



イオン液体研究会 サーキュラー No.4

CONTENTS

P1 TOPICS

イオン液体と量子ビームによるナノプロセッシング
大阪大学大学院工学研究科 桑畑 進・津田 哲哉・上松 太郎

P12 会議参加報告

ISPE-14 (International Symposium on Polymer Electrolytes)
上智大学理工学研究科理工学専攻 博士後期課程2年 山口 征太郎
高分子討論会参加報告
東京大学工学系研究科マテリアル工学専攻 上木 岳士

P16 留学体験記

コロラド大学ボルダー校、アメリカ合衆国
コロラド大学／東京農工大学 河野 雄樹

P20 研究室紹介

京都大学萩原研究室

P23 事務局からの連絡

イオン液体研究会主催会議案内
・ 2015 年イオン液体研究会 (COIL6 プレシンポジウム)
・ 第 6 回イオン液体討論会
イオン液体関連会議案内

イオン液体と量子ビームによるナノプロセッシング

大阪大学大学院工学研究科 桑畑 進・津田 哲哉・上松 太郎

1. はじめに

量子ビームは、 γ 線や X 線などの電磁波と電子線やイオンビームなどの粒子線に分類される¹。量子ビームは高いエネルギーを有しているので、物質に照射することで物質内にラジカルや溶媒和電子等の活性種を生じさせ、化学反応が誘起される。このことは、医療分野では放射線治療に利用され、化学分野では液体中に活性種を生じさせ、その挙動を光の吸収や発光などで化学反応や電子移動を追跡するパルスラジオリシス（パルス放射線分解）法として利用されている。量子ビームのうち、荷電粒子であるイオンビームや電子ビームは、高真空中で磁場や電場を用いてエネルギーと軌道を制御し、集束させて任意の場所に照射することが可能である。この原理を基に収束イオンビーム（Focused Ion Beam: FIB）や電子ビーム（Electron Beam: EB）などの装置が開発され、微細加工を必要とする幅広い分野で利用されている。真空中で量子ビーム照射によって反応を行わせるため、主として反応しやすい部位を有する固体である高分子材料が用いられ、プロトン発生剤等を組み込むことによって高効率で反応を進行させる工夫が行われている。

水や有機溶媒を用いたパルスラジオリシス法による反応は古くから研究されてきたが、イオン液体も放射線科学の対象試料として注目されるようになった。イオン液体が持つ独特のイオン性雰囲気における反応初期過程の研究は非常に興味深く、一般的な有機溶媒と比較して溶媒和が遅いこと、それに起因する溶媒和電子の反応性の高さや、ある種のイオン液体が放射線に対する高い耐性を持つなどの特異的な性質が米国を中心としたパルスラジオリシス研究によって明らかにされている²⁻⁵。その詳細については、この分野の第一人者である Dr. James F. Wishart（Brookhaven National Laboratory）や高橋憲司教授（金沢大学）による総説で紹介されているので⁶⁻⁸、ここでは割愛したい。

既知のように、イオン液体は蒸気圧が非常に低く、常温においては真空下でも蒸発しない。この事実は真空下での溶液化学の研究を可能とし、Nottingham 大学の Licence 教授のグループは X-ray Photoelectron Spectroscopy によりイオン液体中の化学反応を in situ に計測できることを示した^{9,10}。同時期に、当研究室において走査型電子顕微鏡によって帯電することなくイオン液体を観察できることを見出した¹¹。すなわち、イオン液体への量子ビーム照射を大気圧下と真空下のどちらでも行える状況が揃ったのである。上記のように、量子ビームを計測手段として用いることに加え、量子ビーム照射で誘起される化学反応を積極的に利用して微細加工が行えるのであれば、イオン液体への量子ビーム照射についても計測に留まらず、イオン液体中での反応誘起を積極的に用いることは研究の当然の流れであると言える。本稿では、そのような考えの基、量子ビーム照射をイオン液体へ照

射することによって反応を誘起させ、ナノ材料を創製するプロセッシングについての最近の研究動向を、本研究室の成果を中心に紹介する。

1. ナノ粒子合成プロセス

量子ビームの発生には比較的高価な装置が必要であるため、それを用いる研究はハードルが高いものと認識されている。しかし、量子ビーム発生装置を導入した工場が多くなり、装置が日本各地に存在するようになったので、昨今は比較的身近に利用できる技術であると言える。加速器電子線や γ 線など量子ビームを大気圧下で水溶液に照射してナノ粒子を調製する試みは1960年代に始まり¹²、現在も研究が進められている^{13,14}。金属イオンおよび安定化剤を溶解した水溶液系に量子ビームを照射すると水和電子や水素ラジカルが発生し、イオン種の還元反応を誘起することでナノ粒子が生成する^{13,14}。

これらの研究に倣って、イオン液体への量子ビーム照射によるナノ粒子合成を試みた。量子ビームとして加速電子線（加速エネルギー: 4.8 MeV、ビーム電流: 10 mA）を用いた。反応媒体には複素芳香族構造（1-butyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide ([BuMeIm][Tf₂N]))、飽和複素環構造（N-methyl-N-propylpiperidinium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide [MePrPip][Tf₂N]))、直鎖飽和アルキル構造（tributylmethylammonium bis((trifluoromethyl)sulfonyl)amide ([Bu₃MeN][Tf₂N]))を有する3つのILに5 mmol L⁻¹ NaAuCl₄·2H₂Oを添加したものを使用した。ガンマ線を照射した後のUV-vis スペクトル測定では、[BuMeIm][Tf₂N]でのみAuナノ粒子の表面プラズモン共鳴現象による明瞭な光の吸収が観察された（Fig. 1）¹⁵。照射線量が高い方がスペクトル強度は大きくなり、ピーク位置は僅かにレッドシフトした。透過型電子顕微鏡（TEM）

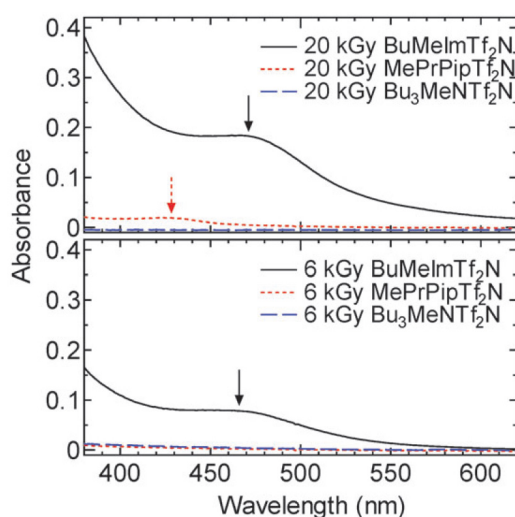


Fig. 1 5 mM NaAuCl₄を溶解したイオン液体に20または6 kGyの電子線を照射した後のUV-Vis スペクトル。

による粒子観察（Fig. 2）で粒径を調べたところ、照射線量が6 kGyの場合に7.6 nm（標準偏差（SD）: 1.5）、20 kGyの場合に26.4 nm（SD: 3.7）であった。飽和複素環構造を有する[MePrPip][Tf₂N]でも照射線量が20 kGyの場合に

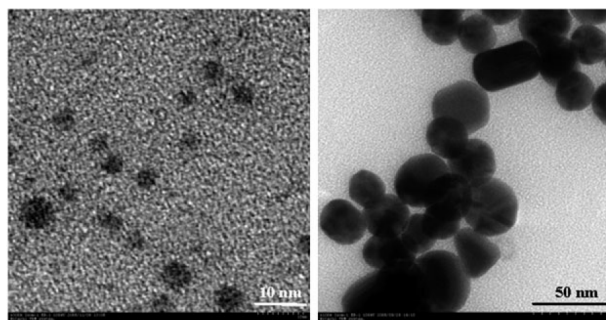


Fig. 2 5 mM NaAuCl₄を溶解したBuMeImTf₂Nに6（右）または20（左）kGyの電子線を照射した後のTEMイメージ。

においてのみ、ナノ粒子の生成（平均粒径: 4.5 nm (SD: 0.8)）を確認することができた。量子ビームに対する IL の安定性はカチオンの構造によって大きく変化することが既に知られている。一般に複素芳香族構造を持つイミダゾリウム系 IL は量子ビームに対する耐性が低く、ラジカル種や溶媒和電子が生成しやすい IL であると言える。しかし、直鎖飽和アルキル構造を有するアンモニウム系 IL は量子ビーム耐性が高いため、ナノ粒子の生成は困難であった。そして、[MePrPip][Tf₂N]のカチオンは、構造的に[BuMeIm][Tf₂N]と[Bu₃MeN][Tf₂N]の間に位置しており、それを用いた場合、より激しい照射条件でのみ粒子が生成されたことから、量子ビーム照射の耐性はこれら2つの中間に位置することが強く示唆された。最近ではイミダゾリウムカチオンの側鎖長やアニオン種の違いによって、得られる Au ナノ粒子の形状や粒径が大きく変化することを見出すとともに^{16,17}、他の液相合成方法では困難な金属ナノ粒子、例えば、Al、Mg などの合成が本手法によって可能となることを実験的に証明した¹⁸。

同イオン液体へ、ガンマ線（使用線源: ⁶⁰Co）を照射した実験も行っており、[BuMeIm][Tf₂N]を用いた実験のみ Au ナノ粒子の生成が認められた。TEM 観察により粒径を同定したところ、照射線量が 6 kGy の場合に 2.9 nm（標準偏差 (SD) : 0.3）、20 kGy の場合に 10.7 nm (SD: 1.7) となり、電子線照射より反応速度が遅いことを示唆する結果となった。

2. ナノ粒子生成プロセスの in situ 電子顕微鏡観察

超難揮発性イオン液体は電子顕微鏡の高真空鏡体内に入れる事が可能であり、走査型電子顕微鏡 (SEM) で液体は帯電することなく観察できる。これを利用して、イオン液体を帯電防止剤として利用した各種絶縁試料の SEM 観察¹⁹⁻²²や、電気化学反応のリアルタイムな SEM 観察^{23,24}ならびに EDX 分析²⁵を本研究室で行なってきた。金属のイオン種を溶解したイオン液体に電子線を照射することで金属ナノ粒子が生成するという事実は、電子顕微鏡内でも同じ反応が行えることを意味しており、その生成プロセスを電子顕微鏡でリアルタイムに観察する可能性を秘めている。この可能性は、まず SEM 観察で確認できた。NaAuCl₄ を溶解した[BuMeIm][Tf₂N]を SEM 観察したところ、Fig. 3 に示すように時間とともに液体表面に白い筋や斑点が現れた。それらの拡大観察と EDX 分析により、電子線照射によって 50 nm~1 μm の大きさの Au 粒子が生成していることが明らかとなった^{26,27}。そこで、Au 粒子生成の初期段階、すなわち

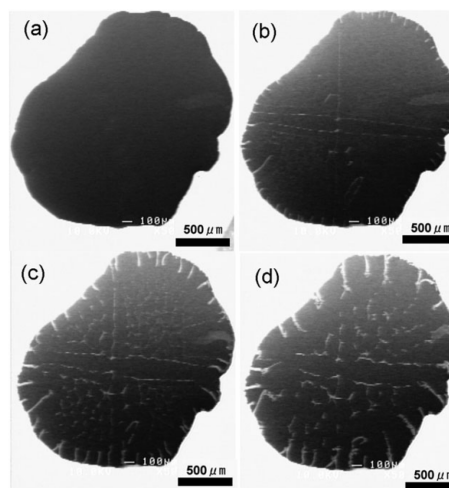


Fig. 3 0.1 M NaAuCl₄ を溶解した BuMeImTf₂N の SEM 観察による画像変化: (a) 0, (b) 90, (c) 180, (d) 300 秒後。

ナノ粒子生成を観察したいというモチベーションが大きくなった。

透過型電子顕微鏡(TEM)を利用したナノ材料の生成過程の観察は、ナノ材料研究において極めて高い関心を集めているが、高真空チャンバー内で液中の反応を観察する困難さを伴う。ここ数年の微細加工技術の進歩もあり、窒化ケイ素薄膜を窓材料として溶液を封止したセルによるナノ粒子生成反応や電極反応の研究が報告され始めた²⁸⁻³¹。しかし、厚い窓材料は電子線の散乱を引き起こし、TEM本来の原子分解能が得られないケースがほとんどである。イオン液体へ電子ビーム照射することによってナノ粒子を調製できるという事実は、電子顕微鏡内でも同じ反応を行えることを意味しており、その生成プロセスを電子顕微鏡でリアルタイムに観察する可能性を意味している。

観察に用いたのは市販のカーボン膜付金グリッドメッシュである。金酸塩を含むイオン液体をエタノールに100倍程度で希釈して滴下し、乾燥させた。カーボン膜の上に大小さまざまなイオン液体の液滴が観察されるので、適当なサイズ(適切な膜厚)のものを選択し、ビームを絞って観察を開始した。時間とともに膜のコントラストが高くなり、暗い部分から金の結晶核と見られる小さい黒点が次々と発生していく様子が観察された(Fig. 4)。暗い部分は金原子の濃度が高いと考えられるので、核発生の直前に金原子の集中が起こっていたことになる。古典的な核発生過程に相当する現象であるが、百聞は一見に如かずの言葉通り、観察できることの強みを感じる結果となった。その後、結晶核は金原子の供給によるゆっくりとした成長と、近接する粒子同士の融合を繰り返しながら、数ナノメートルのサイズへと成長していった³²。

イオン液体を媒体とした本手法で得られたもう一つの興味深い結果として、ナノ粒子の融合過程を、高分解能TEMで動画として記録できたことが挙げられる。化学合成されたナノ粒子には双晶が一定の割合で見られることから、粒子成長過程において融合が重要

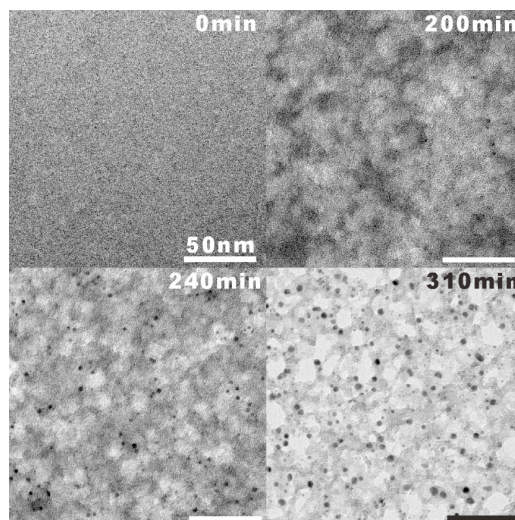


Fig. 4 100 mM NaAuCl₄を溶解したイオン液体薄膜(約80 nm厚み)の100 kV TEMイメージの経時変化。

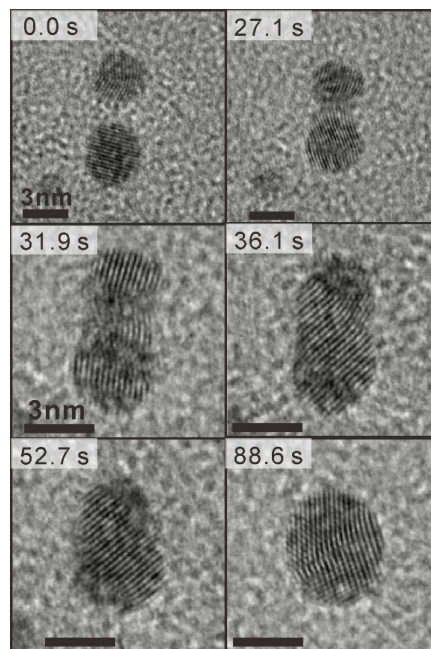


Fig. 5 100 mM NaAuCl₄を溶解したイオン液体薄膜(約80 nm厚み)のHR-TEMイメージ(300 kV)の経時変化。

な役割を担っていることは広く知られる事実である。ところが、何をきっかけに融合が起こり、融合後にどのように構造緩和してくのかなど、細部については全く明らかにされていなかった。Alivisatos らによって 2012 年に報告された³³、グラフェンシートを窓材料として用いた in-situ 観察は分解能を大きく向上させたが、我々の手法は、少なくともこれと同等以上に明瞭な動画を、安定して複数回得ることに成功している。その結果、融合直前に結晶が決まった方位を向くまで待機する様子や、融合後に粒子内部の結晶が組み変わっていく様子など、原子・分子の動きの本質に迫る数多くの情報を得た (Fig. 5)。ACS のウェブサイト上³²の Supporting info として合計 7 本の動画が自由に閲覧できるので、興味のある方は是非ご覧いただきたい。

3. 三次元構造体作製プロセス

MEMS (Micro Electro Mechanical System) は、既に様々な分野で使用されている極めて有用な技術であり、基幹技術の 1 つとして更なる発展が期待されている。次世代 MEMS 技術においては、その高精細化による NEMS (Nano Electro Mechanical System) 作製法の確立が必要不可欠である。これを実現するには既存のエッチング技術やリソグラフィ技術の単なる改良だけでは無く、全くアプローチの異なる新たな手法もその選択肢となるだろう。我々は量子ビームの照射位置をマイクロ・ナノスケールでコントロールし、イオン液体中の任意の場所に反応活性種を生成することができれば、新たな NEMS 作製法につながる技術の確立が可能になると考え研究を開始した。[1-allyl-3-ethylimidazolium][Tf₂N] ([AllyEtIm][Tf₂N]) を塗布した Si 基板を集束イオンビーム (FIB) 描画装置に入れて、"Osaka" という文字をその基板上に繰り返しガリウムイオン (Ga⁺) ビームで描画するようにプログラミングをして得られた結果が Fig. 6a に示されている。描画後の Si 基板を SEM によって観察

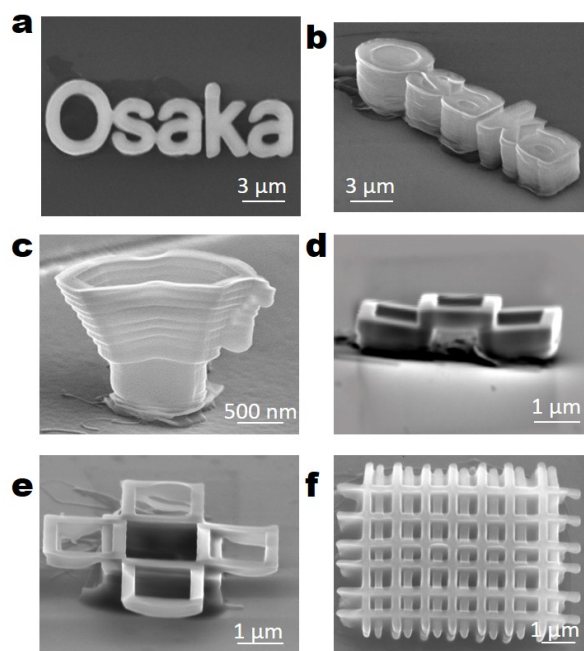


Fig. 6 Si ウェハ上の [AllyEtIm][Tf₂N] 薄膜 (約 1 μm の厚み) に FIB をラスタースキャンすることで作製した 3D 構造体。

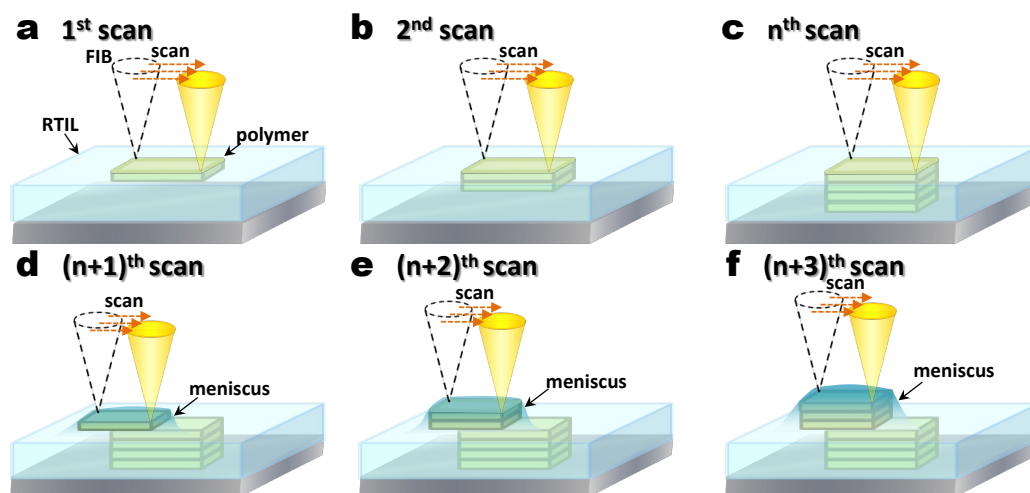


Fig. 7 FIB 照射による [AllyEtIm][Tf₂N] の重合で形成される 3D 構造体の形成メカニズム。

したところ、Osaka という文字がくっきりと描かれているだけでなく、斜めから観察すると数多くの薄膜が積層して三次元構造体を形成していることがわかった (Fig. 6b)³⁴。析出物の顕微 IR 測定の結果から、[AllyEtIm][Tf₂N] のアリル基がラジカル重合することで構造体が出来ることが分かり、構造体の厚みは照射スキャンを繰り返すにつれ増加することが分かった。一般的にアリル基のラジカル重合反応は、アリルラジカル共鳴が存在することからオリゴマー（分子量の低い重合体）になるがポリマーにはなり難いことが知られている。よって、Ga⁺ビームの連続照射により生成したオリゴマーが架橋する反応が、構造体形成の重要な反応過程の 1 つとなっている可能性が高い。Fig. 6 に本手法で得られた様々な三次元構造体の例を示している。このような構造体を既存技術で作製することは難しく、FIB のラスタースキャンで容易に作製できる本手法は、新たな NEMS 技術として十分に期待できるものであると考えている。

形成メカニズムについても種々の構造体を作製することで検討し、全ての構造体形成が説明できるメカニズムとして、Fig. 7 に示すものを提案した。すなわち、真空 | イオン液体界面において、二次元構造体の形成が繰り返されることで下方向へ構造体が成長し、それが基板に到達すると同時に、今度は上方向に構造体が成長するというモデルである³⁴。

電子ビーム (EB) 描画装置によっても同様のプロセスによる構造体の設計・作製は可能であった。EB 描画装置は FIB 描画装置より解像度が高く、MEMS の主力装置となることが期待されている。[AllyEtIm][Tf₂N] に EB を照射したところ、FIB 同様に重合反応が進行し、Fig. 8 に示すような高解像度



Fig. 8 Si ウェハ上の [AllyEtIm][Tf₂N] に EB をラスタースキャンすることで作製した高分子パターン。

の高分子パターンを形成することができた³⁵。さらに、イオン液体、[*N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium] [Tf₂N] に Ag⁺ を溶存させ、それへ EB を照射することで Ag 金属を Si ウェハ上に析出させる技術も開発した。Fig. 9 に示すように、良好な解像度を有する Ag 金属が析出し、その純度は 80% 以上であった。気相原料への量子ビーム照射によっても金属パターンの析出は可能であるが、その場合の純度は 20% 程度であり、本法は有用な方法であることが分かった³⁶。

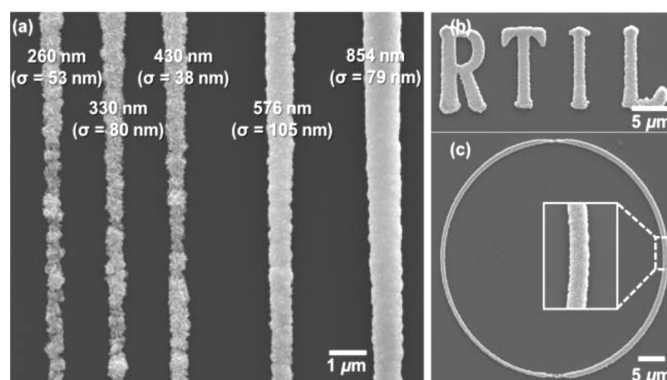


Fig. 9 Ag⁺イオンを溶解したイオン液体への EB 照射による Ag 金属パターンの形成。

4. 機能エコマテリアル創製プロセス

木材は非常に重要な構造材として太古の昔から利用されてきた。特に、我が国には世界最古の木造建造物である法隆寺を代表とする数多くの歴史的木造建造物が現存することもあり、我々にとって、木材はとても馴染み深い材料と言える。また、二酸化炭素の固定に貢献するだけでなく、自然に得られる究極のエコマテリアルであるため、木材を構造材として有効に利用するための方法が数多く提案されている。しかし、木材は生物材料であることもあり、腐朽は避けられず、長期の使用には適さないと言われてきた。それを克服するため、木材に薬液を注入するなどの工夫が行われているが、まだ改善すべき点は多い。そこで、イオン液体をスギ材に注入するための方法を検討するとともに、薬液として利用したイオン液体の溶脱を防止する方法に関する研究を行った。抗菌作用を有し、 γ 線処理により高分子化させることが可能な 1-butyl-3-vinylimidazolium iodide ([C₄VyIm]I) をスギ (*Cryptomeria japonica* D. Don) 辺材および心材に注入するには、幾つかの方法が考えられるが最も効果的であったのは、木材をイオン液体に浸漬させて減圧する方法（減圧注入）であった。[C₄VyIm]I を注入した木材

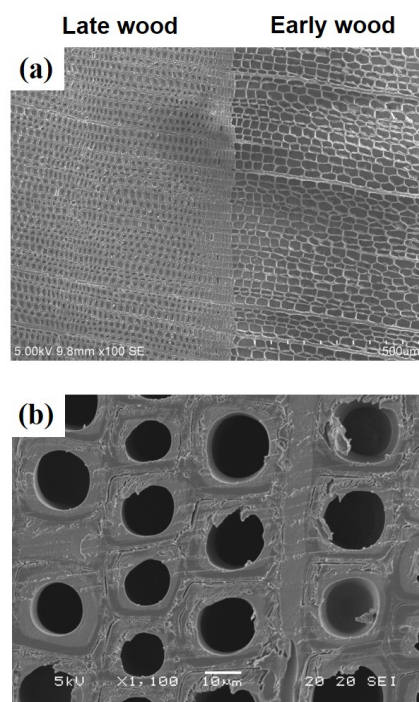


Figure 10 SEM images of wood (*Cryptomeria japonica*) pretreated (a) with [EtMelm][BF₄] and (b) with [BuVyIm]I after the γ -ray irradiation. Fig. 6b is a segment of early wood. The γ -ray irradiation was 100 kGy.

を γ 線処理によって重合することで溶脱を防止できるのではと考え、試験片を用いて試したところ、木材の内部で[C₄VyIm]I はポリマー化することが明らかとなった (Fig. 10)³⁷。このようにして得られた試料について、JIS K 1571-2010 を参考に耐候操作およびオウズラタケを用いた腐朽試験を行った結果、 γ 線照射量が低いと重合が十分ではなく溶脱するが、 γ 線照射を重合反応が十分に進行するだけ行くと、溶脱は大きく抑制された。腐朽試験の結果はこれを反映したものとなり、 γ 線の照射量が高いものほど、防腐効果は向上することが明らかとなった。

5. おわりに

イオン液体と量子ビームとの接点は、パルスラジオリシス測定以外の領域で接点が無かった。しかし、大気中のみならず、減圧下、真空下でも扱い可能なイオン液体は、これまで開発されて来た色々な量子ビーム装置の対象試料として考えることができる。特に減圧や真空下での実験の場合、これまでは蒸発という欠点から液体試料は視野から外れ、量子ビームで反応する固体試料の探索と、反応促進のための技術開発に多大なる労力を払ってきた。イオン液体が量子ビーム照射で反応を起こす材料、あるいは反応を起こさせる媒体として使えることが分かりつつある今、さらなる奇抜なアイデアで、イオン液体が活躍する場が広がることを願いつつ、本稿を終了する。

参考文献

- [1] 放射線化学のすすめ; 学会出版センター, 2006.
- [2] Grodkowski, J.; Neta, P. Reaction kinetics in the ionic liquid methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Pulse radiolysis study of $\cdot\text{CF}_3$ radical reactions. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5468-5473.
- [3] Marcinek, A.; Zielonka, J.; Gębicki, J.; Gordon, C. M.; Dunkin, I. R. Ionic liquids: Novel media for characterization of radical ions. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 9305-9309.
- [4] Shkrob, I. A.; Chemerisov, S. D.; Wishart, J. F. The initial stages of radiation damage in ionic liquids and ionic liquid-based extraction systems. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 11786-11793.
- [5] Takahashi, K.; Sato, T.; Katsumura, Y.; Yang, J.; Kondoh, T.; Yoshida, Y.; Katoh, R. Reactions of solvated electrons with imidazolium cations in ionic liquids. *Radiat. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 1239-1243.
- [6] 高橋憲司. イオン液体の放射線分解反応. *放射線化学* **2011**, *91*, 9-14.
- [7] Mincher, B. J.; Wishart, J. F. The Radiation Chemistry of Ionic Liquids: A Review. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2014**, *32*, 563-583.
- [8] Wishart, J. F. Ionic liquids and ionizing radiation: Reactivity of highly energetic

- species. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3225-3231.
- [9] Smith, E. F.; Villar-Garcia, I. J.; Briggs, D.; Licence, P. Ionic liquids in vacuo; solution-phase X-ray photoelectron spectroscopy. *Chem. Commun.* **2005**, 5633-5635.
- [10] Lovelock, K. R. J.; Villar-Garcia, I. J.; Maier, F.; Steinrück, H. P.; Licence, P. Photoelectron spectroscopy of ionic liquid-based interfaces. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 5158-5190.
- [11] Kuwabata, S.; Kongkanand, A.; Oyamatsu, D.; Torimoto, T. Observation of ionic liquid by scanning electron microscope. *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 600-601.
- [12] Fujita, H.; Izawa, M.; Yamazaki, H. γ -Ray-induced formation of gold sol from chloroauric acid solution. *Nature* **1962**, *196*, 666-667.
- [13] Belloni, J. Nucleation, growth and properties of nanoclusters studied by radiation chemistry: Application to catalysis. *Catal. Today* **2006**, *113*, 141-156.
- [14] Seino, S.; Kinoshita, T.; Otome, Y.; Maki, T.; Nakagawa, T.; Okitsu, K.; Mizukoshi, Y.; Nakayama, T.; Sekino, T.; Niihara, K.; Yamamoto, T. A. γ -ray synthesis of composite nanoparticles of noble metals and magnetic iron oxides. *Scripta Mater.* **2004**, *51*, 467-472.
- [15] Tsuda, T.; Seino, S.; Kuwabata, S. Gold nanoparticles prepared with a room-temperature ionic liquid-radiation irradiation method. *Chem. Commun.* **2009**, 6792-6794.
- [16] Yoshii, K.; Tsuda, T.; Arimura, T.; Imanishi, A.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. Platinum nanoparticle immobilization onto carbon nanotubes using Pt-sputtered room-temperature ionic liquid. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 8262-8264.
- [17] Tsuda, T.; Kondo, K.; Baba, M.; Suwa, S.; Ikeda, Y.; Sakamoto, T.; Seino, S.; Yoshida, H.; Ozaki, M.; Imanishi, A.; Kuwabata, S. Physicochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride-urea melts. *Electrochim. Acta* **2013**, *100*, 285-292.
- [18] Tsuda, T.; Sakamoto, T.; Nishimura, Y.; Seino, S.; Imanishi, A.; Kuwabata, S. Various metal nanoparticles produced by accelerated electron beam irradiation of room-temperature ionic liquid. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1925-1927.
- [19] Tsuda, T.; Nemoto, N.; Kawakami, K.; Mochizuki, E.; Kishida, S.; Tajiri, T.; Kushibiki, T.; Kuwabata, S. SEM observation of wet biological specimens pretreated with room-temperature ionic liquid. *ChemBioChem* **2011**, *12*, 2547-2550.
- [20] Arimoto, S.; Sugimura, M.; Kageyama, H.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. Development of new techniques for scanning electron microscope observation using ionic liquid. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 6228-6234.
- [21] Tsuda, T.; Mochizuki, E.; Kishida, S.; Iwasaki, K.; Tsunashima, K.; Kuwabata, S. SEM

- observation of hydrous superabsorbent polymer pretreated with room-temperature ionic liquids. *PLoS ONE* **2014**, *9*, e91193.
- [22] Tsuda, T.; Mochizuki, E.; Kishida, S.; Sakagami, H.; Tachibana, S.; Ebisawa, M.; Nemoto, N.; Nishimura, Y.; Kuwabata, S. Observation of electrochemical reaction and biological specimen by novel analytical technique combined with room-temperature ionic liquid and scanning electron microscope. *Electrochemistry* **2012**, *80*, 308-311.
- [23] Arimoto, S.; Kageyama, H.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. Development of in situ scanning electron microscope system for real time observation of metal deposition from ionic liquid. *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*, 1901-1904.
- [24] Arimoto, S.; Oyamatsu, D.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. Development of in situ electrochemical scanning electron microscopy with ionic liquids as electrolytes. *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 763-767.
- [25] Uematsu, T.; Han, J. T.; Tsuda, T.; Kuwabata, S. Metal-ion diffusion in ionic liquid studied by electrochemical scanning electron microscopy with X-ray fluorescence spectrometry. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20902-20907.
- [26] Imanishi, A.; Tamura, M.; Kuwabata, S. Formation of Au nanoparticles in an ionic liquid by electron beam irradiation. *Chem. Commun.* **2009**, 1775-1777.
- [27] Imanishi, A.; Gonsui, S.; Tsuda, T.; Kuwabata, S.; Fukui, K. I. Size and shape of Au nanoparticles formed in ionic liquids by electron beam irradiation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 14823-14830.
- [28] Williamson, M. J.; Tromp, R. M.; Vereecken, P. M.; Hull, R.; Ross, F. M. Dynamic microscopy of nanoscale cluster growth at the solid-liquid interface. *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 532-536.
- [29] Zheng, H.; Claridge, S. A.; Minor, A. M.; Alivisatos, A. P.; Dahmen, U. Nanocrystal diffusion in a liquid thin film observed by in situ transmission electron microscopy. *Nano Lett.* **2009**, *9*, 2460-2465.
- [30] Zheng, H.; Smith, R. K.; Jun, Y. W.; Kisielowski, C.; Dahmen, U.; Paul Alivisatos, A. Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories. *Science* **2009**, *324*, 1309-1312.
- [31] Li, D.; Nielsen, M. H.; Lee, J. R. I.; Frandsen, C.; Banfield, J. F.; De Yoreo, J. J. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science* **2012**, *336*, 1014-1018.
- [32] Uematsu, T.; Baba, M.; Oshima, Y.; Tsuda, T.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. Atomic resolution imaging of gold nanoparticle generation and growth in ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13789-13797.

- [33] Yuk, J. M.; Park, J.; Ercius, P.; Kim, K.; Hellebusch, D. J.; Crommie, M. F.; Lee, J. Y.; Zettl, A.; Alivisatos, A. P. High-resolution EM of colloidal nanocrystal growth using graphene liquid cells. *Science* **2012**, *336*, 61-64.
- [34] Kuwabata, S.; Minamimoto, H.; Inoue, K.; Imanishi, A.; Hosoya, K.; Uyama, H.; Torimoto, T.; Tsuda, T.; Seki, S. Three-dimensional micro/nano-scale structure fabricated by combination of non-volatile polymerizable RTIL and FIB irradiation. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 3722.
- [35] Minamimoto, H.; Irie, H.; Uematsu, T.; Tsuda, T.; Imanishi, A.; Seki, S.; Kuwabata, S. Polymerization of room-temperature ionic liquid monomers by electron beam irradiation with the aim of fabricating three-dimensional micropolymer/nanopolymer structures. *Langmuir* **2014**, *Article ASAP*.
- [36] Minamimoto, H.; Irie, H.; Uematsu, T.; Tsuda, T.; Imanishi, A.; Seki, S.; Kuwabata, S. Fine patterning of silver metal by electron beam irradiation onto room-temperature ionic liquid. *Chem. Lett.* **2015**, *Advance Publication*.
- [37] 津田哲哉; 清野智史; 桑畑 進; 阪上宏樹. 特許出願済, **2013**.

ISPE-14 (International Symposium on Polymer Electrolytes) 参加報告

上智大学理工学研究科理工学専攻
博士後期課程 2 年 山口 征太郎

2014 年 8 月 24 日～8 月 29 日の期間で、オーストラリアのジーロングで開催された International Symposium on Polymer Electrolytes (ISPE-2014) に参加してきました。ジーロングは、メルボルンの南西に位置したビクトリア州で第 2 の規模を持つ都市です。近隣には、数多くのワイナリーがあり、オーストラリアのワインを十分に堪能できます。また、CM で使用されることの多いグレートオーシャンロードなどもあり、美しい眺望には事欠きません。開催会場である Pier Geelong は、ポートフィリップ湾に突き出た栈橋の先にあり、会場からの眺めは絶景でした。

さて、ISPE は 2 年に 1 度開催される高分子電解質の国際学会で、今回で 14 回目を迎えます。本学会の規模はそれほど大きくありませんが、電解質の研究領域において著名な先生方が数多く参加されており、最先端の研究成果が聴講できる重要な位置づけの学会であることを強く感じました。

発表内容としては、リチウムイオン電池、燃料電池、太陽電池などの電解質をターゲットとしており、高分子電解質の構造設計から物理的な解析まで幅広い分野を網羅していました。本学会は高分子電解質を中心とした学会ですが、イオン液体やプラスチッククリスタルの発表も多く見られました。新規な化合物の合成に関する発表は比較的少なく、化合物の設計には一段落している印象を受けました。一方、高分子材料へのイオン液体や無機フィラーの添加に関する検討など、材料の複合化が勢力的に進められている印象を受けました。特に、高分子電解質へのイオン液体の添加は高分子電解質の性能を向上させる常套手段となりつつあります。さらに、イオン液体の代わりにプラスチッククリスタルを添加する検討もありました。これらは、高分子電解質も飛躍的な進歩を遂げましたが、実用性能に到達するためには単独の材料だけでは難しいことを示しており、高分子電解質においてイオン液体やプラスチッククリスタルに込められた期待が一層高まっていることを示しているものと考えています。我々の研究グループも電解質の性能向上を目的とし、カチオンとアニオンを共有結合でつないだ双性イオンを添加剤として用いた検討を報告しました。未解明な部分も多く課題は山積みですが、電解質の性能をさらに向上させることができるものと期待しています。

学会後半には、「Galileo Galilei Award for Energy Conversion by Ion Conduction」の授賞式がありました。本賞はイオン伝導材料における理解や改善に不可欠な輝かしい実績を讃え、さらには本領域における世界的な切磋琢磨と永続的な未来を切り開くことを期待され、第 12 回の ISPE

Report

より設立されました。第 14 回を迎える本学会では、横浜国立大学の渡邊正義教授が日本人として初めて受賞されました。

本学会を通して学んだことを生かし、今後の研究に弾みをつけていきたいと考えています。



学会会場 (Pier Geelong)



受賞された渡邊先生を囲んでのチーム JAPAN 集合写真

高分子討論会参加報告

東京大学大学院工学系研究科マテリアル工学専攻
上木 岳士

2014年9月24日～26日、長崎大学文教キャンパスにて第63回高分子討論会が開催されました。この討論会は高分子学会の中でも特に重要な年間四大行事の一つに数えられており、高分子科学に携わる研究技術者にとって充実した討論、コミュニケーションを交わす場が提供されます。特徴的なのは他の行事と比較して口頭発表件数の占める割合が多く、かつ質疑応答の時間が長めに設定されていることです。筆者にとっても大学院生時代から馴染みの深い学会ですが、お客様に安心感と高揚感を与えられるような（納得してもらい、質問が出るような）発表の難しさを毎回痛感させられます。高分子討論会では毎年募集している一般テーマとは別に分野横断的に別の角度から討論したい、ホットなトピックスが特定テーマとして選ばれます。今回の高分子討論会では「イオン液体と高分子のコラボレーション」（セッションオーガナイザー：渡邊正義先生（横国大））がその一つに選定され、趣旨に沿った研究が集中的に討論されました。ちなみに前年度の高分子討論会では「イオン液体と高分子」（セッションオーガナイザー：大野弘幸先生（農工大））という特定テーマセッションが催されており、高分子科学分野全般におけるイオン液体研究の注目度の高さや学術的重要性を再認識させられることになりました。

今年の特定テーマセッションは東京大学の岩佐義宏先生による『イオン液体が開く創発イオントロンクス』という演題の特別講演で幕を開けました。岩佐先生のご講演は固体物理と電気化学の異分野にまたがる、文字通り“界面”の話を皮切りにヘンドリックシェーンにまつわる有名な論文捏造事件の物語を交えて進んでいきました。ドイツ出身の元物理学者であるヘンドリックシェーンは米国の名門、ベル研究所に在籍していたわずか2年半の間に *Nature* に7報、*Science* に9報（！）もの論文を発表しました。フラーレンを使った高温超伝導や有機電界トランジスタにおける成果は半導体中心のエレクトロニクスのコストを劇的に下げると予想され、彼は超伝導の分野でもっともノーベル賞に近い男、若きカリスマと評されました。彼のセンセーショナルな「発見」は世界中を驚かせ、科学者たちは先を競って追試を行いました但那の結果は誰にも再現できませんでした。世界中で彼に対する違和感が募り始めた頃、彼のある論文の図が、全く異なる別の図のノイズ部分まで完全に一致する点が指摘され、これを発端に不正行為が芋づる式で発覚しました。当然論文もリトラクトされ、その後に彼はベル研を解雇されました。出身大学からは学位も剥奪されました。（彼は最後まで捏造を認めませんでした。）一方、捏造が発覚するまでの間、世界中の研究者が高価な実験装置を購入し、それ以上に多くの学生が2～3年棒に振りました。負の意味合いにおいて、この論文捏造事件の波及効果に並ぶものはなく、今でも寓話めいた形で語り継がれています。

筆者はこの日の岩佐先生のご講演でヘンドリックシェーンの「発見」は、実は物理的なロジックにおいてそれほど間違っていなかったことを知りました。そして、だからこそ世界中の研究のプロフェッショナルが騙されてしまったことも。さらに驚くべきはシェーンの「発見」のうち多くが最近になって異なる物質系や別の方法論をもって実現していることでした。岩佐先生らの象

Report

徹的な発見の一つは、ゲート電圧によって電流を制御する電界効果トランジスタにおいて、イオン液体をゲート膜とすると半導体 | イオン液体界面に蓄積される電荷量が大きくなり金属化し、やがて超伝導体に転移するという新現象です。ご講演の中で先生は「捏造事件は必ず多くの科学者が惹きつけられ、活発な議論が交わされている渦の中で起こる。しかしそこに研究者の目が集まっている限り、それは後に正され別の形で現実のものとなる可能性も高い。」というようなことを仰っていました。過度な成果主義や査読システムの脆弱さ、論文共著者の責任、そして捏造や不正の根源的防止・・・研究に関するあらゆる事柄の問い直しを迫られている今だからこそ、真摯な姿勢で自然科学を探究し続ける先生のメッセージが新鮮に響きました。また、トップを走る人がこれだけ熱い情熱を傾けて研究に取り組んでいるのだから、我々駆け出しもまだまだ執念深く頑張らないといけないな、と決意を新たにさせられました。それはこの後に続いたイオン液体討論会、ソフィアシンポジウムで Angell 先生をはじめとする国内外のトップランナーとお会いしたときの感覚とも一緒でした。固体物理に関して筆者はまったくの門外漢ですが、岩佐先生のご講演は華々しい研究成果が軽妙な語り口で紹介され、スペクタクルな時間はあっという間に過ぎ去りました。まさに安心感と高揚感を一挙に得た気分でした。岩佐先生の特別講演に続き、セッションの1日目はイオン液体と合成高分子のハイブリッド化に関して、2日目はイオン液体を用いた高分子プロセスや蓄電デバイス、生体高分子との組み合わせに関する一般発表が行われました。いずれの発表も立ち見が出るほどの盛況ぶりで高分子討論会に特有な、あの長い質疑応答時間もこのセッションに限っては少々不足気味に感じました。

イオン液体は安価で軽量な高分子と組み合わせると自己支持性が与えられ、機械的強度が改善され、自身の高い機能を保ったまま柔軟でしなやかな素材に成形加工することができます。大学院生の頃から『イオン液体と高分子を使って研究をしています。』という、頻繁に『何に使うのですか？』と尋ねられました。イオン液体中の高分子の相転移について幾分、基礎的な研究をしていた筆者はその投げかけにいつも戸惑い、同時に世間は実用化と直結するわかりやすい出口を期待しているのだろうか、と感じました。最近の高分子討論会では明確な出口が提示される材料化研究はもとより、むしろイオン液体と高分子のハイブリッドを複雑な物質系の一つとして捉える基礎研究も増えてきたように思います。イオン液体が本当の意味で世界を変えるようなブレークスルーを生み出す予感と、それを支える基礎学術の土台が確実に広がっていく様を改めて実感する実りの多い学会でした。



留学体験記 ～ コロラド大学ボルダー校、アメリカ合衆国 ～

コロラド大学／東京農工大学 河野 雄樹

1. はじめに

私は、2012年3月に東京農工大学の太田弘幸先生のもとで博士号を取得し、2013年4月よりアメリカ・コロラド州にあるコロラド大学ボルダー校(University of Colorado Boulder; 以下CU)に博士研究員(ポスドク)として赴任しました。2014年4月からは、日本学術振興会の海外特別研究員としてそのままCUに在籍しています。今回、「留学体験記」を執筆させていただくにあたり、留学に至るまでのいきさつや、実際の生活、抱えていた不安などを、体験談・失敗談を交えて正直に書いてみようと思いました。留学を考えている学生やイオン液体研究者の方に、少しでもお役に立てたら幸いです。このような執筆の機会を与えてくださった、編集委員の藤田恭子先生(東京農工大学)にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

2. なぜ留学したか

2012年3月に博士号を取得後、私は太田先生のもとで特任助教として同研究室に在籍し、機能イオン液体の研究を継続していました。その時漠然と思っていた事が、「外に飛び出したい」という気持ちでした。材料化学の基礎研究者として更に多くの材料に触れ、いつかは独自の新材料で世界をあっと言わせてやりたいという夢は持っていましたが、材料の設計・解析能力や海外研究者とのコミュニケーション能力など、研究に関わる全てが経験不足だと痛感していました。そんな時、膜分離分野で著名な Richard D. Noble 先生(以下 Rich)と、液晶材料開発を精力的に行っている Douglas L. Gin 先生(以下 Doug)が運営する研究室からポスドクの募集があることを太田先生が教えて下さいました。Rich & Doug 研究室は、高分子膜を用いた目的物質の選択分離技術の開発を目指し、イオン液体由来の高分子や、液晶、ゼオライトなど幅広い機能材料を基にした薄膜の設計を長年にわたり進めていました。もしポスドクとして Rich & Doug 研究室に採用されれば、今まで論文でしか知ることのできなかった材料の基礎・応用研究ができるだけでなく、憧れのアメリカ生活ができる(こちらが本音・・・?)と大興奮しました。こんなチャンスは滅多に巡ってくるものではないと、迷わず応募を決意しました。

3. 留学までの道程

海外留学体験がほぼ無かった私にとって、アメリカの研究室のポスドク職を勝ち取るという事は、未開のジャングルに裸一貫で踏み入る様なものでした。ポスドクの選考方法は、履歴書(CV)と2通の推薦状による書類審査、及び Skype による面接でした。これらの準備に際し、五里霧中であつた私を救って下さったのは、太田研究室の大先輩、西村直美さんでした。西村さんの紹介で、以前 Skype 面接を経験した事のある太田研究室出身の成田麻子さんに連絡をとり、実際に Skype を使って面接の特訓をしていただきました。さらに、東京農工大学の富永洋一先生に、CVや推薦状の案を書く上で大変参考になる、朝倉書店の「科学者のための英文手紙の書き方」とい

Report

う本を紹介していただきました。推薦状は、大野先生と Monash University の Douglas R. MacFarlane 先生からいただきました。諸先生・先輩方に支えられ、準備を万全に整え Skype 面接に臨んだつもりでしたが、アメリカのサマータイム制をすっかり忘れ、面接時間を 1 時間遅く見積もっていました。幸運なことに、緊張のあまり全く眠れなかった私は、予定(自分の中の)よりも 1 時間と数分前から Skype をオンラインにしていたため(日本時間朝 5 時ごろ)、無事面接を開始できました。オンラインにした数分後にコールが来た時は、心臓が止まるかと思いました。面接内容は、自己紹介とこれまでの研究内容の発表、質疑応答でした。Skype の電波の悪さにも助けられ何とか面接は無事終了し、即日採用の旨が書かれた電子メールが届きました。この時の喜びは 2 年以上経った今でも忘れられません。お世話になった皆様にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

採用が決まってから渡米までの数カ月は、まさに怒涛の日々でした。J-1 ビザ(交流訪問者ビザ)の取得、DS2019(J-1 ビザ取得のために受入れ大学が作成する証明書)取得のための CU 側とのやりとり、アメリカでの住居の確保、研究の引き継ぎ、身辺整理等々、すべき事は尽きませんでした。この時に大変重宝した本が、医歯薬出版の「研究留學術 ~研究者のためのアメリカ留学ガイド~」でした。アメリカ留学のために準備すべき事などがわかりやすく書かれていました。このような道程を経て、アメリカへの片道航空券を手に、2013 年 3 月末、渡米を果たしました。

4. 憧れのアメリカ生活！でも・・・

CU のあるコロラド州ボルダーは、人口 10 万人に満たない小さな町ですが、アメリカの住みたい町トップ 10 に入るほどの住みよい所です。ボルダーはロッキー山脈の山麓に位置し、標高は約 1 マイル(1,600 m)あるため、以前は有森裕子選手や高橋尚子選手が高山トレーニングに訪れていました。大変自然豊かな土地柄のためか、マラソンやロッククライミング、スキー・スノーボードなどスポーツ愛好家が多いのも特徴で、男女問わずスリムな体型の方が多いと感じています。一方で、ダウンタウンに足を踏み入れれば、クラフトビール(地ビール)のブリュワリーが直営するレストランやパブ、日本を含む世界各国の料理店が軒を連ねています。私は CU が運営している寮に住んでおり、研究室までは徒歩圏内、ダウンタウンに行ける市内バスも無料で乗り放題なので、車の要らないエコな生活ができています。

このような恵まれた環境で研究生活ができることに、当初は胸を躍らせていました。しかし、28 年以上日本で暮らしていた私にとって、異国での一人暮らしはそう簡単に馴染むものではありませんでした。一番悩まされたのは、やはり英会話でした。英会話が原因で失敗した一番のエピソードは、「Tax Treaty 事件」でした。J-1 ビザで日本から渡米した場合、日米租税条約(US Tax Treaty)により渡米後 2 年間はアメリカの連邦税及び州税が課税されないため(2015 年現在)、日本人研究者には大変ありがたい条約です。しかし、これを CU の税制専門官に説明を受け、「Tax Treaty を適用しますか?」と聞かれた際、私は何も理解ができず、焦ってとっさに「No!」と答えてしまったのです。これがきっかけで、毎月の給料から連邦税・州税がしっかり引かれてしまいました(年間数千ドル!)。半年以上経ってようやく間違っていたことに気付き、その後の Tax Return(確定申告)の追加処理で返還してもらうことができました。英語の予備知識、そして、わからなかった時に何度でも聞き返す根性が何よりも大切だと痛感しました。私のようなケアレス

Report

ミスをする方は少ないかもしれませんが、もし何か理解できない事があったら、恥ずかしがらずとことん聞き返してください。それが、大問題を避ける唯一のコツです。

5. 研究室のあれこれ

これまでの Rich & Doug 研究室での生活は、まさにカルチャーショックの連続でした。いくつかを箇条書きにしてみようと思います。もちろん以下の内容は Rich & Doug 研究室の特徴なので、あくまでもアメリカの一研究室の例と考えてください。

(1) **先生がフレンドリー**：ほぼ毎日、先生方が私たちの居室に来られて、研究の話や世間話(こちらの方が大半)をしていただけるので、コミュニケーションを取る機会がとても多いです。最近 Doug をお願いをして、直々に有機合成のイロハを教えてくださいました。

(2) **学部生・修士学生がほぼいない**：Rich & Doug 研究室は、Ph. D 取得を目指す博士課程の学生とポスドクのみで構成されており、全員が Rich & Doug に雇われている、または独自に取得した奨学金で研究活動を行っています。時折学部生がボランティアで研究の手伝いに来る事がありますが、修士学生は Rich & Doug 研究室では見かけません。学生・ポスドクを新しく受け入れる際には、研究室メンバー全員で候補者の面接を行い、適正等を議論します。

(3) **手先が不器用で口が器用な人が多い・・・?**：日本人は手先が器用だ、とよく言われますが、こちらの研究室に来て初めてそれを実感しました。極端な例では、濾紙を蛇腹に折っているだけで驚かれました。さらに、細かな所に気を配りながら実験操作ができるのは、日本人の素晴らしい所だと思います。一方で、成果を巧みに話し、聞き手を魅了するような英語圏の研究者の話術は特筆すべきものがあります。同僚のポスドクの中にも、話が上手く先生方との研究交渉もうまい人がいるので、語学能力はもちろんですが、「話術」も学ぶ必要があると感じています。

(4) **効率的な仕事ぶり**：研究者に限らず、アメリカに住む人は早く仕事を切り上げて、家族と過ごしたり友人とバーで大騒ぎする方が多いです。勿論、必要があれば時間外に研究室で作業する事もありますが、基本的には公私を明確にわけて時間を遣っています。一方で、「いつの間にそんなに成果が出たの?!」と驚くほど効率よく研究を進める研究者が多い、というのが Rich & Doug 研究室の最大の特徴だと思います。いかに効率よく、生産的な研究ができるかを事前に先生方と徹底的に相談する事が、これを実現しているのだと思います。



Rich & Doug 研究室の集合写真。後列左から 2 番目が筆者。

Report

6. 初の論文執筆

2014年、Rich & Doug 研究室メンバーとして初の学術論文を書くという経験をしました。論文内容は配位的に不飽和なコバルト(II)錯体をアニオンに持つ機能イオン液体に関するものでした。Rich & Doug 研究室では、複数の研究プロジェクトをメンバーが掛け持ちしているため、今回のイオン液体の合成・キャラクタライズ・機能評価に関しても複数のポスドクが分担して行いました。必要であれば共同研究も提案して進めることができるため、金属錯体の磁化率測定をコロラド州立大学の研究室に依頼しました。全てのデータが揃ったのち、Rich と Doug、ポスドクと共に論文文化のためのディスカッションが行われました。各章に記述する要素を箇条書きでホワイトボードに書き出していき、適宜取捨選択していくのですが、この際のディスカッションは、まさに戦争でした。歯に衣着せぬ物言いで各々の主張が目まぐるしく展開し、議論が瞬く間に進展したため、英語に不慣れで気弱な日本人の私にとっては議論を理解するのがやっとでした。このようなディスカッションを数回重ねるうちに、ゆっくりですが私も主張したい事を発言できるようになりました。最終的な論文の骨組みが完成してからは、実に短時間で論文作成が終了し、無事投稿・受理されました。論文を書き上げる前に、共著者の間で論文のシナリオを何度も議論して相互理解を深め、論文を推敲していくという「チームプレイ」は、良い研究を進める上で大変重要だと学びました。

7. 最後に

アメリカ留学生活も 2015 年 4 月には 3 年目を迎えます。渡米してからの期間、日本では味わえなかった多くの体験をしました。英会話にも大分慣れて、最近ではボランティアでボルダーにある日本料理店でラーメン作りのお手伝いを始めました。お客さんの目の前でアクロバティックな麺の湯切りをするので、初めて見た方には驚かれます。お客さんとの会話も楽しみながら、日本のラーメンの奥深さを伝えています。

アメリカでの生活を通して多くの方と出会い、様々な価値観に触れ、改めて「日本人研究者」として自分がどう生きていくか、真剣に考えるようになりました。日本人としての自分の強みや弱みを見つめ直して、将来に向けて成長するために、海外留学は絶好の機会だと思います。残念ながら海外留学をする日本人は近年減少しているようで、CU においても日本人の留学生は他のアジア圏の学生に比べて極端に少ないのが現状です。一方で、サイエンスの世界に限らず、様々な分野で活躍している日本人が世界中にいるのも事実です。もし今後、短期でも海外留学をする機会がありましたら、是非行くことをお勧めします。私の敬愛するアントニオ猪木の言葉を借りるなら、「迷わず行けよ、行けばわかるさ」です。



ラーメン作りのお手伝いをしたボルダーの日本料理屋さんの前にて。

研究室紹介 ～京都大学萩原研究室～

萩原研究室は学生21名、教員3名、特任教員1名、研究員4名、事務補佐員3名で構成されており、京都大学大学院エネルギー科学研究科に所属しています。エネルギー科学研究科はエネルギー・環境に関連する様々な課題を克服するため、工学、理学、農学、経済学、法学など多岐にわたる学問領域を結集して、平成8年に創設された大学院で、我々はその中で物理化学、電気化学、フッ素化学をキーワードとして研究活動を行っています。また、イオン液体の分野では特にイオン液体の基礎物性や電気化学デバイス用電解質としての応用に取り組んでいます。

フッ素を含むイオン液体はフッ素が持つ特有の性質から、低融点、高疎水性、低粘性などの特徴を示し、広く研究に用いられています。我々の研究室では1999年に図1に示すフルオロハイドロジェネートアニオン $(\text{FH})_n\text{F}^-$ を対アニオンとする最初のイオン液体を報告して以来、一連のフルオロハイドロジェネートイオン液体を報告してきました。このイオン液体は出発物質であるアルキルオニウムハライド塩に無水フッ化水素を反応させることで合成されます。図1に示すようなフッ化物イオンにHFが配位した構造を持つ $(\text{FH})_n\text{F}^-$ は様々なカチオンと低粘性、高イオン伝導性の不揮発性室温イオン液体を形成します。現在までにわかっている最もイオン伝導率の高いものはトリメチルスルホニウムカチオンと組み合わせた $[\text{S}_{111}][(\text{FH})_{1.9}\text{F}]$ イオン液体であり、室温において 131 mS cm^{-1} のイオン伝導率を示します。このイオン液体のイオン伝導率がなぜ高いかという点については、磁場勾配NMRや計算化学的手法を用いて考察しており、アニオン間で交換しているHF分子が蒸気圧はないものの、カチオンーアニオン間の相互作用を弱める働きをするため、イオン伝導率が高いと考えています。フルオロハイドロジェネートイオン液体はこれまでに燃料電池や電気二重層キャパシタ用電解質とともに、有機化学反応媒体としても展開されています。また、これらの他にも様々なフッ素を含むアニオンを持った新規イオン液体を合成し、その構造や物性を報告しています。

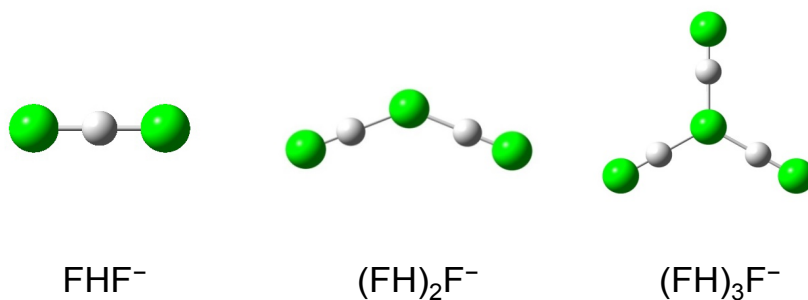


図1 フルオロハイドロジェネートアニオンの構造

萩原研究室では図2に示すような構造を持つフルオロもしくはパーフルオロアルキルスルフォニルアミドアニオン(それぞれ FSA^- 、 TFSA^- と呼称します)とアルカリ金属カチオンからなる塩にまず着目し、中温域(室温以上で200℃くらいまでの温度域)で使えるイオン液体とし

での応用を展開してきました。これらは混合することにより融点を低下させることができ、FSA 系の混合塩では融点が 100℃以下となるものもあります。これらアルカリ金属のみをカチオンとして含むイオン液体は中温域でリチウム及びナトリウム二次電池用電解質として優れた特性を示すことが示されています。特にナトリウム二次電池では Na[FSA]-K[FSA] イオン液体電解質を用いて、様々な正、負極材料が使用できます。また、最近では Na[FSA]と有機 FSA イオン液体（ピロリジニウムやイミダゾリウム系）を混合した無機－有機ハイブリッドイオン液体の開発にも取り組み、氷点下から 100℃付近までの広い温度範囲で作動するナトリウム二次電池の開発に成功しています。ナトリウムはリチウムと比較して資源として偏在性がなく、安定した供給が見込まれるため、今後定置用や車載用電源として、安全性の高いイオン液体を用いたナトリウム二次電池が注目されると考えています。

最近ではイオン液体とイオン結晶の中間相である柔粘性イオン結晶に関する研究も行っています。柔粘性イオン結晶は固体電解質としての応用が注目されていますが、その物性や構造については未だ明らかになっていないことが多く、当研究室ではその基礎物性や構造解析に精力的に取り組んでいます。また、高温溶融塩の分野における研究についても長年取り組んでおり、太陽電池級シリコンの新規製造プロセスや希土類金属のリサイクルに関する研究も行っています。

萩原研究室では一年を通して行事を開催したり、学会や様々なイベントに参加したりすることで、研究室内外で親交を深めることにも力を入れています。春は新しく研究室に入ってきた B4 や M1 が研究室に早くなじめるように新歓コンパだけでなく、顔見せとして花見、川辺での BBQ（図 3 は集合写真）が行われます。ここでは、研究室のメンバーだけでなく、その家族や、OB・OG も参加します。夏にはバスを貸し切った研究室旅行があり、これにも研究室メンバーだけでなく、その家族やパートナーも参加します。旅行中にはみんなで温泉に入ったり、研究室内でチーム対抗ゲーム大会をしたりと普段はできない交流がされています。また、研究室内だけでなく、様々な分野のサマースクールや若手の会に参加し、他研究室の人たちとも交流し、親睦を深めています。秋は、学会に多く参加し、学生も研究成果を発表します。冬は、忘年会、初詣、卒論修論仕上げと、追い出しコンパもあり、新しい環境に旅立っていく人たちを盛大に送り出します。

教授：萩原理加、助教：松本一彦、安田幸司

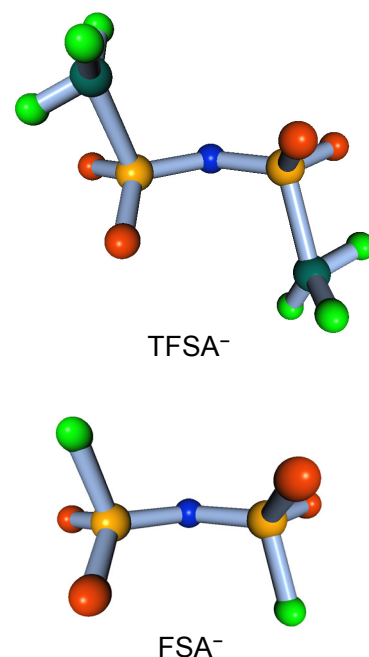


図 2 TFSA⁻及び FSA⁻の構造



図3 萩原研集合写真

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

■2015 年イオン液体研究会■

COIL-6 のプレシンポジウムとして開催

～1st Japan-Korea Joint Symposium on Ionic Liquids ～

Date: June 16, 2015, 13:00-17:00

Location: Room: Emerald, Lotte Hotel Jeju, Jeju, Republic of Korea

Speakers list

●Plenary speaker

Prof. Yukio Ouchi (Tokyo Institute of Technology)

●Invited Speaker

[Korea]

- 1) Prof. Kyoung Tai No (Yonsei University)
- 2) Dr. Yong Jin Kim (Korea Institute of Industrial Technology (KITECH))
- 3) Prof. Jin Kyoon Park (Pusan National University)

[Japan]

- 4) Dr. Zhang Shiguo (Yokohama National University, Prof. Watanabe's group)
- 5) Dr. Akiko Tsurumaki (Tokyo University of Agriculture and Technology, Prof. Ohno's group),
- 6) Dr. Ryo-hei Kakuchi (Kanazawa University, Prof. Takahashi's group)
- 7) Assistant Professor Kazuhiko Matsumoto (Kyoto University, Prof. Hagiwara's group)

[China]

- 8) Associate Professor Jiayu Xin (Chinese Academy of Sciences, Institute of Process Engineering (Prof. Zhang's group))

Announcement

■第6回イオン液体討論会■

日時 2016年10月26日(月)―27日(火)

場所 同志社大学今出川キャンパス 寒梅館

(京都市営地下鉄 今出川駅すぐ)

懇親会 10月26日(月) 京都ガーデンパレス

今出川駅 徒歩約8分

今年は COIL-6 や Pacifichem など国際会議で多忙とは存じ上げますが、皆様のご参加をお待ちしております。

イオン液体研究会関連会議

■ 6th International Congress on Ionic Liquids (COIL-6) ■

Date: June 16-20, 2015,

Location: Lotte Hotel Jeju, Jeju, Republic of Korea

Topics

Novel Ionic Liquids

Thermodynamics and Modeling

Electrochemistry

Micro- and Nano-materials

Separation and Recycling Process

Analysis and Characterization

Organic Synthesis and Catalysis

Biological Process

Biomass Processing

Environmentals and Biodegradation

Others

Important Dates:

Deadline of Abstract Submission February 6, 2015

Abstract Acceptance Notification February 27, 2015

Deadline of Presenter Registration March 20, 2015

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

Announcement

■ 7th International Symposium on Molecular Thermodynamics and Molecular Simulation, MTMS 2015 ■

Date: August 4-7, 2015

Location: Fukuoka University

Topics:

Ionic liquids,
Molecular thermodynamics,
Thermophysical properties,
Solution structure of supercritical fluids,
Reaction in supercritical fluids,
Macromolecules,
Mesoscopic systems,
Process design and simulation,
Molecular simulations and techniques,
Quantum simulations

Important Dates:

Abstract deadline for Orals and posters	March 31, 2015
Early registration	April 1 - June 15, 2015
Notification of abstract acceptance	April 30, 2015
Deadline for manuscript submission	June 15, 2015

Detailed Information: <http://mtms15.jimdo.com/>

Editorial Note

■編集後記

3人体制で運営するようになって二回目のサーキュラー発行になります。今号では桑畑先生の大変きれいな画像を盛り込んだメイン記事をはじめ、若手の先生のアイデアではじめた留学体験記や研究室紹介など新しい内容がたくさん盛り込まれています。お忙しい中、ご寄稿いただきました諸先生方ならびに学生諸氏に厚く御礼申し上げます。今年もCOII-6をはじめ、イオン液体関連の様々な行事が目白押しです。会員の皆様に役に立てる旬な情報をお届けできるようすすめていきたいと思います。最後に、記事をお取りまとめいただき、サーキュラーとして仕上げていただい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@officepolaris.co.jp