W 界面での析出経験もあった[18–21]ことから、方法の成立性を確かめるうえでの最初の試みの対象とした。IL 相の $C_{3OH}mimCl$ には $AuCl_3$ を加えて $AuCl_4^-$ として溶解させ、O 相のジクロロメタンには比較的穏和な還元剤である DMFc を溶かした(図1の Au と DMFc の電位関係を参照)。二液を接触させて静置すると、液液界面に黒色の固体が現れた。SEM/EDX および XRD による解析から、この析出物が金属 Au であることを確認した。すなわち、非水の IL/O 界面で金属還元析出が実際に進行したことになる。図2右の SEM 像から、得られた Au は一次元的なナノ構造を形成していることがわかる。ただし、IL/W 界面で得られたナノ構造ほど強い異方性は示さなかった。その理由として、二相の粘度差が IL–W 系ほど

Topics

大きくないこと、かつ、IL 構成イオンの金属表面に対する“キャッピング能”が異なることなどが考えられる。

析出反応機構を確かめるため、電気化学測定を行った。詳細は原著論文[15]および解説記事[10]を参照されたい。O 相の DMFc から IL 相の AuCl_4^- へ電子が移動して AuCl_4^- が Au に還元される電子移動(図2左)を捉えることができた。これとは別に、 AuCl_4^- が IL 相から O 相へ移動するイオン移動も観測された。析出実験では、電子移動により生じる電荷不均衡が、イオン移動により解消されるように反応が進行する。この場合のように、金属前駆体イオンそれ自身が電荷補償のイオン移動を担う系を、「自己電荷補償型」、と呼ぶことにする。さらに、電子移動によって O 相で生成する DMFc^+ が IL 相へ移るイオン移動も確認した。この DMFc^+ のイオン移動も電子移動に伴う電荷不均衡の補償をすることができる。こちらは、「還元剤電荷補償型」、と呼ぶことにする。詳細な解析については原著論文[15]を参照されたい。

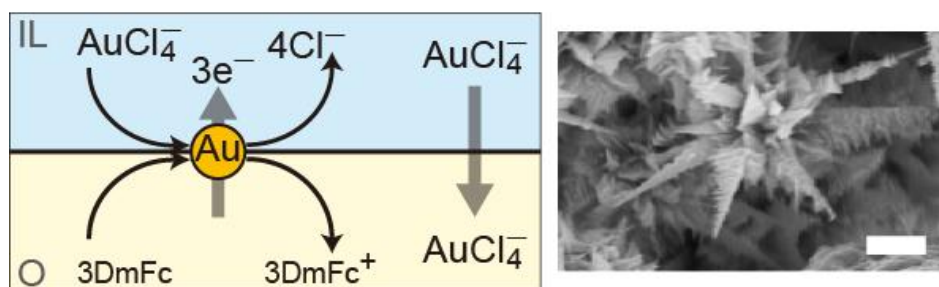


図2. IL/O 界面における Au 還元[15]の反応模式図(左)と得られた Au ナノ構造の SEM 画像(右、スケールは 500 nm)。

3. 2. Zn 析出[22]

Au を用いて IL/O 界面での金属還元析出が成立することを確認した後、いよいよ卑金属へと進んだ。最初に Zn を選んだ。卑金属の中では標準酸化還元電位が極端に低すぎず、しかも油水界面では還元析出を試みても成功しなかった、と報告されている[23]ためである。この Zn を IL/O 界面で析出できれば、水を排した液液界面という反応場の有効性を明確に示せる、と考えた。IL 相の $\text{C}_{30}\text{HmimCl}$ には ZnCl_2 を加え、溶存種を ZnCl_4^{2-} とした。還元剤には DMFc より強い DIBAL を使い、そのトルエン溶液を O 相とした(図1の Zn と DIBAL の電位関係を参照)。二液を接触させると界面から気泡が生じ、ガス検知管によってそれが H_2 であることを確認した。同時に界面には濃灰色の析出物が生成した。SEM/EDX および XRD の結果、この固体は金属 Zn であることがわかった(図3)。したがって、油水界面で不可能だった Zn の還元析出が、水を含まない IL/O 界面で実現できた。電気化学測定により、 ZnCl_4^{2-} より Cl^- の方が IL 相から O 相へ熱力学的

Topics

に移動しやすいことがわかった。主として Cl^- のイオン移動が電荷補償を担っている、「IL イオン電荷補償型」である(細かいことを言うと DIBAL 酸化後の生成カチオンによる促進イオン移動)。ただし、 ZnCl_4^{2-} の一部が O 相へ移動することも確認しており、「自己電荷補償型」の過程も無視できない。詳細は原著論文[22]に譲る。

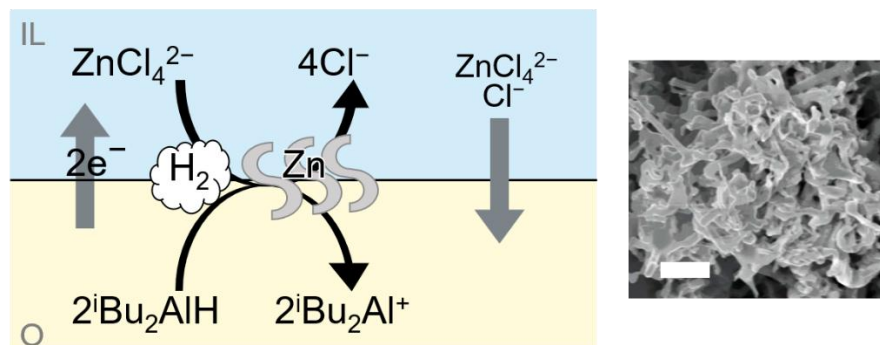


図3. IL/O 界面における DIBAL (ここでは $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ と略記している) による Zn 還元[22]の反応模式図(左)と得られた Zn ナノ構造の SEM 画像(右、スケールは 1000 nm)。

3. 3. Al 析出(第一世代) [14]

Zn の次に、さらに熱力学的に還元の困難な Al に進んだ(図1参照)。IL には同じく $\text{C}_{3\text{OHmimCl}}$ を用い、 AlCl_3 を高濃度に溶解させた。O 相のトルエンには還元剤として DIBAL を溶かした(図1参照)。窒素雰囲気下で両液を接触させ、75 °C で 24 時間反応させると、界面には直ちに気泡と灰色の析出物が現れた。SEM 観察では析出物は典型的な大きさ約 1 μm の枝分かれた構造を示し、EDX および XRD 測定から金属 Al であることが確認された。

では、液液界面ではどのように Al が生成するのだろうか。図4左に明らかになった反応機構を示す。IL 中には複数種のクロロアルミネートイオンが存在するが、 AlCl_3 の仕込み濃度から、主な Al 前駆体は Al_2Cl_7^- であると考えられた。O 相の $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ が酸化されて電子を放出し、その電子が界面を越えて Al_2Cl_7^- を還元することで金属 Al が析出し、同時に水素も発生する。すなわち、O 相から IL 相への電子移動が Al 析出を駆動している。電荷補償するイオン移動は何であろうか。反応後の O 相を ^{27}Al -NMR で分析し、 $^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ と $^i\text{BuAlCl}_2$ という生成物を同定した。この結果から、 $^i\text{Bu}_2\text{AlH}$ の酸化によって生じる $^i\text{Bu}_2\text{Al}^+$ が、主として IL 側の Cl^- を O 相へ引き込んで $^i\text{Bu}_2\text{AlCl}$ を形成することが示された。つまり、電子移動によって生じる電荷の偏りを Cl^- のイオン移動が補償する、「IL イオン電荷補償型」である。

3. 4. Al 析出(第二世代) [24]

さらに卑な金属の析出や、複数の金属イオンの同時還元による合金析出を見据えて、DIBAL よりもさらに強力な還元剤を導入することを目指した。還元剤には、非常に強い還元力をもつ LiNaph を用いた(図1)。ただし、強力な還元剤は金属イオンだけでなく IL イオンを分解する恐れがある。そこで IL カチオンには、還元に対して安定な 1-ブチル-1-メチルピロリジニウム($C_4\text{mpyr}^+$)を採用した。 AlCl_3 と $C_4\text{mpyrCl}$ からなる IL には AlCl_4^- や Al_2Cl_7^- が Al 前駆体として存在し、O 相のトルエンには LiNaph を溶解した。70 °C、Ar 雰囲気下で両相を接触させると、わずか 30 秒ほどで界面に黒色の析出物が現れ、反応の進行とともに析出物が IL 相へ沈降した。

得られた析出物を TEM や XRD で解析したところ、金属 Al のナノ粒子であることが確認された。一方で数百 nm を超えるサイズの Al 粒子も存在し、全体として 5~300 nm という幅広い粒径分布をもっていた。さらに、Al 粒子をアセトニトリルなどに分散すると黄色を呈し、UV-Vis 測定で 250~500 nm に幅広い消光が観測された。これは Al ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)に由来し、異なる粒径の Al 粒子の LSPR を重ね合わせた計算によって実験スペクトルを半定量的に再現できた。

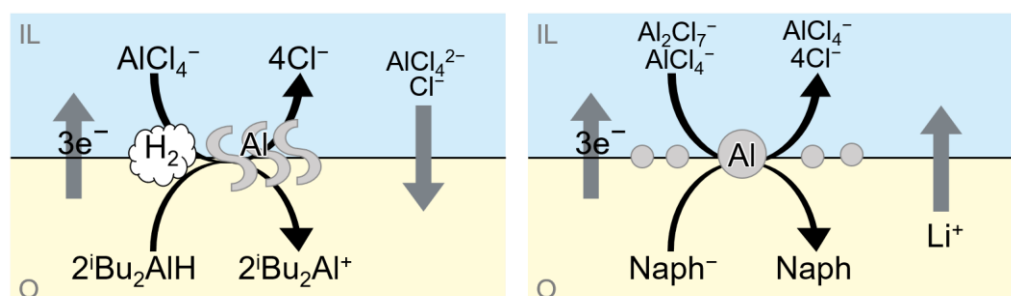


図4. IL/O 界面における、(左)DIBAL ($i\text{-Bu}_2\text{AlH}$)を用いた Al ナノ構造[14]、(右)LiNaph を用いた Al ナノ粒子[24]、の還元析出。

図4右にこの反応の反応機構を示す。LiNaph のナフタレニジアニオン Naph^- によるトルエンの呈色は反応とともに消失した。 Naph^- が電子を放出して中性のナフタレンとなり、その電子によって IL 側の Al_2Cl_7^- や AlCl_4^- が還元される。前述の DIBAL では困難だった AlCl_4^- すらも還元できたことは、LiNaph の強い還元力を示している。さらに ^7Li NMR から、反応前には O 相に存在した Li^+ が反応後には IL 相へほぼ定量的に移動していることが明らかになった。つまり、電子が O 相から IL 相へ移動するのと同時に Li^+ も同じ方向へ移動し、両相の電気的中性を維持している。これも DIBAL と同じく「還元剤電荷補償型」である。このことは、LiNaph が単なる強力な還元剤ではなく、親水性の Li^+ の IL 相への移動を通じて界面反応の電荷補償にも寄与するという二重の役

割を示した点で興味深い。水を排除した IL/O 界面と、還元耐性の高い IL、強力な還元剤を組み合わせることで、従来型の液液界面では不可能だった卑金属のナノ粒子形成が可能になった。将来的には Mg など、さらに還元しにくい金属や、複数の卑金属を同時に還元する高エントロピー合金などへ展開できる可能性があり、液液界面を利用したナノ材料合成の対象を大きく広げる研究といえる。

3. 5. Ni 析出(ただし DES/O 界面で)[25]

2022 年に周さんが博士課程学生として研究室にやってきた。修士課程では、深共晶溶媒 (DES) と O の液液二相系で有機合成を研究していた、という。そこで、DES/O 界面での卑金属析出に取り組んでもらった。DES として、choline chloride と ethylene glycol をモル比 1:2 で混合した、通称 ethaline を用いることにした。ethaline は、C₃OHmimCl や C₄mpyrCl の場合と同様に、Cl⁻が高濃度に存在することにより、金属塩化物を塩化物錯イオンとして高濃度に溶解することができる。炭素数 5 の choline カチオンは、炭素数 4 の tetramethylammonium カチオンよりも親水性が高く[26]、C₃OHmim カチオンと同様に、末端 OH 基が親水性を高める役割を担っている。ethylene glycol の logP は-1.36 で、こちらも親水性が高い。

この ethaline を用いて、DES/O 界面で卑金属析出を行った。卑金属には、せっかくなのでこれまでに析出させたことのない金属を、ということで、Ni を選び、ethaline に NiCl₂ を溶解させた。O 相のトルエンに溶解する還元剤には、中程度の還元力を持つ DMCc を選んだ(図1を参照)。二液を静かに接触させると、数時間のうちに界面に暗灰色の析出物が現れた。SEM 観察から、直径約 50 nm の Ni ナノ粒子が界面に沿って二次元的なネットワークを形成し、それらが成長・集合することで連続したナノ薄膜へ変化することが明らかになった(図5右)。AFM で測定した膜厚も 50 nm であり、薄膜はナノ粒子一層分の厚さからなる。XRD から析出物が金属 Ni であることも確認された。

薄膜形成の鍵は、反応速度と液液界面そのものにある。還元剤 DMCc の量を増やしていくと、疎な二次元ネットワークの隙間が次第に埋まり、連続した膜へ成長した。一方、界面を攪拌すると膜は断片化し、二液を混合した一相系では薄膜ではなく Ni の塊が生成した。また DMCc 濃度が高すぎても薄膜は形成されなかった。すなわち、静止した二次元界面で Ni の核生成と成長を適切な速度に制御することが、ナノ粒子を横方向に連結して薄膜化するために重要である。

さらに、Ni が析出する反応機構を液液界面電気化学と UV-vis 吸収分光法によって調べた(図5左)。DES 側の NiCl₄²⁻が DMCc から電子を受け取って Ni へ還元される一方、DMCc は DMCc⁺へ酸化される。生成した DMCc⁺のほぼ全量が O 相から DES 相へ移動していた。つまり、DMCc は還元剤であると同時に、反応後にはカチオンとして相間をイオン移動して電荷を補償する役割も担っている。これも「還元剤電荷補償型」である。

本研究は、水を排除した DES/O 界面を「柔らかな二次元テンプレート」として利用することで、基

Topics

板を使わずに卑金属 Ni のナノ薄膜を形成できることを示した。従来の水系液液界面では難しかった卑金属へと対象を広げただけでなく、核生成と成長速度を制御すれば、三次元的な凝集体ではなく二次元ナノ薄膜を得られることを実証した点も重要である。この手法は Ni に限らず、さまざまな卑金属のナノ薄膜を液液界面で作製するための新しい方法へ発展することが期待される。

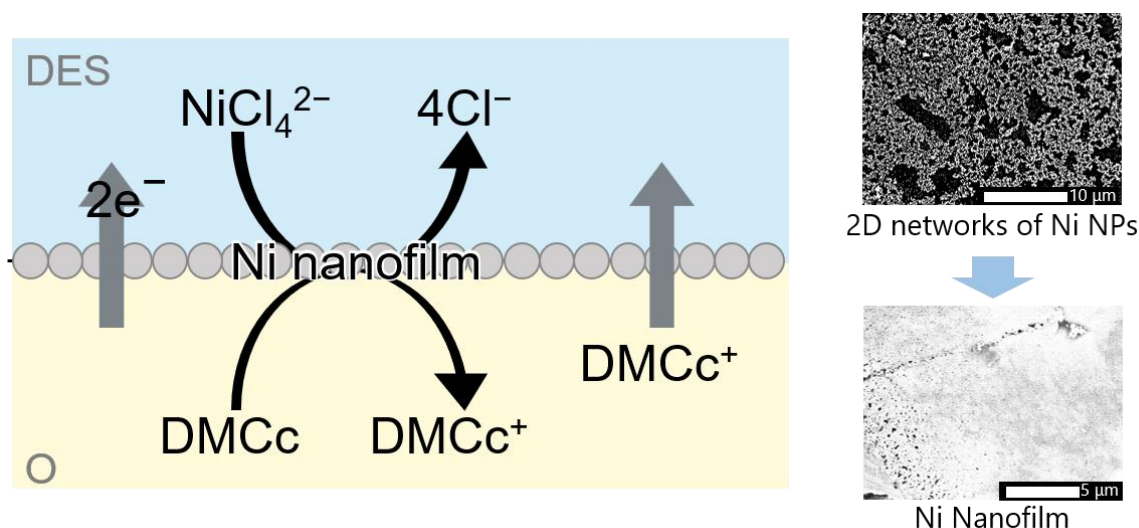


図5. DES/O 界面における Ni 還元[25]の反応模式図(左)と得られた Ni ナノフィルムの SEM 画像(右)。

4. おわりに

以上、我々が最近研究している、IL/O 界面を電気化学反応場として利用した卑金属の還元析出を概説した。現在は、より熱力学的に困難な Mg 析出(とても困難！)やミディアムエントロピー合金析出に展開している。他にも、IL/W 界面[27,28]、IL/電極界面[29–35]、フルオラス溶媒/W 界面(IL をフルオラス溶媒に溶解することにより電気化学が可能になった)[36–39]、IL/IL 界面[40]、の電気化学研究も行っているが、本稿では紹介できなかった。前文に最近の論文や総説を引用したので、興味があれば参照してほしい。

謝辞

共同研究者の皆様、とくに実験を頑張ってくれた学生諸子に、お礼申し上げます。

参考文献

- [1] N. Nishi, S. Imakura, T. Kakiuchi, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2726–2731.
- [2] N. Nishi, T. Kawakami, F. Shigematsu, M. Yamamoto, T. Kakiuchi, *Green Chem.* 8

- (2006) 349.
- [3] R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Chem. Lett.* 36 (2007) 1166–1167.
 - [4] Y. Yasui, Y. Kitazumi, H. Mizunuma, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.* 12 (2010) 1479–1482.
 - [5] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* 147 (1857) 145–181.
 - [6] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 801–802.
 - [7] Y. Cheng, D.J. Schiffrin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 3865–3871.
 - [8] A. Uehara, S.G. Booth, S.Y. Chang, S.L.M. Schroeder, T. Imai, T. Hashimoto, J.F.W. Mosselmans, R.A.W. Dryfe, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 15135–15144.
 - [9] 西 直哉, *科学と工業* 92 (2018) 91–96.
 - [10] 西 直哉, *溶融塩および高温化学* 66 (2023) 20–24.
 - [11] A. J. Bard, L. R. Faulkner, H. S. White, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 3rd ed., Wiley, 2022.
 - [12] V. V Pavlishchuk, A.W. Addison, *Inorg. Chim. Acta* 298 (2000) 97–102.
 - [13] J.R. Aranzaes, M.-C. Daniel, D. Astruc, *Can. J. Chem.* 84 (2006) 288–299.
 - [14] N. Yoshida, Y. Kuroyama, Y. Yokoyama, T. Sakka, N. Nishi, *Electrochem. Commun.* 156 (2023) 107575.
 - [15] Y. Kuroyama, N. Nishi, T. Sakka, *J. Electroanal. Chem.* 881 (2021) 114959.
 - [16] K. Miyazato, Y. Yokoyama, T. Sakka, N. Nishi, *J. Electroanal. Chem.* 954 (2024).
 - [17] N.E.A. Cousens, A.R. Kucernak, *Electrochem. Commun.* 31 (2013) 63–66.
 - [18] N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem. Commun.* 51 (2015) 13638–13641.
 - [19] N. Nishi, I. Yajima, K.-I. Amano, T. Sakka, *Langmuir* 34 (2018) 2441–2447.
 - [20] Y. Zhang, N. Nishi, I. Koya, T. Sakka, *Chem. Mater.* 32 (2020) 6374–6383.
 - [21] I. Koya, T. Sakka, N. Nishi, *Langmuir* 37 (2021) 9553–9559.
 - [22] N. Nishi, Y. Kuroyama, N. Yoshida, Y. Yokoyama, T. Sakka, *ChemElectroChem* 10 (2023) e202201000.
 - [23] V. Mirceski, A. Aleksovska, B. Pejova, V. Ivanovski, B. Mitrova, N. Mitreska, R. Gulaboski, *Electrochem. Commun.* 39 (2014) 5–8.
 - [24] K. Araki, Y. Zhou, Y. Yokoyama, T. Sakka, N. Nishi, *Electrochim. Acta* 572 (2026).
 - [25] Y. Zhou, K. Araki, Y. Yokoyama, T. Sakka, N. Nishi, *Langmuir* 42 (2026) 24182–24191.
 - [26] P. Vanýsek, M. Behrendt, *J. Electroanal. Chem.* 130 (1981) 287–292.
 - [27] S. Katakura, K.I. Amano, T. Sakka, W. Bu, B. Lin, M.L. Schlossman, N. Nishi, *J. Phys. Chem. B* 124 (2020) 6412–6419.
 - [28] K. Ishii, T. Sakka, N. Nishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 22367–22374.
 - [29] N. Nishi, T. Yamazawa, T. Sakka, H. Hotta, T. Ikeno, K. Hanaoka, H. Takahashi,

Topics

- Langmuir* 36 (2020) 10397–10403.
- [30] N. Nishi, J. Uchiyashiki, T. Oda, M. Hino, N.L. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 94 (2021) 2914–2918.
- [31] S. Zhang, N. Nishi, S. Katakura, T. Sakka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23 (2021) 13905–13917.
- [32] S. Zhang, T. Yamazawa, T. Sakka, N. Nishi, *J. Phys. Chem. C* 126 (2022) 9551–9558.
- [33] N. Nishi, H. Baba, T. Yamazawa, Y. Yokoyama, T. Sakka, *J. Electroanal. Chem.* 950 (2023).
- [34] N. Nishi, H. Miyatake, T. Sakka, *Electrochim. Acta* 512 (2025).
- [35] 西 直哉, *電気化学* 93 (2025) 329–338.
- [36] K. Ishii, T. Ueki, J. Nakanishi, K. Akutsu-Suyama, N.L. Yamada, Y. Yokoyama, T. Sakka, N. Nishi, *Langmuir* 41 (2025) 17973–17981.
- [37] K. Ishii, K. Akutsu-Suyama, N.L. Yamada, Y. Yokoyama, T. Sakka, N. Nishi, *Electrochim. Acta* 513 (2025) 145563.
- [38] K. Ishii, S. Baba, K. Yamaguchi, K. Kobayashi, Y. Yokoyama, T. Sakka, N. Nishi, *J. Phys. Chem. C* 129 (2025) 16235–16243.
- [39] 石井 浩介, 西 直哉, *波紋* 36 (2026) 115–119.
- [40] K. Yamaguchi, K. Kobayashi, K. Ishii, Y. Zhou, Y. Yokoyama, T. Sakka, N. Nishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 28 (2026) 19451–19460.

Meeting

2026 年度イオン液体研究会 開催報告

同志社大学 理工学部

遠藤 太佳嗣

2026 年 6 月 26 日 (金) の 13 時半より、同志社大学室町キャンパスの寒梅館ハーディーホールにて、イオン液体研究会を開催させていただきました。会場となった建物は、私が所属する理工学部のある京田辺キャンパスからは離れた、御所のそばの今出川キャンパスの向かいに位置する室町キャンパス内にあります。ハーディーホールは建物の地下階にあり、インターネットがつかないという欠点はあるものの、840 名を収容できる立派な会場です。実は、2015 年度の第 6 回イオン液体討論会も同じ会場で行われております。今回は多方面に参加を呼びかけたこともあり、100 名を超える参加者 (103 名) を迎えることができました。

この日は午前中に、世話人会、及び、2027 年度行われる COIL 11@金沢の会議が催されていましたが、あいにくの大雨で、交通機関が大きく乱れておりました。本学ではこの大雨のために、この日は終日休講となりました。当日来られた皆様も大変な思いをされた方が多かったのではないかと思います。当方も、講演者の方々が間に合わないかもしれないことを危惧していましたが、皆様幸い時間には間に合い、予定通り無事に開催することができました。

この度の研究会では、「イオン液体の多様な視点」というテーマを設定させていただきました。ただ率直に申し上げるとこのテーマは後付けで、私自身が是非お話を伺いたい、あるいは私の研究室の学生に話を聞かせたい講演者の方々を選んだ結果、分野が多岐にわたり、それならばということにつけたテーマになっています。今回発表くださった 6 名のうち、3 名の先生方は面識のない先生方で、当初は少し無謀かとも思いましたが、皆様快くご講演をご承諾くださいました。発表者 6 名の方々にはこの場を借りて、再度御礼申し上げます。基礎から応用まで、バイオから宇宙まで、一見すると統一感に欠けるように見えたかもしれませんが、それこそイオン液体の様々な側面を垣間見ることができたのではないかと思います。

当日は、木村先生の開会のご挨拶の後、講演会第一部は京都大学の西直哉先生に司会をしていただきました。最初の



当日の講演会の様子

Meeting

ご講演は、東北大学の小野新平先生に、「イオン液体を利用した新奇イオン制御技術」というタイトルで、光・圧力・磁場といった外部の力によるイオン液体のイオン状態の制御のお話をいただきました。すさまじい成果を出されておられましたが、後で聞いたところ、ラボ自体は少数精鋭で「この人数でこの成果？」と驚愕したことを覚えております。続いて、本学の田原義朗先生からは「経皮ドラッグデリバリーにおけるイオン液体と共融混合物の利用」というタイトルで、イオン液体を中心としたドラッグデリバリーのお話をいただきました。余談ですが田原先生は元々九州大学の後藤先生の研究室におられ、私が同志社大学に来る前に、「面白い研究をしている人がいるなあ」と思っていたのですが、まさか本学で同僚になるとは思いもよりませんでした。第一部最後は、佐賀大学の梅木辰也先生に「水素結合性固体の混合が誘起する液体形成と構成成分の置換による物性制御」というタイトルでご講演いただきました。最近多くのイオン液体研究者が関心を寄せている深共晶溶媒の物性について、実験的な立場から、その物理化学を詳しくお話いただきました。

第二部は私が司会をさせていただき、まず横浜国立大学の鷹尾祥典先生より「イオン液体を推進剤として利用した宇宙推進機」というタイトルで、イオン液体の宇宙における利用のお話をいただきました。航空宇宙工学というイオン液体分野ではなかなか接する機会のない分野のお話でとても新鮮に感じられたのではないかと思います。続いては、宮崎大学の宇都卓也先生より「イオン液体および深共晶溶媒の分子シミュレーション研究」というタイトルで、分子動力学や機械学習を使ったイオン液体の基礎化学のお話をいただきました。膨大な計算を進められており、また、とても情熱的な語り口が印象的でした。最後は金沢大学の廣瀬大祐先生から「イオン液体の機能を活用した環境調和型セルロース修飾」として、イオン液体／セルロース系における高分子合成化学のお話をいただきました。100%アトムエコノミー・100%バイオベースポリマーといったキーワードで、持続可能な社会の実現に向けての最先端の貴重なお話だったかと思います。

講演の後は、代表世話人である金沢大学の高橋憲司先生に閉会の挨拶をいただき、その後イオン液体研究会総会がありました。その後 18 時から、同じ建物の 1 階のアマーク・ド・パラディにて、情報交換会が開かれました。情報交換会には、50 名程度の方がご参加くださいました。本会の内容は私の考えを中心に構成したため、他の聴講者の方々がどう感じられたか不安に思っていました。何人かの方から、「普段聞けない話が聞けて面白かった」との声をかけていただきました。

最後になりますが、大雨の中、多くの方々にご参加いただき、誠にありがとうございました。また、本来は私が本研究会の実行部隊として、実務全般を担うべき立場でしたが、本年度学内で業務負担の大きい役職を務めることとなり、運営のほとんどを木村先生にお任せしてしまいました。この場を借りて深く感謝申し上げます。また、素晴らしい司会をいただいた西先生、当日の運営を助けていただいた事務局の三谷様と当研究室博士後期課程の藤原君にも併せて御礼申し上げます。

電気化学会第 93 回大会 受賞報告

横浜国立大学 理工学部 化学生命系学科 上野研究室
(現所属: 東京科学大学 総合研究院 化学生命科学研究所 宍戸・久保研究室)
修士課程 1 年 蒲池 梨央

2026 年 3 月 17 日から 19 日にかけて、東京理科大学野田キャンパスで開催された電気化学会第 93 回大会に参加しました。本大会では、電池、電解、化学センサ、熔融塩・イオン液体など、多岐にわたる分野のシンポジウムが企画され、電気化学に関する最新の研究成果が報告されました。私は、熔融塩委員会主催のシンポジウム「熔融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開」において、「三元系熔融 Li 塩電解質のイオン輸送特性および電気化学的特性」と題して口頭発表を行いました。

本研究では、三種類の Li 塩からなる熔融塩電解質を対象とし、塩の組成比やアニオン構造がイオン輸送特性および電気化学的特性に与える影響を検討しました。発表では、これまでに得られた基礎物性、イオン輸送特性、および電気化学的特性に関する結果を示し、Li イオン電池用電解質としての適用可能性について報告しました。なお、本大会で発表した研究成果の一部は、その後 *Journal of Materials Chemistry A* 誌に論文として発表することもできました(DOI: 10.1039/d6ta04434d)。当日の口頭発表にあたっては、これまで得られた研究成果を整理し、研究の背景から結果、考察までを限られた時間の中で明確に伝えられるよう内容を構成しました。一連の成果をまとめて発表する機会を得たことで、自身の研究を改めて俯瞰する機会となりました。

発表当日、最寄りの運河駅から野田キャンパスへ向かう途中で利根運河を渡りました。キャンパスに沿って流れる利根運河と、開放感のある水辺の景観が印象的で、大会の記憶とともに強く残っています。発表に際しては適度な緊張感がありましたが、これまで準備してきた内容を自分の言葉で明瞭に伝えることを心がけました。多くの方に聴いていただく中で最後まで落ち着いて発表を終えることができました。これまで積み重ねてきた研究成果を一つの形として発表できたことに大きな達成感を覚えるとともに、今後学会発表に臨む上での自信にもつながりました。質疑応答では、これまで自分では十分に検討していなかった観点から、意義深いご質問やご意見をいただきました。議論を通して自身



発表当日の利根運河の様子

Award

の研究を異なる角度から捉え直すことができ、今後さらに考察を深めるべき点や検討すべき課題を整理するきっかけとなりました。学会発表は成果を発信する場であるだけでなく、研究を次の段階へ進めるための議論の場でもあることを改めて感じました。

大会期間中は、熔融塩やイオン液体に関する講演に加えて、電池、電解、化学センサなど、電気化学のさまざまな分野の講演を聴講しました。専門外の講演も聴く中で、研究課題の設定の仕方、実験手法の組み立て方、得られた結果をどのような論理で考察し次へつなげるかなど、自分の研究を進める上で参考になる点が多くありました。同じ電気化学という枠組みの中でも多様な研究に触れる中で、電気化学分野の広がりを実感するとともに、一見異なる研究分野の間にも、共通する考え方や関連性があることに改めて気が付きました。自身の研究を専門領域の中だけで捉えるのではなく、より広い文脈の中で位置付け、どのような学術的意義を持つのかを考える貴重な機会になりました。また、他の発表者が研究内容をどのように整理し、限られた時間で聴衆に伝えているかを見ることも、自身の発表を振り返る上で大変参考になりました。

後日、指導教員の上野和英先生からの連絡により、電気化学会第 93 回大会優秀学生講演賞の受賞を知りました。受賞は予期していなかったため、知らせを受けた際には驚きとともに大きな喜びを覚えました。これまで積み重ねてきた研究内容に加え、その成果を伝える発表についても評価していただいたことを大変光栄に感じております。今回の受賞を通して、これまで進めてきた研究を一つの成果として残せたことに達成感を感じるとともに、これまでの研究活動を振り返る大きな節目となりました。同時に、今後新たな研究に取り組んでいく上でも大きな励みとなっております。

今回の学会参加は、これまでの研究成果について発表・議論するとともに、幅広い分野の講演を聴講し、自身の研究をより広い視点から深く捉える貴重な機会となりました。今後は、今回の学会参加を通して得た経験を新たな研究活動に生かし、より一層研究に励んでまいります。

最後になりますが、本研究を進めるにあたり、多大なご指導とご助言を賜りました上野和英先生、Md Sharif Hossain 先生に心より御礼申し上げます。また、日頃より研究を支えてくださった後藤高志さん、松山由奈さん、須藤拓さん、ならびに研究室の皆様に深く感謝申し上げます。さらに、発表に際して貴重なご質問とご意見をくださった皆様、大会およびシンポジウムの運営にご尽力くださった関係者の皆様に、厚く御礼申し上げます。

Award

電気化学会第 93 回大会 受賞報告

千葉大学 工学部 総合工学科 物質科学コース 津田研究室
(現所属:北陸先端科学技術大学院大学 融合科学共同専攻 松見研究室)
博士課程前期 1 年 野田 悠成

このたび、電気化学会第 93 回大会において、優秀学生講演賞を受賞いたしました。今回の発表では、「有機硫黄化合物正極を用いた室温作動型アルミニウム金属負極二次電池の開発」に関する研究成果を報告いたしました。電気化学分野の多くの先生方、研究者の皆様が参加される大会において、自身の研究発表を評価していただけたことを大変光栄に思っております。



図 受賞後の写真

私はこれまで、高専、大学、大学院を通じて、次世代二次電池に関する研究に取り組んできました。高専時代には、有機硫黄化合物の合成や材料設計に関する研究に携わり、硫黄を多く含む材料の可能性に関心を持ちました。その後、千葉大学では、室温作動型アルミニウム二次電池の電気化学評価に取り組み、アルミニウム金属を負極に用いた電池系における正極材料の課題や反応挙動について学びました。現在は、北陸先端科学技術大学院大学において、電極界面や機能性材料の観点から研究をさらに発展させています。

今回発表した研究は、こうした研究経歴の中で得た知見と、各研究室の先生方とのご縁がつながることで進展してきたものです。高専時代に扱っていた有機硫黄化合物を、大学で取り組んだアルミニウム二次電池の正極材料として評価し、さらに大学院では、その過程で見えてきた課題を電極設計の観点から発展させることを目指しています。材料の合成・設計、電池としての評価、そして界面や電極構造の制御へと研究をつなげてこられたことは、私にとって非常に大きな経験となりました。

発表当日は、研究背景、実験結果、今後の課題について説明し、質疑応答では多くの先生方から貴重なご質問やご助言をいただきました。特に、硫黄系正極材料の反応挙動や、電池性能を支配する要因について議論する中で、自分の研究をより深く見つめ直す機会となりました。普段の研究室内での議論とは異なり、電気化学を専門とする多くの研究者の前で発表し、直接ご意見をいただけたことは、今後の研究を進めるうえで大きな励みになりました。

本研究を進めるにあたり、有機硫黄化合物の合成および材料設計についてご指導いただきました米子工業高等専門学校谷藤尚貴教授、アルミニウム金属負極二次電池の電気化学評価や結果の考察についてご指導いただきました千葉大学の津田哲哉教授、そして現在、電極界面

Award

や機能性材料の観点から研究を発展させる機会を与えてくださっている北陸先端科学技術大学院大学の松見紀佳教授に、心より感謝申し上げます。また、日頃より研究に関する議論や実験面で支えてくださった研究室の皆様にも、厚く御礼申し上げます。

今後は、今回の受賞を励みに、室温作動型アルミニウム金属負極二次電池の実用化に少しでも近づけるよう、研究に一層励んでまいります。アルミニウム金属負極二次電池は、資源・コストの面で大きな可能性を有する一方、実用化にはまだ多くの課題が残されています。だからこそ、材料化学と電気化学の両面から一つずつ課題に向き合い、将来の蓄電技術を支える新しい電池系の創出に貢献したいと考えています。今回いただいた評価を新たな出発点とし、今後も研究者として成長できるよう精進してまいります。

Overseas Experience

40 代の燻りドイツ留学記

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究センター
先進電池材料グループ
万代 俊彦

1. はじめに

文才がないことを自覚しながらも2度目の留学体験記執筆依頼を引き受けたのは、15年来の友人からの打診だったから。それも半分あるが、帰国後半年経って、ようやく滞在中の研究成果論文が受理されたこと、そして燻っていた気持ちの大半を消化できたことが大きい。本記事では、たくさんの期待を胸に単身で8ヶ月ドイツに留学した40代の筆者が如何に打ちのめされたか、10年前のスウェーデン留学(サーキュラー No.6 参照)との違いにも触れながら紹介する。不完全燃焼としか評することができない筆者の留学体験であるが、現地での環境や生活面における実際の苦勞を率直に書いた本稿が、今後海外留学を計画している方々の参考になれば幸いである。

2. きっかけ

Date: May 19th, 2023

Title: Great Paper...

Body:

Dear Toshihiko Mandai-san

Congratulations to the well balanced paper on the $[B(Ohfp)4]$ -type electrolytes in JPC-C...
(J. Phys. Chem. C 2023, 127, 17, 7987-7997)

All the best, best wishes and lots of success from Freiburg, Germany.

Ingo Krossing

2023年5月のある日、一通のメールを受け取った。差出人はドイツ・フライブルク大学の Ingo Krossing 教授、筆者がその精緻な仕事に一方的に憧れの感情を抱いていた研究者の一人である。Krossing 教授は、『弱配位性アニオン』を基軸とした有機金属化学・(フッ素)反応化学・分析化学の専門家であり、特に第13族元素(B, Al, Ga, In)の化学を語らせたら右に出るものはいない有機化学者である。その Krossing 教授からの突然のメールに色めき立った筆者は、これ幸いとばかりにリプライメールにて思いの丈を伝えるとともに、研究室を訪問させてほしい、可能であれば弱配位アニオンの蓄電池電解液適用に関して共同研究をしたい旨連絡した。返事はOK。スケジュール調整の結果、2024年7月に2週間滞在し、Krossing 教授らが開発した材料合成を経験させていただけることになった。この短期滞在は言わば味見である。海外機関への渡航経験がある方の多くが感じたことがあると思われるが、「実際に訪れてみると、研究設備は日本の研究室の方

Overseas Experience

が充実している」ことはよくある。もちろん設備が全てではないが、業務の一環として長期間研究滞在することを鑑みると、研究環境の充実度は極めて重要である。研究環境の視察としての短期滞在中を経て、自身の研究能力を高めるのに最適な環境であることを確信した筆者は改めて、長期滞在中の研究活動内容を精査し、2025 年 6 月より 8 ヶ月間研究滞在することで Crossing 教授と合意した。

3. 渡航準備

今回筆者は、筆者が所属する物質・材料研究機構独自の制度（在外研究員派遣制度）を利用し、在外研究に従事した。本制度は、機構の研究職員を海外の優れた研究機関等に派遣し、研究を実施すること等によってその資質の向上を図ることを主たる目的としており、勤続 5 年以上かつ 45 歳未満の定年制職員に応募資格がある。機構から経費が支給されるということはすなわち、機構における研究活動に一定以上のフィードバックがあることを前提としている。この大前提からくるプレッシャーに、筆者は後々苦しめられることになる。

ドイツの滞在ビザ申請手続きは少々特殊であり、日本国のパスポート所有者はドイツ入国後に管轄の外国人局にて行う。入国から 2 週間以内に市役所にて住民登録を行い、その後所定の書類を揃えて外国人局に提出、申請する。これらの情報を在日ドイツ大使館や現地市役所・外国人局の HP 等で調べ上げ、必要書類を準備した。例に漏れずドイツ・フライブルクの住宅事情は厳しく、住宅情報サイトを数日に亘って徘徊することとなったが、家具家電付きアパート専門のマッチングサイト(有料)に登録すると、滞在期間の生活基盤となるアパートに巡り合うことができた。

渡航準備に当たっては、幸いなことに筆者が渡独する前年の 2024 年に、同じくドイツのカールスルーエ工科大学に 1 年間研究留学した、当時東北大学博士後期課程の学生で現在は筆者のグループ員である飯村玲於奈博士からたくさんの有益な情報をもらえたこともあり、比較的スムーズに進捗した。

4. 滞在中のあれこれ

4.1 ラボ生活と研究活動

Krossing ラボは、教授 1 名、准教授 1 名、ポスドク研究員 1 名、大学院生約 20 名で構成されており、その全員がドイツ語話者である（恐らく大半がドイツ出身）。その他、NMR 技師や X 線分析担当者とも距離が近く、ゼミやオープンラボなどは共同で実施している。ラボ内の会話、ディスカッション、注意書きやマニュアルは基本全てドイツ語であり、ドイツ語を解さない筆者は翻訳アプリが必須であった。言語の違いに輪をかけて辛かったのが、ジェネレーションギャップである。スタッフ陣は多忙のためラボにいないことが多く、必然、筆者はポスドク研究員以下の学生に囲まれて過ごすこととなった。研究室上階の共用スペースを使ったパーティーは爆音のオーディオが鳴り響き、スナックをつまみに大量の瓶ビール（平均 10 ケース）をあおる 20 代の若者についていくことができず、40 代の筆者は早々と退散した。それ以来、研究で直接関わる学生以外とは徐々に距離

Overseas Experience

ができてしまい、多くの学生と没交流になってしまった点は焦りポイントである。尚、スウェーデン留学時はラボ内公用語が英語だったことに加え、筆者もそのようなパーティーを楽しめるほど若かったこともあり、当時は各種イベント事に積極的に顔を出していたことを鑑みると、加齢に伴う体力ならびに感受性の衰えを実感せざるを得ない。

筆者の研究活動に関しては、Krossing 教授との事前協議を通じて計画を立てており、特殊な反応溶媒や高度な雰囲気/温度制御技術を要する有機金属材料を用いた合成反応の実践に取り組むこととしていた。しかし、いざ渡航すると、3 週間に亘る修士学生との「合成実験実習」の受講(再びのジェネレーションギャップの洗礼)、ドラフトスペース不足、欧州の長い夏休み、筆者の学会参加、補助担当学生の学会参加、その他試薬調達等の下準備によって当初計画していた研究の開始は遅れに遅れ、結局、本命実験を開始したとき



図 1. 濃密なディスカッション後、研究室の屋上にて(左から Ingo Krossing 教授、Hendrik Koger 氏(博士課程学生)、筆者)。

には年が明けて 1 月になっていた (!!)。その後も連携不備や帰国に向けた準備などがあり、最終的には当初計画の 2 割程度しか実施することができず、不完全燃焼のまま失意の帰国となった。事前打ち合わせ時に現場の認識、特にラボ環境整備担当者との間に乖離があったことが、研究遅延の根本的要因だったと考えられる。幸い、弱配位性アニオンに基づく電解液の論文に関して Krossing 教授と濃密なディスカッションができたこと(図 1)、分光分析や量子化学計算などの追加実験を待機期間に実施することができたこと、興味深い材料群に関して帰国後の共同研究継続を提案いただいたことなど、得ることもたくさんあったため何とか精神安定を保つことができたが、当時は予定外・目的外のことに時間が浪費されていくのを目の当たりにするにつけ、上述の在外派遣制度の趣旨も相まって、かなりの精神的ダメージを受けていた。

今回の留学における最大の収穫は、研究室の歴史の中で醸成されてきた合成技術や特注ガラス器具に直接触れることができた点である。特にカタログに掲載されていない、非常に便利な特注器具の設計図を快くコピーさせてくれた Krossing 教授には感謝の念に堪えない。また有機金属化合物は後処理に危険を伴うものが多く、筆者自身もヒヤッとするものがあつたが、それらを(豪快に)安全に処理する方法を現地で実際に経験できたことも大きな収穫である。

4.2 日々の生活

筆者が滞在したフライブルク(図 2)はドイツ南西、フランスとスイスの国境付近に位置しており、ドイツ国内で最も日照時間が多く暮らしやすい街として知られている。また再生可能



図 2. 展望台からの景色

Overseas Experience

エネルギーの活用や、トラムや自転車などのエコな交通機関を優先する交通政策など、ヨーロッパ随一の環境都市としても有名である。食にこだわりがなく、じゃがいも・トマト・ほうれん草・ソーセージ・ビールだけで毎日過ごしていた筆者は気づかなかったが、フランスとスイスが適度に融合した独自の食文化を発展させているらしく、豊かな自然に恵まれた郷土料理が楽しめる、日本人でも過ごしやすい地域であると言える。

そんなフライブルクにあって、行政手続きとドイツ鉄道(DB)には手を焼いた。例えば住民登録では、長期滞在ビザの申請に当たり、市役所に住民登録と Tax ID を発行してもらう必要があるが、窓口で書類提出に行くと、(市役所 HP に記載のない)婚姻証明書を提出するよう求められた。単身赴任であることを説明するも、ドイツ語の婚姻証明書がないと手続きを進められないという。渡航前に偶然、ドイツ滞在経験者のブログで筆者と同じく単身赴任でありながら婚姻証明書の提出が求められた事例を見つけ、万が一の事態に備えてドイツ語の婚姻証明書を事前に入手していたため事なきを得たが、当該ブログに行き当たらず市役所 HP を全面的に信じていたら詰んでいた可能性が高い(尚、後日ドイツ在住日本人にこの件を話すと、「実にドイツらしい」とのことだった)。またアパートの大家とのコミュニケーションがうまくとれず、大家が滞納している TV 料金(NHK の受信料のようなもの)の請求書(督促状)が筆者宛に複数回届く、年末年始にかけて4日間お湯が使えなくなるも連絡不通で対処できない、退去日の鍵引き渡しに1時間半遅刻し空港行電車まで走らされるなど、およそ「ドイツ人」のイメージに反した大家の対応に、筆者がドイツ人に抱いていたステレオタイプの幻想は見事に破壊された。そして滞在中、最も困ったのが DB である。定刻通りに運行する方が稀な DB。30 分の遅延は当たり前、1 時間以上遅延することもざらにあり、DB により一方的に運行がキャンセルされることもあった。都合3度訪れたシュトゥットガルトからフライブルクへの復路は100%の確率で遅延あるいはキャンセルとなり、公称2.5時間の移動に毎回5時間超かかった。多少高額になろうとも乗り換えなしの電車を予約する、遅延する可能性を想定して乗り換えに余裕がある電車を予約する、などの DB 处世術を学んだ。

ドイツ滞在中で良かった点にも触れると、ドイツはビールが安く、500 mL 缶や中瓶の価格はペットボトル入りの水よりも安価である。種類も多く、各スーパーマーケットのプライベートブランドも含めると毎日違う味を楽しむことができ、ビール党の筆者にとって天国のような環境であった。運動不足解消のため毎日片道50分かけて徒歩通勤し、帰宅後は自宅でビールという



図 3. (上)シュトゥットガルトのオクトーバーフェストにて(左:鍾先生、右:筆者)。(下)家族で訪れたフライブルクのクリスマスマーケット。

Overseas Experience

楽しみがあったおかげで単身赴任の寂しさや、遅々として進まない研究からのストレスを乗り越えられた。また 10 月には、シュトゥットガルトに研究留学していた立命館大学の鍾先生とオクトーバーフェストに参加し、本場のビールを浴びるほど飲んだのも良い思い出である(図 3 上)。11 月下旬になると街はクリスマスの装いに包まれ、至る所にグリューワインやホットドッグ、伝統菓子、伝統工芸の屋台が出店され、束の間のお祭り気分を味わった。日本に残してきた家族も時期を調整して会いにきてくれて、子供たちに本場ドイツのクリスマスマーケットを体験させることができた点も良かった(図 3 下)。

5. おわりに

8 ヶ月という限られた期間の多くを計画外の業務に費やすことになり、充足度という観点では消化不良・不完全燃焼に終わったドイツ留学だった。滞在当時は日常生活にも多大なストレスを抱えており、精神的な余裕がなかったことも不完全燃焼感を増長しているかもしれない。一方で、電解質塩などの材料合成技術は今回の研究滞在で確実に向上していると実感しており、また Krossing 教授らとの共同研究成果が国際誌に受理されるなど留学の成果は着実に挙げられている。加えて、研究が思い通りに進められない時期には、欧州の研究者にアポを取り、ラボ訪問と自己紹介代わりのセミナー講演を通じて共同研究の可能性を模索するなど、今回のドイツ長期滞在が単発の海外渡航に留まらないよう、自身の研究ネットワーク拡張にも努めた。その甲斐あって、具体的な国際共同研究に結びついたケースもある。

研究・日常生活ともに苦勞の絶えないドイツ留学であったが、帰国後の成果や共同研究の発展性などを踏まえ総合的に評価すると、留学して良かったと半年経過した今なら思える。当初の研究計画は今後の国際共同研究のシーズとして、継続的な連携テーマに昇華できたことも長期的な視点で見れば大きな成果と言える。他方、前述のように現地学生との交流に難があった点が心残りである。留学を検討している学生や(若手)研究者においては、肉体的・精神的体力と感受性が豊かな若いうちの渡航を強く勧める。

最後に、筆者の研究滞在を快く迎えてくださった Ingo Krossing 教授、そして単身ドイツ留学期間中をワンオペで乗り切ってくれた妻、父親不在の中で一回りも二回りも成長した娘と息子に心からの感謝を伝えて本稿をしめる。

Laboratory

研究室紹介 ～ 防衛大 阿部グループ ～

防衛大学校 機能材料工学科
阿部 洋

【はじめに】

防衛大学校は神奈川県横須賀市にあります。三浦半島の南端から房総半島や富士山が見える風光明媚なところです。幹部自衛官を養成するために戦後設立された大学で、二千人弱の学生が日々、勉学・訓練・スポーツに励んでいます。防衛大にはイオン液体を研究している吉村グループと私のグループがあります。私のグループは岸村浩明教授、根本文也准教授、相見晃久講師のスタッフで、X線(高エネ研放射光施設)・中性子(J-PARC)を用いて研究を進めています。また、分子研での実験がきっかけとなって、『不均一なゆらぎとその周辺の科学: Nishikawa Line から第二臨界点まで』の研究会を開催しました(図1)。



図1 分子研研究会 (2017年7月18日撮影)

防大生はキャンパス内の教場と宿舍生活がメインで『井の中の蛙』になりがちなので、年に数回、一般大の研究室見学や合同研究会を行っています。横須賀高校スーパーサイエンスハイスクールの生徒も連れて、浜谷研(お茶の水女子大)、岩田研(学習院大)、大内研(東京科学大)、藤田研(上智大)などにお邪魔しています。合同研究会も東京科学大・上智大・防衛大の持ち回り



図2 防大での合同研究会 (2023年9月22日撮影)

Laboratory

で開催して、非常に盛り上がっています。図 2 は防衛大での研究会で、西川先生、藤井先生(千葉大)、伊藤先生(豊田理研)、北田先生(東大)も参加してくれました。また、防大生に英語の力を身に着けさせるため、海外から客員教授を招聘して集中講義も行っています(2008 年アーヘン工科大の Klemradt 先生、2012 年マラヤ大の Aroua 先生、2018 年シドニー大の Warr 先生)。

【研究内容】

実験室にあるリガクの X 線・DSC 同時測定装置(図 3)は一番活躍している装置で、ミクロな構造変化とマクロな状態変化の情報が同時に得られる優れたものです。また、X線小角散乱やX線反射率も測定できる仕様で、ガス雰囲気中測定用セルや透過型セルとセンタリング装置なども自作しています。

四級アンモニウムイオン液体—水混合系の低温多重ガラス転移は今井学生(私の最初の博士課程の学生)が頑張ってくれた研究です。そこから高压X線回折へと繋がり、高压多重ガラス転移(低密度—高密度ガラスとコンフォメーションガラス)の研究へと展開しました。高压X線回折実験(PF)は浜谷先生(お茶の水女子大)にご教授していただき感謝しております。今井学生をお茶の水女子大に派遣して、高压技術を学ばせました。その後のイオン液体の高压結晶多型や相転移の多型路性の発見につながります。また、研究成果だけでなく、他大学との共同研究で学生達の成長は私にとっても貴重な経験でした。

次は四級アンモニウムイオン液体—プロパノール混合系の CO_2 吸収の研究です。4年生の卒研テーマとして、単なる思い付きで始めた実験がここまで面白くなるとは思っていませんでした。疎水性イオン液体に溶解するメタノール、エタノール、プロパノール、ブタノールを試して、プロパノール混合液が CO_2 をよく吸収することが分かりました。岳下学生(今では 4 児の母)が根気よく実験してくれて一気に研究が進みました。ここぞという時の防大生の集中力はすごいです。さらに中性子反射率測定から CO_2 雰囲気中の特異な表面構造が分かりました。中性子では、カチオンの散乱能がほとんどゼロであるというメリットをうまく使うことができました。また、臨界点近傍の濃度ゆらぎが CO_2 吸収に寄与していると考え、X 線小角散乱実験からゆらぎの相関長を見積もることに成功しました。表面構造とバルク液体のゆらぎのバランスで CO_2 吸収量が決まると考えています。

X 線・中性子の相補性を利用した”water pocket”の構造とダイナミクスは我々のグループの持ち味を最大限に生かした研究でした。”Water pocket”とはイオン液体中のナノ領域に閉じ込められた水で、ほぼ単分散($\sim 2 \text{ nm}$)で自発的に形成されます。中性子準弾性散乱実験でバルク水よりも拡散が遅いことが分かり、小さい”water pocket”では Grotthuss 機構が活性化されないと予測しています。また、”water pocket”が存在する水濃度領域で結晶化が抑制されます。結晶の核生成

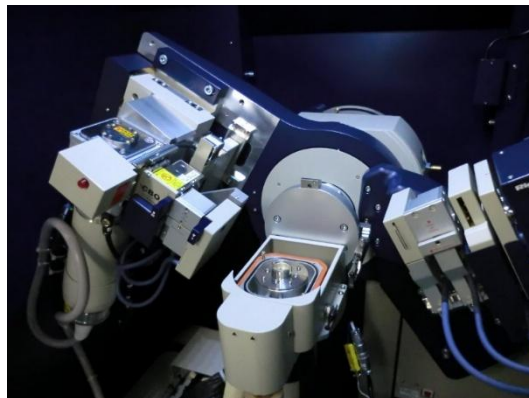


図 3 X 線・DSC 同時測定装置

Laboratory

の臨界サイズよりも小さい”water pocket”は低温でも凍らないので、凍結保存に応用できると考えています。イオン液体－水混合系の研究は、ほとんどフリーな水素結合や非常に強い水素結合、H/D 交換、pH 振動、mesomorphism (bicontinuous, lamellar, hcp)などの研究に発展しています。

PF での冷却速度依存性＋高压実験で、イオン液体を用いたギブスの相律の破れに関する研究を精力的に行っています。アルキル鎖長の”end-to-end distance” という示強変数を導入した一般化されたギブスの相律が実験結果を説明することができます。”end-to-end distance” はカチオンのアルキル鎖のコンフォメーションや絡み合いで大きく変化し、冷却速度で制御することができます。一般化されたギブスの相律の理論やシミュレーションは数多くありますが、それらをサポートする実験がほとんどないのが現状です。我々のグループで温度－圧力－アルキル鎖長の状態図の多相共存点を見つけて、実験的に実証するのが今後の目標です。

最近、西川先生に誘われて柔粘性結晶の隠された相転移と PNR (Polar Nano Region)について研究しています。実は 2001 年に論文となった強誘電性リラクサーの PNR の実験が核となっています。X線散漫散乱でリラクサーの PNR の大きさを(6～8 nm)見積もった最初の論文でしたが、その後準結晶の研究に移ってしまい、私自身も忘れていました。西川先生の NMR 実験で求められた動的不均一性をサポートする実験結果が得られたときは本当に嬉しかったです(リラクサー PNR のアイディアをそのまま利用できます)。

もう一つの最近の研究はバルキーなイオン液体のナノ空隙構造と熱増強発光特性です。丸山学生が研究室に隠しておいた高压実験用の試料を見つけたことがこの始まりでした。『この試料を使って発光液体材料を作りたい』と言う丸山学生の野望で、『高温でも消光しない』『真空でも蒸発しない』宇宙空間で利用できる夢の液体材料(図 4)を作ることができました。また、結晶化するバルキーイオン液体の結晶構造解析してナノ空隙を可視化することに成功しました。7 GPa に圧力を上げても空隙は存在して、かつ、常圧に戻しても元に戻る可逆性を示しました。圧力耐性があるという魅力的な特性も有します。



図 4 発光するイオン液体

【おわりに】

振り返ってみれば、非平衡、非晶質、非対称、不規則構造、不均一、準結晶、準安定相、多相共存、多経路性、多重ガラス転移などのアウトサイダーな研究をしてきました。その中で、防大生の集中力、底知れない野望、あきらめない力に幾度も助けられましたのも事実です。私自身、『Anyway, do it, just do it』でやってきましたが、これからも防大生や若い先生方に負けられないように不屈の精神で邁進していきます。やっぱり、実験は『やってみなければ分からない』と付け加えます。

もともと、お酒という液体が好きで、液体つながりのイオン液体の研究も自然にこなしています。防衛大は関東の端っこにありますが、防大見学をしたいという方は気軽にメールしてください。各種お酒を用意してお待ちしております。

Laboratory

研究室紹介 ～防衛大学校 応用化学科 物質解析分野(物理化学系)～

防衛大学校 応用化学科
吉村 幸浩、竹清 貴浩、山田 篤志

【はじめに】

別稿で本学の阿部先生も記している通り、防衛大学校には、イオン液体研究に携わっている研究グループには阿部先生と我々のグループの 2 つがあります。本稿では我々のグループについて紹介させていただきます。

【研究室:防衛大学校応用科学群応用化学科物質解析分野】

私達は防衛大学校の応用化学科物質解析分野に所属し、物理化学系研究室のメンバーとして、吉村幸浩教授、竹清貴浩教授、山田篤志准教授の 3 名で運営しています。山田准教授は MD シミュレーションが専門で、2023 年 4 月に着任され研究グループに新たな風をもたらしてくれました。

今年度は、本研究室には研究科学生がおらず、いてもせいぜい 2～3 年に 1 名程度配属されるかどうかという程度です(図 1)。卒研生も各教官につき 1 名程度の配属ですし、一般大学の卒業研究のように毎日卒研ができる訳ではないので、研究の進展は遅々としたものです。それでもできるだけ成果を出すために、コツコツと個々人の教官が自ら毎日がんばっています。自分の携わっている研究の学界での立ち位置の把握と、結果をまとめて人様に伝える勉強のためということで、ご迷惑とは存じますが、学生にはイオン液体討論会で発表させています。参加した学生は、同年代の学生がキラキラと立派に発表しているのを見て、やはりかなり刺激を受けているようです。



図 1. 吉村教授(後列右端)、竹清教授(後列中央)、山田准教授(後列左端)
および今年度の卒研生達

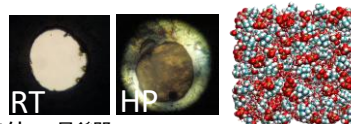
【イオン液体について】

イオン液体の研究は、約 20 年前に本学機能材料工学科の阿部先生グループにきっかけを頂

Laboratory

いて以来、一緒に行くことになりました。これまで二人三脚で、私は極限環境下(低温・高圧力下)におけるラマン分光や熱分析測定を行い、阿部先生は主に放射光を用いた実験を担当し、役割分担して研究を行ってきました。そのかいあって、いくつかのユニークな結果も得ることができ、数多くの論文を出版することができました。ここ数年は、お互い独立してそれぞれのグループで異なる研究テーマで研究活動をいとなんでいます。図 2 には、イオン液体関連でこれまでに本グループで手掛けてきた研究のいくつかをまとめました。尚、既に 2020 年にイオン液体研究会のサーキュラーNo.14 の topics 欄に、イオン液体を利用した凝集タンパク質の再生など、「ニッチなイオン液体研究:イオン液体の特性を利用した生体分子への展開」として、紹介いたしました。さらに、イオン液体の高圧相転移挙動に関しては、成書[1]にまとめさせていただきましたので、これらも参考にご参照していただければ幸いに存じます。

- ・イオン液体の低温・高圧相転移
- ・イオン液体水溶液の物性と溶液構造(低温・高圧下)
- ・アルテミア耐久卵の孵化率に及ぼすイオン液体の影響



- ・イオン液体水溶液中のタンパク質の安定性
- ・タンパク質に対する新規低温保存媒体
- ・アミロイド形成及ぼすイオン液体の影響
- ・イオン液体を利用したプロテオーム解析
- ・ヒト由来細胞の生存率に及ぼすイオン液体の影響

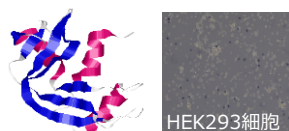


図 2. これまで実施してきたイオン液体を用いた研究

【研究テーマ】

図 2 に示されているイオン液体研究の中で、高圧相転移および溶液構造に関連したものは吉村教授が、蛋白質や細胞に関するものは竹清教授が主に推進してきました。山田准教授は本校着任前には、分子シミュレーションを用いて蛋白質、溶液化学、光化学の分野の研究に取り組んでこられ、本研究グループに加わってからは、新たにイオン液体のシミュレーション解析の担当として参画しています。これらの研究成果のうち、興味深いと思われるものをいくつか pick up して、以下簡単に紹介させて頂こうと思います。

1) 高圧相転移挙動

この研究はごく単純な興味からスタートしました。イオン液体は、カチオンとアニオンのイオンからのみ構成されるため、イオン液体中ではクーロン相互作用が支配的(+幾何学的因子)であると考えられる。そういったイオン液体に圧力を加えると、相挙動にどのような変化が現れるのかについて興味を抱いた。対象として、一般的に手に入るイオン液体を片っ端から調べてみることにした。これまでに、イミダゾリウム系、アンモニウム系、ピロリジニウム系イオン液体など、35 種類以上のイオン液体の高圧相転移挙動の結果を蓄積することができた。我々はラマン分光法、X 線回折法

及び小角 X 線散乱法(SAXS)などを用いて調べた。

得られた結果から、大部分のイオン液体は高圧力下ではガラス化することが分かってきた。ではあるが細かく見ると、(1)加圧により結晶化するもの[2]、(2)加圧によりガラス化するもの(さらなる加圧で別のガラスへ多重ガラス転移の兆候も?) [3]、(3)加圧によりガラス化するが、一気圧に減圧する過程で結晶化する(減圧結晶化、結晶多形を示す)もの[4]、(4) 加圧により結晶化し、さらに加圧するとガラス化するもの[5]、(5) 加圧によりガラス化するが、さらなる加圧により結晶化するもの[6]の、5 つのパターンがあることが分かってきた。

もう一つ大事な点は、上記のパターン(高圧結晶化・ガラス化)に関わらず、高圧相転移挙動とカチオンのコンフォメーション変化に相関があることである。多くの場合、加圧結晶化するイミダゾリウム系イオン液体のカチオンのコンフォーマーは、相転移後 *trans* 体が支配的であり、加圧ガラス化するものでは、*gauche* 体が支配的なコンフォーマーとなることが明らかになってきた。ただし、イオン液体の種類によっては必ずしもこの通りではなく例外的な挙動を示すものがいくつかある。従って、イオン液体の高圧相転移相挙動に電荷を持たない非極性部分のアルキル鎖が関与していることになり興味深い。上記のようなイオン液体の多様な高圧相挙動は、コンフォメーションの多様性に関連があるのではないかと考えている。

ところで、ご承知の通りイオン液体には、ナノ不均一構造が存在するが、このナノ不均一構造は高圧力下でどのようになるのであろうか、消失する方向に進むのか、さらに発達する方向に変化するのかわかるか？興味深いことに、SAXS で調べたところ、圧力によりナノ不均一が消失する場合 (e.g. $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ [7]) と、消失しない場合 (e.g. $[\text{C}_8\text{mim}][\text{TFSA}]$, (TFSA: bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide) [8]) があることが分かってきた。コンフォメーション変化とナノ不均一構造変化の相関は、 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ の場合、加圧で *gauche* 体が増加していき、ナノ不均一構造が消失した後にガラス化を生じる。

2) ヨウ素系イオン液体の不思議な挙動 [6]

近年、ヨウ化物系イオン液体は、優れた電気化学的特性を有することから、色素増感太陽電池をはじめとする電気化学デバイスへの応用が期待されており、今後の産業利用に向けた研究も進められている。最近 Abe らは、ヨウ化物系イオン液体中において、常温・常圧条件下でもポリヨウ化物種が存在することを報告している[9]。一方、ヨウ素(I_2)は典型的な元素分子結晶として知られており、固体 I_2 は斜方晶系の結晶構造を形成し、圧力を印加すると I_2 の分子間距離が減少し [10]、約 16 GPa 付近で絶縁体-金属転移が生じることが報告されている[11]。このような I_2 の特異な高圧物性を踏まえると、ヨウ化物系イオン液体において圧力がポリヨウ化物形成や分子・イオンの構造に与える影響を明らかにすることは興味深い。

そこで本研究では、代表的なイミダゾリウム系イオン液体である 1-butyl-3-methylimidazolium iodide ($[\text{C}_4\text{mim}][\text{I}]$) を対象とし、ラマン分光法を用いて 16.7 GPa までの高圧下における相挙動および構造変化を調べた。その結果、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{I}]$ は約 1.3 GPa において、液体状態から高圧ガラス

状態へ転移することが、ルビー蛍光の半値幅($\Delta FWHM$)の変化から示唆された。特に、12 GPa 以上では赤褐色の結晶が生成し始め、その後 16.7 GPa まで成長する様子が観察された(図 3)。

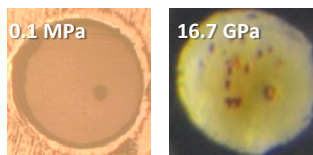


図 3. $[\text{C}_4\text{mim}][\text{I}]$ の常圧・高圧状態

同時に、 $220\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ の低波数領域において、ポリヨウ素種に帰属されるラマン強度の増加が観測された。これらの結果から、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{I}]$ の I^- が高圧下で会合し、 I_3^- などのポリヨウ素種を形成している可能性が示唆された。即ち、外部から I_2 を添加することなく、圧力のみを利用してヨウ化物系イオン液体中にポリヨウ素種を生成できる可能性がある。この点は、劇物であるヨウ素を使用することなくポリヨウ素種を生成する新たな手法につながる可能性があり、興味深い。

一方、 I^- が会合してポリヨウ素種を形成する場合、電荷バランスの観点から $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ がどのような構造変化を示すのかは重要な問題である。そこで、 $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ のアルキル鎖部分に着目し、そのコンフォメーション変化をラマン分光法によって追跡した。その結果、赤褐色の結晶が生成し始める圧力領域において、約 640 cm^{-1} に新たなピークが出現した。このピークは *trans* 体に関連すると考えられ、16.7 GPa までその強度が増加した。先述の通り、一般に、コンフォメーションを有する分子やイオンでは、結晶化に伴って分子間の充填効率が高い *trans* 体が安定化されることが知られている[12]。従って、本研究で観測されたポリヨウ素種の形成に伴ってカチオン側の構造も変化し、系全体の安定化に寄与している可能性が考えられる。特に、高圧ガラス状態を維持しながら部分的な結晶化が進行する過程において、カチオンのコンフォメーション変化が重要な役割を果たしている可能性がある。

ただし、現時点では、ポリヨウ素種の形成と $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ のコンフォメーションとの因果関係を直接証明するには至っていない。今後は、高圧 X 線回折による構造解析や、分子動力学シミュレーションによるイオン間相互作用およびコンフォメーション変化の解析を行うことで、高圧下におけるポリヨウ素形成機構とカチオンの構造変化との関係を明らかにすることが課題である。

3) イオン液体に閉じ込められた水

ここでは我々は、ある種のイオン液体中では、水分子はバルク水中のように水分子どうしで水素結合ネットワークを形成せず、水素結合がほとんど切れた状態(孤立分子)として存在すること[13,14]に注目した。また、常温でのイオン液体はドメイン構造をとり、ナノ相分離[15]を生じるが、水を混合すると、水分子はかなり高濃度までほぼドメイン間に孤立して存在する[13]。水の水素結合状態の変化は、ラマン分光法により敏感にとらえることができることからラマン測定を行った。この研究でのトピックスの一つは、混合水溶液を液体窒素温度に冷やしてもほとんどスペクトル的な

特徴はほとんど変化せず液体窒素温度においても、この孤立水分子は水溶液中の水濃度がおおよそ 80 mol%程度迄まで結晶状態(氷)にはならずそのまま(凍らない水)の状態維持されることである [16]。

これまでの研究でナドメイン構造は、広い水濃度領域で維持されていることが分かってきた。Abeらは water pocket と呼ばれる水が入る孔の存在を、X線及び中性子回折実験の結果から初めて実験的に示した[17]。この water pocket について、低水濃度領域では孤立した状態、高水濃度領域ではある程度つながった状態の構造モデルが提案されている。

ところで、イオン液体中に水分子が閉じ込められていることの実験的評価や解析はこれまで困難であったが、我々は軽水(H_2O)と重水(D_2O)のモル比 1:1 の混合水を用いて、 ^1H -NMR スペクトル測定により描像を得ることに成功した[18]。ここでのアイデアは、イオン液体のスペクトルを十分な強度で得るのは、水溶液中ではダイナミックレンジ効果により水のピークが大きくなることから、重水を使用することでこの問題を解決しようとするものである。ところが、今度は水の ^1H のピークを解析することができなくなるため、軽水と重水を混合したものを溶媒として用いている。その結果、予想外に大変ユニークな結果を得ることができた。イオン液体中では水(軽水と重水との間)のプロトン交換が抑制され非常に遅くなり、 ^1H -NMR スペクトルが H_2O と HDO の 2 本に分離して観測される。さらには、カチオンまたはアニオンの自己拡散係数(D)を測定したところ、水濃度が低い領域では、イオン液体に比べて相対的に水分子がより動きやすくなっていることを発見した。従って、水が少量しか存在しない領域では、water pocket 中で水分子はイオン液体とはあまり強く相互作用せず独立に(並進)運動しているようにふるまう。すなわち、イオン液体中では、水分子が water pocket 中に閉じ込められたかのような状態に入っていると推測した。上記のように、さらに興味深いことに、この pocket 中の水分子は(ある水濃度範囲では)、液体窒素でも結晶化しない[16]。

4) 二重ガラス転移

イオン液体-水混合溶液では、含水量の違いによって複雑な相挙動を示す。加えて、イミダゾリウム系イオン液体中では、水分子はバルク水中のように水分子どうしで水素結合ネットワークを形成せず、水素結合がほとんど切れた状態(孤立分子)として存在することが報告されている[14, 15]。我々は、この孤立水が相挙動になんらかの影響を与えているのではないかと考えた。

これらの背景から、イオン液体-水混合系を液体窒素温度まで急冷してガラス状態にしたとき、どのような挙動を示すのかに興味を持ち調べた。測定は簡便示差熱 DTA 法で行った。その結果、ある種類のイオン液体では(e.g. $[\text{DEME}][\text{BF}_4]$ 水溶液)、水濃度の増加に伴い $x=16.5\sim 30.0$ (x : mol%water)の領域で 2 つのガラス転移が観測された[19]。一方、混合する水を重水にしても、基本的に軽水溶液中の場合とほとんど同じ挙動を示し、ガラス転移温度に対して同位体効果はほぼ見られなかった[20]。この結果から、イオン液体中ではドメイン構造間に水が孤立水として存在していることを間接的に示しているのではないかと考えている。

ガラス状態では、低温の液体構造がそのまま凍結されていると考えられる。従って複数のガラス

Laboratory

転移を示す濃度領域では、液体構造中にミクロな相分離に伴う液-液不混合が起きていると考えられる。つまり、ある量の水の添加によって、明らかに構造の異なる(少なくとも2つの)相がこの系に存在すると考えられる[21]。我々は、ナノ相分離は孤立水によって促進され、急速冷却により凍結されたものが二重ガラス転移挙動として現れるのではないかと考えている。ここで興味深いのは、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ -水溶液においては二重ガラス転移現象は観測されない[22]。 $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ には $[\text{DEME}]^+$ のようにエーテル酸素を持たないので、水分子との相互作用がより少なく、水は室温付近ではドメイン構造間に孤立水として存在していても、冷却にともない水分子間の相互作用が生じやすいのではないかと考えている。

【さいごに】

私たちの研究室や居室が入っている建物ですが、現在1学年が74期生なので、築年数的には70年以上になり、昔ながらの研究室の風貌をかもしています。一般大とは色々な点で異なることから興味を惹かれるのでしょうか、これまでに多くの先生方や学生が訪問してくださいました。また、本学の学生は全寮制で普段外部との関りが少ないことから、課外講演と称して、学科ごとに毎年2から3件程度、外部の著名な先生や研究者を講師として来て頂き、それぞれの分野の最先端の研究について講演いただいております。応用化学科では、イオン液体関連で、これまで金沢大学の高橋先生や上智大学の藤田先生にご講演を行って頂きました。お二人ともお話がとても上手なこともあり、学生には大変好評でした。その他、阿部先生も書かれているように小規模な研究会を本学で開催してまいりました。お蔭様でとても楽しいひと時を過ごさせて頂きました(関連の写真は阿部先生の手稿をご参照下さい)。

最後になりますが、本稿執筆の機会を与えてくださいました編集委員の先生方にお礼申し上げます。私達のような小規模な研究室で研究を進められるのは、在籍した研究科・本科学学生はもとより、多くの方々の支えがあつてのことでした。この場をお借りして感謝申し上げます。

高台にありアクセスがそれほど良くないとは思いますが、横浜・横須賀方面にお越しの際は、是非お気軽に研究室にお立ち寄り頂ければと思います。お待ちしております。

【参考文献】

- [1] 吉村幸浩, 竹清貴浩: イオン液体研究最前線と社会実装, シーエムシー出版, 第9章, 88-95 (2016).
- [2] Y. Yoshimura, T. Takekiyo, H. Abe, N. Hamaya, *J. Mol. Liq.* **206**, 89-94 (2015).



図4 減圧結晶化をとらえた瞬間

Laboratory

- [3] M. Shigemi, T. Takekiyo, H. Abe, H. Hamaya, Y. Yoshimura, *J. Solution Chem.* **43**, 1614–1624 (2014).
- [4] Y. Yoshimura, H. Abe, T. Takekiyo, M. Shigemi, N. Hamaya, R. Wada, M. Kato, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 12296–12302 (2013).
- [5] H. Abe, T. Takekiyo, N. Hatano, M. Shigemi, N. Hamaya, Y. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B*, **118** 1138–1145 (2014).
- [6] T. Takekiyo, Y. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B*, **123**, 7659–7667 (2020).
- [7] Y. Yoshimura, M. Shigemi, M. Takaku, M. Yamamura, T. Takekiyo, H. Abe, N. Hamaya, D. Wakabayashi, K. Nishida, N. Funamori, T. Sato, and T. Kikegawa, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 8146 (2015).
- [8] Y. Yoshimura, T. Takekiyo, Y. Koyama, M. Takaku, M. Yamamura, N. Kikuchi, D. Wakabayashi, N. Funamori, K. Matsuishi, H. Abe, and N. Hayama, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 199 (2018).
- [9] H. Abe, T. Toikita, K. Iwata, S. Ozawa, *Spectrochim. Acta A*, **212**, 255-261 (2019).
- [10] K. Takemura, S. Minoura, O. Shimomura, Y. Fujii, J.D. Axwe, *Phys. Rev. B, Condens. Matter Mater. Phys.* **26**, 998-1004 (1982).
- [11] N. Sakai, K. Takemura, K. Tsuji, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **41**, 1811-1816 (1982).
- [12] M. Kato and Y. Taniguchi, *J. Chem. Phys.*, **94**, 4440-4445 (1991).
- [13] Y. Jeon, J. Sung, D. Kim, C. Seo, H. Cheong, Y. Ouchi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 923 (2008).
- [14] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 5192 (2001).
- [15] Z. Hu, C. J. Margulis, *Pro. Nat. Acad. Sci. USA*, **103**, 831 (2006).
- [16] Y. Yoshimura, T. Goto, H. Abe, Y. Imai, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8091 (2009).
- [17] H. Abe, T. Takekiyo, M. Shigemi, Y. Yoshimura, S. Tsuge, T. Hanasaki, K. Ohishi, S. Takata, and J. Suzuki, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 1175 (2014).
- [18] K. Saihara, Y. Yoshimura, S. Ohta, and A. Shimizu, *Sci. Rep.* **5**, 10619 (2015).
- [19] Y. Imai, H. Abe, T. Miyashita, T. Goto, H. Matsumoto, Y. Yoshimura, *Chem. Phys. Lett.*, **486**, 37-39 (2010).
- [20] H. Abe, Y. Imai, T. Takekiyo, and Y. Yoshimura, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 2834-2839 (2010).
- [21] H. Kanno, K. Shimada, K. Katoh, *Chem. Phys. Lett.*, **103**, 219-221 (1983).
- [22] Y. Yoshimura, H. Kimura, C. Okamoto, T. Miyashita, Y. Imai, H. Abe, *J. Chem. Thermodyn.*, **43**, 410-412 (2011).

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16回イオン液体討論会■

日程: 令和8(2026)年11月11日(水)～13日(金)

主催: イオン液体研究会

共催: 上智大学ソフィアシンポジウム

会場: 上智大学四谷キャンパス

東京都千代田区紀尾井町 7-1

Plenary Lecture: Prof. Douglas MacFarlane (Monash University)

Keynote Lecture: Dr. Fangfang Chen (Deakin University)、Dr. Mega Kar (Deakin University)、

Dr. Heng Zhang (Huazhong University of Science and Technology)

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: 2026年10月23日(金)

通常参加登録締切: 2026年11月6日(金)

実行委員長: 藤田 正博(上智大学)

実行委員: 上野 和英(横浜国立大学)、一川 尚広(東京農工大学)、北田 敦(東京大学)、
木村 佳文(同志社大学)

■第9回若手の会■

日時: 2026(令和8)年11月11日(水)13:30～17:00(予定)

会場: 上智大学四谷キャンパス 中央図書館 8階 L-821 東京都千代田区紀尾井町 7-1

特別講演: 西川 恵子先生(千葉大学)

「研究人生を振り返って ―イオン液体との出会いを中心に―」

実行委員長: 山本 貴之(京都大学)

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

■令和9(2027)年イオン液体研究会■ 開催予定なし

■第17回イオン液体討論会■

実行委員: 松本一彦(京都大学)、西 直哉(京都大学)

日程、会場: 未定

関連国際会議

40th International Conference on Solution Chemistry, ICSC 2027

September 5 - 10, 2027 Department of Chemistry, Sapienza University, Rome, Italy

ICSC2029 は新潟開催

<https://icsc2027.com/>



icsc2027.com

11th Congress on Ionic Liquids (COIL-11), June 28 - July 2, 2027, Kanazawa Bunka Hall, Kanazawa, Japan

Editorial Note

■編集後記

サーキュラー27号では、京都大学の西直哉先生に、Topicsとして、イオン液体／油界面を電気化学反応場として利用した卑金属析出に関する研究をご紹介いただきました。2026年度イオン液体研究会の開催報告について、同志社大学の遠藤太佳嗣先生にご執筆いただきました。また、電気化学会第93回大会において優秀学生講演賞を受賞された蒲池梨央さん、野田悠成さんに、受賞報告と今後の研究への抱負をお寄せいただきました。留学体験記では、物質・材料研究機構の万代俊彦さんに、ドイツでの研究生活について振り返っていただきました。研究室紹介では、防衛大学校の阿部洋先生、吉村幸浩先生、竹清貴浩先生、山田篤志先生に、それぞれの研究グループにおける特色ある研究活動をご紹介いただきました。ご多忙の中、ご執筆いただいた皆様に心より御礼申し上げます。

私事ではありますが、本号をもってサーキュラー編集委員を退任することとなりました。この機会に、長くご縁をいただいた方々に、改めて感謝を申し上げたいと思います。前号まで編集委員を務められた西直哉先生には、編集作業を通して多くのことを教えていただきました。丁寧かつ迅速に原稿を確認される姿勢はもちろん、研究にとどまらず、折に触れて親身に相談に乗っていただいたことに、深く感謝しています。その西先生に、私が担当する最後の号でTopicsをご執筆いただけたことを、大変うれしく思っています。また、万代俊彦さんには、決して順風満帆ではなかったドイツでの研究生活について、無理を承知で執筆をお願いしました。「40代の燻り」という言葉には、同じ40代を歩む者として、心に響きました。華々しい成果だけではなく、思いどおりに進まない状況に向き合った経験を共有いただいたことは、海外での研究を考える学生や若手研究者にとって、貴重な道標になるものと思います。率直な体験を言葉にしてくれたことに、友人として、また編集委員として、心から感謝しています。

編集委員を務めた期間を振り返ると、多くの先生方、学生の皆様とのご縁に恵まれました。これまでサーキュラーにご寄稿いただいた皆様、編集作業をご一緒した先生方、そして毎号丁寧に誌面をまとめてくださった事務局の三谷さんに、改めて深く感謝申し上げます。次号からは新潟大学の韓智海先生に編集委員を引き継いでいただきます。今後もサーキュラーが、イオン液体研究の魅力と研究者の皆様の思いを伝える場として、さらに発展していくことを願っております。(産業技術総合研究所 河野)

■編集委員

河野 雄樹 (産業技術総合研究所化学プロセス研究部門・研究グループ長)

鈴木 栞 (北海道大学大学院農学研究院・助教)

芹澤 信幸 (慶應義塾大学理工学部応用化学科・准教授)

■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。

サーキュラー27号 イオン液体研究会 2026年9月30日発行