

イオン液体研究会 サーキュラーNo.9

CONTENTS

- P1 代表世話人挨拶 イオン液体研究会代表世話人 大野 弘幸 (東京農工大学)
- P2 TOPICS

 イオン液体を用いた中温作動ナトリウム二次電池
 京都大学大学院エネルギー科学研究科・エネルギー理工学研究所 萩原理加、松本一彦、野平俊之
- P10 開催報告 平成 29 年度イオン液体研究会 産業技術総合研究所 金久保光央
- P13 会議参加報告
 21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21)
 九州大学大学院工学研究院 森川全章
- P15 **留学体験記** ~フランス国立科学研究庁植物高分子研究所~ 京都大学大学院農学研究科 阿部 充
- P19
 研究室紹介

 大阪大学 桑畑研究室
- P24 事務局からの連絡 イオン液体研究会主催会議案内
 - ・第8回イオン液体討論会
 - ・第2回イオン液体研究会「若手の会」

Greetings



巻頭言

~イオン液体研究の将来に期待して~

イオン液体研究会代表世話人 大野弘幸 (東京農工大学 学長)

今、イタリアの古都パドバにあるモダンなホテルの一室でこれを書いています。パドバで開催されている Solid State Ionics 2017 国際会議に参加しております。外は35℃の猛暑なので、学会会場内が快適です。ポスター会場が熱気を帯びているのはどこも同じですが、今回は参加者にふるまわれるワインのせいかもしれません。固体イオニクス国際会議は当初、無機イオン伝導体の研究が主流でしたが、イオン伝導性高分子固体などのトピックスを受け入れ、いまや有機物の研究例は相当の数にのぼっております。今回、さらに新しい試みとして、今まで対象とならなかった周辺分野の発表を積極的に受け入れ、あるいは企画し、イオニクス研究を拡大させようという動きがありました。私も Ionics meets Bioscience というセッションを企画し、これまでの固体イオニクスでは考えられなかったテーマに挑戦しました。イオニクスとバイオの組み合わせはこれまでにない新しいサイエンスを開く可能性を持っています。ここで言う ionics は言うまでもなくイオン液体が主役となるものです。発表会場が直前に変更されるなど、小さなトラブルもありましたが、ポスターも含め、多くの参加者の興味を集めていました。

イオン液体研究も当初の印象からだんだん広がりを見せ、当時には考えられなかった展開も出てきています。2005 年 6 月にザルツブルグで開催された 1st International Congress on Ionic Liquids (COIL) に参加した感動は今も覚えています。「イオン液体は面白い物質だ!イオン液体研究は今後大きく広がるだろうな。」という思いは現実のものになりつつあります。この第一回の会議で Plenary Lecture を行うことができた栄誉も、第二回を日本で開催することになった重圧も、今では良い思い出になっています。2007 年の日本での開催も含め COIL は順調に隔年開催を続けてきましたが、今回の SSI 国際会議の直後に開催予定であったカナダでの COIL が突然中止となったことは記憶に新しいと思います。しかし、その影響もあって、今回の SSI 国際会議ではイオン液体研究者の参加や発表が多くありました。

「イオン液体は何に使えますか?」という質問を時々受けます。企業の方からの質問には「それを考えるために給料をもらっているんでしょう?」と意地悪く(?!)返事をしますが、実はイオン液体研究の将来を夢見ることはとてもロマンが溢れることなのです。「今までできなかったことができるようになる。」「たとえば?」「そのためのイオンのデザインは?」というように自分で次々と考えを巡らし、未来社会につながるテクノロジーを想像することは実に楽しいことです。その夢のように思っていたことがイオン液体研究会や討論会、あるいは学術雑誌で発表されると、ワクワクします。研究会のメンバーにはこれからも展開の幅を広げて成長するイオン液体を楽しんで頂きたい。また、研究対象として眺めておられる方は、独自の展開を図って下さい。今のチャレンジが10年後の最先端研究に"化ける"可能性は十分にあります。

皆さんもイオン液体とともに夢を抱き、それを現実のものにしてこの分野をもっともっと発展させて下さい。本イオン液体研究会が懇談の場を提供し、楽しい議論を進める上でお役に立てるのであれば幸いです。これからもイオン液体研究会をよろしくお願いします。

イオン液体を用いた中温作動ナトリウム二次電池

^a京都大学大学院エネルギー科学研究科 ^b京都大学エネルギー理工学研究所 萩原理加^a、松本一彦^a、野平俊之^b

1. はじめに

二次電池といえば鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などがこれまでに実用化されてきたが、用途の多様化、特に大型化に伴い新たな二次電池の開発が盛んに行われている。近年、国際的に普及が進むハイブリッドカーや電気自動車に加え、再生可能エネルギーから得られる電力の平準化など電力貯蔵網における二次電池の需要もますます増加しており、さらに高性能で安価な二次電池の開発が望まれている。これまでポータブル機器用など小型二次電池では高エネルギー密度を有するリチウムイオン電池が主流であったが、大型二次電池では高い安全性が要求されるだけでなく、コバルトなど希少金属を大量に使用することが難しい。また、リチウムの天然資源自体にも偏在性があり、今後需要の増加とともにリチウム資源の安定供給が問題視されている。

電力貯蔵用二次電池には、300°C以上の高温で作動する NAS(ナトリウム-硫黄)電池などがすでに商用化されており、希少元素を含まず、高いサイクル特性や耐久性を持つため魅力的な蓄電池といえる。一方で、作動温度が高いことや脆い β "-アルミナ固体電解質を使用していることから、安全上の問題が指摘されている。

このような背景から、上述の通り今後の資源的制約が予想されるリチウム二次電池に代わる大型二次電池の有力候補として、ナトリウム二次電池が注目されている ¹⁻³。海洋に豊富に存在するナトリウム資源は偏在性がなく、安定した供給が期待され、大型用途として大量に普及しても、市場価格の変動がほとんどない点が大きな特徴である。一方で安全性の向上という観点では現在ナトリウム二次電池の研究に使用されている有機溶媒系電解液には揮発性・可燃性があるため、より熱的安定性に優れる電解液の開発が望まれる。また、電極上に生成する SEI(Solid electrolyte interphase)被膜の熱的安定性が 60°C付近であるとされ、電池の発熱や高温での使用に問題が生じることも知られている。

筆者らはこれまでに、様々なイオン液体を用いた安全性の高いナトリウム二次電池を開発してきた。ターゲットとしては車載用や電力貯蔵用などであり、ポータブル機器などとは異って、冷却などの温度調節が必要でなく、むしろより優れた特性を引き出すために高い温度で作動できることを特長としている。筆者らはこのような室温より高く、200℃くらいまでの温度域を中温域と呼んでおり、イオン液体の特性を十分に生かせる電池作動温度域であると考えている。中温作動の特徴として、高いイオン伝導率や電極反応速度により電池の抵抗が低減されるため、速い充放電が可能であること、室温では使用できなかった材料を使用できることなどが挙げられる。

ここでは、ナトリウム二次電池用イオン液体電解質の開発状況と、筆者らが取り組んできた 中温作動ナトリウム二次電池用イオン液体電解液の研究例を紹介する。

2. ナトリウム二次電池用イオン液体電解質の開発状況

表1にこれまでに検討さ れているナトリウム二次電 池用イオン液体電解質の例 とそれらのイオン伝導率を 示す (イオンの略称を含む)。 無機系カチオンだけからな る FSA 塩は混合比率によっ ては低い融点を示し(例え ば Na[FSA]-K[FSA]系無機 イオン液体の共融温度は 61°C)、中温域でナトリウム 二次電池用電解液として用 いることができる4。粘性率 が高く、イオン伝導率はそ れほど高くないが、ナトリ ウムイオン分率が高いこと でイオン拡散や電極反応が

イオン液体 "	イオン伝導率 ^b / mS cm ⁻¹				
Na[FSA]-K[FSA] ²²	3.3 (90°C、Na[FSA]:K[FSA]=56:44)				
Na[TFSA]-Cs[TFSA] ³⁹	12.1 (150°C、Na[TFSA]:Cs[TFSA]=10:90)				
$Na[FSA]\text{-}[C_2C_1im][FSA]^{12}$	5.4 (25°C、Na[FSA]-[C ₂ C ₁ im][FSA]=30:70)				
$Na[FSA]\text{-}[C_3C_1pyrr][FSA]^{38}$	1.9 (25°C、Na[FSA]-[C ₃ C ₁ pyrr][FSA]=30:70)				
$Na[TFSA]\text{-}[C_2C_1im][TFSA]^9$	$3.9~(25^{\circ}\text{C},~0.7~\text{M Na[TFSA]})$				
$Na[TFSA]\text{-}[C_4C_1pyrr][TFSA]^{11}$	2.5 (25°C 、0.5 M Na[TFSA])				
$Na[TFSA]\hbox{-}[C_3C_1pyrr][FSA]^{16}$	$2.4~(25^{\circ}\text{C}~,~1~\text{mol}~\text{kg}^{-1}~\text{Na[TFSA]})$				
$Na[BF_4]-[C_2C_1im][BF_4]^{10}$	8.0 (20°C 、0.75 M Na[BF ₄])				
[Na(G5)][TFSA] ⁶	0.61 (30℃)				

 $\label{eq:c2C1} {}^{\prime\prime}C_2C_1\text{im}^{-}\text{: }1\text{-ethyl-3-methylimidazolium, }C_3C_1\text{pyrr}^{+}\text{: }N\text{-methyl-}N\text{-propylpyrrolidnium, }\\ C_4C_1\text{pyrr}^{+}\text{: }N\text{-butyl-}N\text{-propylpyrrolidnium, }FSA^{-}\text{: }bis(fluorosulfonyl)amide, }TFSA^{-}\text{: }\\ \underline{bis(trifluoromethylsulfonyl)amide, }G5\text{: }pentaglyme.$

表1 ナトリウム二次電池用イオン液体電解質のイオン伝導率 12,15,38.

促進されることにより、優れた充放電特性が期待できる。Na[TFSA]-Cs[TFSA]系の融点はやや高いが 5 、TFSA アニオンの高温での安定性を生かして、より高い温度で作動させられるため、結果としてイオン伝導率も高い値となる。グライムが配位したナトリウムイオンを対カチオンとする FSA 塩([Na(glyme)][FSA])やTFSA塩([Na(glyme)][TFSA])は対応するリチウム塩より融点が高いものの、グライムの種類によっては室温付近で液体となり(例えば[Na(G5)][FSA] の融点は 2 0、 2 1、 2 1、 3 2 にNa(G5)][TFSA]の融点は 3 3.7°2、 3 3、 3 4、 3 5 に入って、電池用電解液として用いられることが報告されている 6 5。

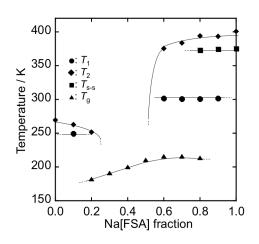


図 1 Na[FSA]-[C_2C_1 im][FSA]系状態図 12 . T_1 : 融解開始点、 T_2 : 融解終了点、 T_s : 固相-固相転移点、 T_g : ガラス転移点.

無機―有機ハイブリッドイオン液体としては、TFSA、FSA、BF4アニオンのナトリウム塩と

有機カチオンの塩を混合した系が報告されているが $^{8-16}$ 、TFSA や BF₄塩では液相線温度が下がらず、Na 塩分率の低い範囲でのみ室温で液体となる場合が多い(例えば Na[TFSA]-[C₂C₁im][FSA]系では Na[TFSA]:[C₂C₁im][FSA]=20:80 付近が室温で液体となる Na[TFSA]分率の限界 9)。図1に Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]系の状態図を示す 12 。FSA 塩は Na[FSA]と有機イオン液体の混合による液相線温度の低下が顕著であり、様々な有機カチオンの場合において、広い混合比率で室温を含む温度域で液相が得られる。

ナトリウム塩との混合比にもよるが、同じ組成で比較した場合、一般的にイミダゾリウム系イオン液体が低粘性を与えやすく、イオン伝導率は高いが、電気化学安定性ではピロリジニウム系イオン液体に劣る場合が多い。例えば粘性率が低いイミダゾリウム系イオン液体ではイオン伝導率が比較的高く、Na[FSA]-[C_2C_1 im][FSA] = 30:70(モル比)の組成で 25°Cにおいて 5.4 mS cm⁻¹、90°Cで 31 mS cm⁻¹という値を持つ。有機溶媒系電解液である NaClO₄-PC 系は 25°Cで、最大でも 5.2 mS cm⁻¹であり ¹⁷、90°Cにおける中温作動がイオン伝導率という観点から有利である。

電池用電解質として、イオン伝導性が高いことは必須条件であるが、電池を高電圧化するためには広い電気化学窓を持つこと(高い酸化還元耐性)も重要である。図2 に三電極式ビーカーセルを用いて、Na[FSA]-[C_2C_1 im][FSA] (30:70(モル比))のカソードリミット(還元耐性)

とアノードリミット(酸化耐性)を室温で調べた結果を示す。アノードリミットはグラッシーカーボン上で5.2 V vs. Na+/Na 付近であるが、正極集電体として利用されるアルミニウム上では 6.0 V vs. Na+/Na まで有意な酸化電流は観測されなかった。これはアルミニウム表面に不働態被膜が形成し、金属アルミニウムの表面が保護されているからであると考えられる。カソードスキャンではわずかに析出過電圧はあるものの、0 V vs. Na+/Na 付近において金属ナトリウムの析出が観測され、電位走査方向を反転した後には溶解に対応する電流ピークが見られた。また、このときの金属ナトリウム析出溶解のクーロン効率は 50%以下であった。さらに、金属ナトリウムの析出溶解効率の温度依存性をコインセル(作用極:銅版、

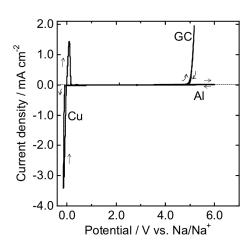
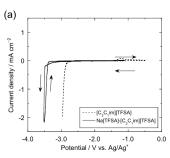


図 2 Na[FSA]-[C_2C_1 im][FSA](30:70(モル比))イオン液体中における各種電極のサイクリックボルタモグラム. 温度:25°C. 電位走査速度:5 mV s^1 12 .

対極:金属ナトリウム)を用いて評価した。筆者らの経験から、一般的にコインセルの場合の方が、ビーカーセルの場合より高い析出溶解効率が得られることがわかっている。 $Na[FSA]-[C_2C_1im][FSA]$ (30:70(モル比)を電解液として、電流密度 1.0 mA cm $^{-2}$ で 1.0 C cm $^{-2}$ の金属ナトリウムを析出させた後、セル電圧が 0.5 V になるまで 0.2 C cm $^{-2}$ のナトリウム金属溶解と析出を繰り返し、アノード電気量をカソード電気量で除することによって析出溶解効率

を得た。この測定の結果得られた析出溶解効率は90℃において96%であり、25℃において得られた69%を大きく上回った。高温でより顕著になる不純物やイオン液体と金属ナトリウムの反応よりも、デンドライト成長の抑制によって集電体から脱落するデッドナトリウムの量が減少したことがその原因であると思われる。

アミド系イオン液体の還元安定性についてはこれまでに様々な議論がある。筆者らはナトリ



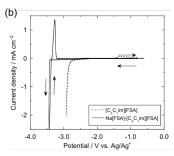


図 3 (a) Na[TFSA]-[C_2C_1 im][TFSA] (10:90(モル比)) と (b) Na[FSA]-[C_2C_1 im][FSA] (10:90(モル比))中における 金属ナトリウムの析出溶解挙動。(温度:25°C、スキャンレート: 5 mV s $^{-1}$) 18 .

ウム系におけるイオン液体の還元安定性を調べるため、金属ナトリウムとの反応性をFSA系イオン液体で比較した 18 。例えばNa[FSA]-[C_2C_1 im][FSA] とNa[TFSA]-[C_2C_1 im][TFSA] 中におけるナトリウム金属の析出溶解挙動を比較すると図3のようになり、FSA系の方がより高い可逆性を示す。また化学的な安定性を評価するため、ナトリ

ウム塩として Na[FSA] と Na[TFSA] 、有機イオン液体として $[C_2C_1\text{im}]$ [FSA] と $[C_2C_1\text{im}]$ [TFSA]を用い、これらを表 2 に示すような割合で混合して、得られたイオン液体に

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)	(VI)	(VII)
$C_2C_1im^+$	FSA ⁻ 100%	TFSA ⁻ 100%	FSA ⁻ 90%	TFSA ⁻ 90%	FSA ⁻ 90%	TFSA ⁻ 90%	TFSA ⁻ 99%
Na ⁺	-	-	FSA ⁻ 10%	TFSA ⁻	TFSA ⁻	FSA ⁻	FSA ⁻ 1%
目視による色の変化	無し	強い	無し	強い	無し	無し	弱い
紫外可視分光スペ クトルの変化	わずか	大きい	無し	大きい	無し	無し	わずか

表2 目視と紫外可視分光法によるナトリウム二次電池用イオン液体電解質と 金属ナトリウムの反応性確認の結果 ¹⁸.

4 週間金属ナトリウムを浸漬させ、目視による色の変化と紫外可視分光スペクトルの変化を調べた。図4に(III) Na[FSA]-[C₂C₁im] [FSA] (10:90(モル比)) と (IV) Na[TFSA]-[C₂C₁im] [TFSA] (10:90(モル比))の

場合の外観の変化を比較する。この実験の結果、少量でも FSA アニオンが存在すると金属ナトリウムに対するイオン液体の安定性は大きく向上することが分かった。また、Na⁺が存在する場合の方が、存在しない場合より高い安定性を示した。電気化学インピーダンス解析の結果から、FSA 系イオン液体ではイオン液体と金属ナトリウムの反応が遅い(あるいはある段階で止まる)のに対して、TFSA 系イオン液体では反応が進行し続けることが示されている。リチ

ウム系において FSA⁻を含むイオン液体は還元に対して比較的安定であり、グラファイトへの Li⁺挿入も可能であることが報告されているが ^{19,20}、FSA アニオンが還元分解された際に生成する表面被膜の安定性がこのような挙動に影響していることが示唆されている ²¹。ナトリウム系でも同様の議論ができると考えられ、電極表面の被膜の安定性が FSA 系イオン液体の還元安定性に影響していることも一因であろう。

3. 中温域における電極材料の充放電挙動

これまでに筆者らの研究室で検討されているイオン液体を用いたナトリウム二次電池用正極材料は、層状酸化物 $NaCrO_2^{13,22-24}$ 、ピロリン酸鉄系材料 $Na_2FeP_2O_7^{25-27}$ と $Na_{1.56}Fe_{1.22}P_2O_7^{28}$ 、バナジウムリン酸系材料 $NaVOPO_4^{29}$ などである。資源的な制約からの脱却に焦点を当てているナトリウム二次電池では、正極材料においても希少金属を用いない戦略が重要なポイントの一つであり、鉄を用いる正極材料は魅力的な候補である。一方で、室温では十分な性能を発揮できない鉄系材料も多く、イオン液体を用いた中温域における電池作動でこの点を改善できれば大きなメリットとなる。以下ではイオン液体を用いた中温作動ナトリウム二次電池用正極材料の例として $Na_2FeP_2O_7$ を紹介する。

Na₂FeP₂O₇はNa+拡散パスが三次元的に存在し、 高い Na⁺の移動度が期待される正極材料で、理論 容量は97 mAh g-1 (Fe(II)/Fe(III)の反応である と仮定した場合)である30,31。ここではナトリウ ム金属を対極として、Na₂FeP₂O₇を導電助剤であ るアセチレンブラックと結着剤である PTFE と 混錬することで得られたシートを正極として評 価を行った。Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA](20:80(モ ル比)) イオン液体を電解液として得られた 90℃ における Na₂FeP₂O₇ 正極の充放電曲線を図5に 示す 27。比較的遅い充放電レートである 10 mA g⁻¹において、25℃で可逆容量は 90 mAh g⁻¹であ るが90℃において94 mAh g⁻¹となり、ほぼ理論 容量通りの放電容量が得られた。in-situ X 線回折 測定の結果から、90℃における充放電中に新たな ピークの出現や消失はなく、ピークシフトと強度

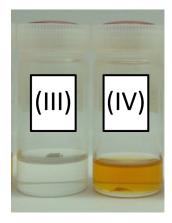


図 4 (III) Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10:90(モル比)) と (IV) Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] (10:90(モル比))に 4 週間金属ナトリウムを浸漬させたときの変化 ¹⁸.

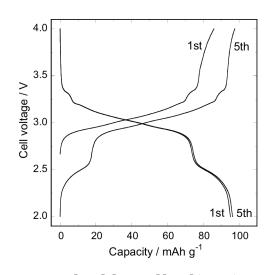


図 5 Na[FSA]-[C_2C_1 im][FSA](30:70(モル比)) イオン液体電解質を用いたNa/Na₂FeP₂O₇ セルの 90°Cにおける充放電曲線(充放電レート: 10 mA g⁻¹. カットオフ電圧: 2.0-4.0 V) 27 .

変化のみが観測され、室温系で報告されている通り固溶体形成に基づくナトリウムイオンの吸蔵放出が起こっていることがわかった。ピロリジニウム系である Na[FSA]-[C₂C₁pyrr][FSA] 系とイミダゾリウム系である Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]を比較すると、イミダゾリウム系イオン液体を用いた場合の方が高いレート特性が得られることがわかっている。この理由については電解液中でのナトリウムイオン伝導率の違い、または界面での電気化学反応に有機カチオンの構造が影響している可能性があるが、詳細は検討中である。Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]を電解液として、 90° Cにおいてレート特性の Na[FSA]分率依存性を調べた結果を図6に示す。最も Na[FSA]分率が高い 50 mol%において最も優れたレート特性が得られており、 4000、8000、20000、40000 mA g⁻¹でそれぞれ放電容量 94、89、77、56 mAh g⁻¹という極めて良好なレ

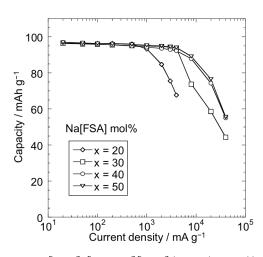


図 6 Na[FSA]-[C_2C_1 im][FSA](30:70(モル比)) イオン液体電解質を用いて、Na[FSA]分率を変化させた際に Na/Na₂FeP₂O₇ セルが示す放電レート特性 (充電レート: 10 mA g^{-1} . カットオフ電圧: 2.0-4.0 V) 27.

ート特性が得られた。電解液中でナトリウムイオ ンの移動を支配しているのはナトリウムイオン 伝導率である。一般的にアルカリ金属塩を有機イ オン液体に加えると粘性率の増加とともにイオ ン伝導率が低下するため、Na[FSA]分率が低い方 がイオン伝導率は高い。一方で、ナトリウムイオ ンの輸率は Na[FSA]分率が高くなると増加する 傾向がある。結果として、イオン伝導率と輸率の 積で表されるナトリウムイオン伝導率は、あるナ トリウムイオン分率で最大値を示す。筆者らが見 積もった Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]系のナトリウ ムイオン伝導率はナトリウムイオン分率が 0.3 か 0.4 付近に最大値を持つが、実際には最もナトリ ウムイオン分率が高い 0.5 で最も優れたレート特 性が得られたことから、電解液中のナトリウムイ オン伝導率がこの系全体のレート特性を支配し

ているわけではないことが示唆された。 90° Cにおいて、電流密度 $1000\,\text{ mA g}^{-1}$ で $\text{Na}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 正極のサイクル特性を調べたところ、 $1500\,\text{サイクル直後の容量保持率は}\,93\%$ 、平均クーロン効率は99.9%であり、この材料が 90° Cでも高い耐久性を持つことが示された。

4. おわりに

本稿ではイオン液体を用いたナトリウム二次電池とその中温作動について述べた。リチウム二次電池と比較して資源的に制約の少ないナトリウム二次電池は、ユニークな特徴を持つイオン液体を電解質として用いることで、さらに優位性を高めることができると考えられる。ここでは詳しく述べなかったが、負極材料としてもスズ系合金や 32 , 33 , ハードカーボン 34 、酸化チタン 35,36 、 $\mathbf{Sn_4P_3}^{37}$ などがイオン液体系で中温作動することが確認されている。今後さらなる基礎データの蓄積や電極材料の開発が必要とされるが、大型二次電池の普及に伴い、イオン液体

電解質を用いたナトリウム二次電池が、実用化に向けて有力な候補となることを期待する。

謝辞

本研究の一部は、JST-ALCA プログラムの支援、および文部科学省の委託(元素戦略拠点形成型プロジェクト)を受けて行われた。関係各位に感謝する。

参考文献

- 1) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, Chem. Rev., 2014, 114, 11636-11682.
- 2) A. Ponrouch, R. Dedryvere, D. Monti, A. E. Demet, J. M. A. Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson and M. R. Palacin, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2361-2369.
- 3) M. D. Slater, D. Kim, E. Lee and C. S. Johnson, Adv. Funct. Mater., 2013, 23, 947-958.
- 4) K. Kubota, T. Nohira and R. Hagiwara, J. Chem. Eng. Data, 2010, 55, 3142-3146.
- 5) R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto and T. Nohira, J. Chem. Eng. Data, 2008, 53, 355-358.
- 6) S. Terada, T. Mandai, R. Nozawa, K. Yoshida, K. Ueno, S. Tsuzuki, K. Dokko and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 11737-11746.
- 7) T. Mandai, R. Nozawa, S. Tsuzuki, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 15072-15085.
- 8) L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, 157, A536-A543.
- 9) D. Monti, E. Jonsson, M. R. Palacin and P. Johansson, J. Power Sources, 2014, 245, 630-636.
- 10) F. Wu, N. Zhu, Y. Bai, L. B. Liu, H. Zhou and C. Wu, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 21381-21386.
- 11) S. A. M. Noor, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, 2013, 114, 766-771.
- 12) K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2014, **265**, 36-39.
- 13) C. S. Ding, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Okamoto, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2014, **269**, 124-128.
- 14) M. Forsyth, H. Yoon, F. F. Chen, H. J. Zhu, D. R. MacFarlane, M. Armand and P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 4276-4286.
- 15) K. Matsumoto, R. Taniki, T. Nohira and R. Hagiwara, J. Electrochem. Soc., 2015, 162, A1409-A1414.
- 16) H. Yoon, H. J. Zhu, A. Hervault, M. Armand, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12350-12355.
- 17) K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita and T. Kiyobayashi, *J. Power Sources*, 2013, 223, 175-182
- 18) T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai and K. Nitta, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 9628-9636.
- 19) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko and M. Kono, J. Power Sources, 2006, 162, 658-662.

- 20) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko and M. Kono, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 1308-1313.
- 21) I. A. Shkrob, T. W. Marin, Y. Zhu and D. P. Abraham, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 19661-19671.
- 22) A. Fukunaga, T. Nohira, Y. Kozawa, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2012, **209**, 52-56.
- 23) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, J. Power Sources, 2013, 237, 52-57.
- 24) C. S. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2013, **238**, 296-300.
- 25) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, C. S. Ding, T. Yamamoto and R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, 2014, **133**, 583-588.
- 26) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, Y. Orikasa and Y. Uchimoto, *J. Power Sources*, 2014, **246**, 783-787.
- 27) C. Y. Chen, T. Kiko, T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Power Sources*, 2016, 332, 51-59.
- 28) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira and R. Hagiwara, J. Electrochem. Soc., 2015, 162, A176-A180.
- 29) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A2093-A2098.
- 30) P. Barpanda, T. Ye, S. Nishimura, S. C. Chung, Y. Yamada, M. Okubo, H. S. Zhou and A. Yamada, *Electrochem. Commun.*, 2012, **24**, 116-119.
- 31) T. Honma, T. Togashi, N. Ito and T. Komatsu, J. Ceram. Soc. Jpn., 2012, 120, 344-346.
- 32.) T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2012, **217**, 479-484.
- 33) T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2013, **237**, 98-103.
- 34) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2014, **246**, 387-391.
- 35) C. S. Ding, T. Nohira and R. Hagiwara, Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 30770-30776.
- 36) C. S. Ding, T. Nohira and R. Hagiwara, J. Mater. Chem. A, 2015, 3, 20767-20771.
- 37) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara and H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 1139-1143.
- 38) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira and R. Hagiwara, J. Phys. Chem. C, 2015, 119, 7648-7655.
- 39) T. Nohira, T. Ishibashi and R. Hagiwara, J. Power Sources, 2012, 205, 506-509.

Organize

平成 29 年度イオン液体研究会開催報告

産業技術総合研究所・化学プロセス研究部門 金久保 光央

平成 29 年 5 月 25 日に、東北大学青葉山キャンパスのカタールサイエンスキャンパスホールにおいて、平成 29 年度イオン液体研究会が開催されました。例年、6 月に開催している研究会ですが、本年は COIL-7 (都合により中止)と重なるため少し早めの開催となりました。仙台の5 月は青葉祭りも行われ、新緑が映え、爽やかで、一年を通じて最も良い季節です。当日は、残念ながら小雨交じりの少し肌寒い天候となりましたが、震災後に新築されたキャンパスホールは50 名を超える参加者で埋まり、研究会は演者の先生方の熱のこもったご講演と活発な討議で大いに盛り上がりました。

本年度の研究会は、「材料やプロセス応用を指向したイオン液体の最新動向」をテーマとして、イオン液体の魅力について基礎および応用の両面から掘り下げることを目的としました。イオン液体の特徴を活かした材料やプロセス技術について基礎から応用に渡り研究を進めていらっしゃる、様々な分野でご活躍の先生方をお招きしました。午前中のセッションは、東北大・高奈秀匡先生によるご講演「イオン液体静電噴霧の流体力学的特性解析と宇宙推進器への応用展開」で始まりました。イオン液体の静電噴霧による微小液滴を推進力としたロケット技術が紹介され、高速度カメラによる可視化計測に基づき、噴霧されたイオン液体の液滴径や液滴速度が流体力学的に議論されました。印加電圧を矩形パルスとし、最適周波数条件とすることで、ロケットの推進特性が向上できることが示されました。続いて、横浜国立大・松宮正彦先生から、「湿式精錬による希土類高純度化とイオン液体電析の連携による希土類金属の回収に関する研究」についてのご講演をいただきました。イオン液体を抽出溶媒だけではなく、電解析出の電解浴としても利用し、従来の溶融塩電解に比べて処理温度や建設費を低





写真:(左)研究会会場の様子、(右) Marco Haumann 先生のご講演

Organize

減できることが示されました。抽出機構や電解挙動の基礎的な解析のみならず、プロセス化を目指した交流多段抽出装置やスケールアップ電解装置の開発についてのお話がとても印象的でした。

昼食休憩を挟んで、本年度から研究会代表世話人になられた東京農工大・大野弘幸 先生からご挨拶をいただき、東北大・松本祐司先生によるご講演「イオン液体の真空 化学プロセス」で、午後の最初のセッションが始まりました。イオン液体の極めて低 い蒸気圧を巧みに利用したユニークな研究で、真空蒸着によるイオン液体のマイクロ ~ナノメートルサイズの液滴や薄膜形成についてご紹介がありました。さらに、それ らを反応場として利用した結晶成長やポリマー重合反応などが示され、電気化学マイ クロデバイスへの展望が語られました。続いて、ドイツ Friedrich-Alexander University Erlangen-Nürnberg の Marco Haumann 先生から、「Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis」という題目でご講演をいただきました。Haumann 先生は、Peter Wasserscheid 先生の研究室のメンバー(SILP 研究グループのヘッド)で、研究室の全 体的な概要説明の後、SILPのコンセプトからアプリケーションに至るまでの詳しいお 話しがありました。多孔質材料に触媒を含むイオン液体を薄膜として担持した SILP は、 触媒反応の活性や選択性に優れ、反応場を機能化できる上、従来の不均一系固体触媒 と同様に取り扱え、スケールアップも容易であることが示されました。アルケンのヒ ドロホルミル化や水性ガスシフト反応を始めとして様々な気相反応の結果が紹介され、 休憩時間になっても尽きることなく、イオン液体の種類や分子構造が触媒反応に及ぼ す効果や多孔質ポア内の SILP の状態についてディスカッションが続きました。

短い休憩を挟み、午後の後半のセッションでは 3 件のご講演がありました。最初の ご講演は、東京理科大・佐々木信也先生から「イオン液体の潤滑剤としての特性と利 用について」をお話しいただきました。フッ素フリーのシアノ系アニオンからなるイ オン液体は、フッ素系イオン液体で起こる HF 由来の腐食を回避でき、その潤滑メカ ニズムの説明が Q-Mass や表面分析に基づきなされました。また、DLC を始めとした 摩擦材料にイオン液体を組み合せて使用することで、摩擦低減効果を発現することが 示されました。次いで、岩手大・宇井幸一先生に「室温イオン液体の電池用電解質へ の応用」という題目でご講演いただきました。イオン液体のリチウム二次電池適用に おける課題や最近の動向について解説いただいた後、天然黒鉛負極やシリコン負極に おける電気化学特性についてお話しいただきました。XPS や FE-SEM/EDX による電 極上の析出物の分析や電気化学インピーダンス解析により、イオン液体中におけるSEI 被膜などの生成機構が議論されました。最後に研究会の結びとして、前代表世話人の 鳥取大・伊藤敏幸先生に「イオン液体を用いる抵抗可変型メモリの性能向上」につい てご講演いただきました。本イオン液体研究会サーキュラー7号の TOPICS にも記載 がありますが、CB-RAM の細孔にイオン液体を充填することで動作電圧を低減する試 みについてご紹介いただきました。ご講演では、メモリについての初歩的な説明から、

Organize

CB-RAM の動作原理、動作電圧に及ぼすイオン液体の効果や銅イオン含有イオン液体の有用性が示されました。イオン液体の新たな用途として大変興味深く、今後の展開が強く期待されました。

講演会終了後、研究会代表世話人の東京農工大・大野弘幸先生により総会が行われ、研究会の状況や今秋 11 月 23-24 日に東京農工大で開催予定の第 8 回イオン液体討論会のアナウンスがありました。その後、地下鉄で青葉山から仙台駅まで移動し、多くの方々に懇親会にご参加いただきました。鳥取大・伊藤敏幸先生の乾杯により懇親会が開始され、東北の地酒やワインを片手にイオン液体に関する熱い議論が交わされました。金沢大・高橋憲司先生の中締め後、東京方面など日帰りで戻られる方々が多かったようですが、熱気冷めやらず、仙台の夜が更けるまでご議論が続いた先生方もいらっしゃったようです。本年度の研究会は、基礎から応用に渡る材料やプロセス技術がテーマであったこともあり、企業からの参加者の割合が多い研究会となりました。参加された多くの方々が、イオン液体の科学的や学術的な面白さに加えて、イオン液体を用いた産業技術の応用展開に注目していることがうかがえる良い機会となりました。最後になりますが、会場の手配を始めとして、当日もお手伝いいただいた東北大の場合に対しませば、

最後になりますが、会場の手配を始めとして、当日もお手伝いいただいた東北大の 松本祐司先生と高奈秀匡先生および研究室の学生諸氏、イオン液体研究会事務局の 方々、座長をお願いした弊所の牧野貴至氏と河野雄樹氏に、この場をお借りして深く 感謝申し上げます。





写真:(左)研究会代表世話人・大野先生のご挨拶、(右)懇親会会場の様子

21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21) 参加報告

九州大学大学院工学研究院応用化学部門 助教 森川 全章

2017年6月18日~23日の間、イタリアのパドヴァにて開催された21st International Conference on Solid State Ionics (SSI-21) に参加しました。パドヴァは水の都ヴェネツィアから列車で30分、ヴェネト州の中心に位置する街です。ヨーロッパ最古の大学のひとつであるパドヴァ大学や世界遺産の植物園、サンタントニオ聖堂やジョットのフレスコ画が残るスクロヴェーニ礼拝堂など、北イタリア最古の都市として有名です。6月のイタリアは過ごしやすい気候と思いきや、日差しがことのほか強く、ホテルから会場まで徒歩30分の移動を5日間繰り返すだけでかなり日焼けしたような気がします。

SSI は二年に一度、固体イオニクスの国際学会として開催されています。21 回目となる今回の学会は、①エネルギーと環境分野、②情報通信技術とロボット工学分野、③生体系と生命科学分野、④イオン伝導材料の基礎と理論の4分野に分かれ、世界中から集まった研究者がイオニクスに関する最新の研究成果を発表し、議論が行われました。1,200名以上の参加者の内、ヨーロッパから約5割、アジアから3割、アメリカから1割程度の参加があり、アジアの中では日本が約半数の参加を占めていました。本学会はリチウムイオン電池や太陽電池をはじめとする電気デバイス、センサーやアクチュエーター開発などに関する研究



サンタントニオ聖堂



学会会場 (Padova Fiere) の入口

発表が多く、その中でイオン液体やイオン液体ポリマー、イオン液体ゲルを利用したデバイス作製と性能評価が盛んに行われ、これら電気デバイスの開発においてイオン液体が重要な地位を占めていることを再認識しました。私は、東京農工大学の大野弘幸先生や東京薬科大学の藤田恭子先生らがセッションオーガナイザーを務められた"Ionics meets bioscience"のセッションにおいて招待講演をさせていただきました。電池やセンサーなどの電気デバイスに関する研究がメインストリームである本学会において、バイオサイエンス分野の溶液系ソ

フトイオニクスに関するセッションが組まれたのは、今回が初めてとのことで、画期的な取り組みと思いました。

本セッションはバイオサイエンス分野におけるイオン液体の有用性や特異性に焦点を当てた研究発表が数多くなされました。例えば、大野先生のご講演では Kamlet-Taft パラメータを指標とすることにより、室温においてもセルロースを溶解できる亜リン酸型イオン液体の開発やバイオマスからセルロースとリグニンを別々に分離回収するプロセスが紹介されました。また、金沢大学の高橋憲司先生のご講演では、イオン液体中におけるセルロースのエステル化反応に関する詳細なメカニズムの解明、藤田先生のご講演では水和イオン液体へのタンパク質の溶解と安定化、ならびに電子移動反応速度の向上といった大変興味深い研究成果が紹介されました。私は、イオン液体と水の界面を利用したタンパク質カプセルの作製やイオン液体ーイオン結晶の光相転移とソーラー熱燃料への応用について発表させていただきました。本学会に参加してイオン液体が非常に幅広い分野の研究者により扱われていることを実感しました。「イオン」と「液体」は、研究の日用品ともいうべきものなので、多くの研究

者が多角的な視点から「イオン液体」を取り入れ、 多様な研究が展開されるのはイオン液体研究の 強みだと思います。

次回の SSI-22 は 2019 年 6 月 16 日~21 日の間、韓国のピョンチャンにて開催される予定です。燃料電池や二次電池、固体エレクトロニクスの発表分野に加えて、"Back to Ionics in Nature"というセッションが企画されています。これは、固体イオニクスの学会でありながら、生命や自然界のソフトイオニクス研究の重要性が認識され、学際的な研究が進むよう意図されたものと思います。今後もイオン液体を鎹として異分野の研究者が国際学会にて交流することにより、新しい研究アイデアやイノベーションが生まれるものと思います。



ポスター会場の様子

留学体験記 ~フランス国立科学研究庁植物高分子研究所~

京都大学大学院農学研究科森林科学専攻 学術振興会特別研究員(PD) 阿部 充

1. はじめに

私は、2014年3月に東京農工大学の大野弘幸教授(現在は同大学学長)のもとで博士号を取得し、同大学にて特任助教として1年間勤務した後、2015年4月より京都大学の西尾嘉之教授のもとで日本学術振興会特別研究員 (PD)として研究を行っています。この間、2016年5月から2017年3月まで、フランス国立科学研究庁植物高分子研究所 (CERMAV-CNRS)に留学し、西山義春上級研究員のもとで客員研究員として研究を行いました。今回、留学体験記を執筆させていただくにあたり、留学に至るまでの経緯や、日常生活、研究環境の違い、その他の悲喜こもごもなどをまとめました。今後留学を検討される方の一助となれば幸いです。また、このような執筆の機会をくださいました、編集委員の藤田恭子先生(東京薬科大学)にこの場を借りて深く御礼申し上げます。

2. 留学の動機と経緯

「科学の世界の第一線で活躍する研究者を目指すならば、海外での研究経験を積んでおくべき」と、学生の頃から複数の先生方にご教授いただいておりました。幸いなことに、博士後期課程 1 年次に、1 か月ほどアメリカのアラバマ大学に留学させていただく機会に恵まれました。慣れない地でもがいた経験や、日本とアメリカの研究環境・意識の違いの一端を感じられた経験は、その後の私の研究生活に大きな影響を与えました。しかしながら、短い期間であったこともあり、研究成果として目に見える何かを成し遂げることはできませんでした。そのため、今度はある程度まとまった期間滞在し、腰を据えて研究に打ち込みたいという思いをずっと抱いていました。その後、学位を取得し、1 年間の特任助教を経た後、幸いにも日本学術振興会特別研究員(PD)に採用され、京都大学の西尾嘉之教授のもと研究活動を行うこととなりました。特別研究員は、採用期間の半分(1 年半)を最長として、海外研究機関で研究経験を積むことが奨励されています。そこで、受け入れ研究者である西尾先生に、特別研究員としての3年間のうち1年を海外での武者修行に充てたい旨を伝えたところ、快く送り出してくださいました。

3. 研究の紹介と留学先の選択

私は、東京農工大学在籍時は植物バイオマスおよびその主成分であるセルロースという難溶性多糖類を溶解するイオン液体の研究開発に取り組んできました。京都に移ってからは、溶解の次のステップとして、セルロースの誘導体化反応の構築に取り組んでいます。イオン液体という低分子化合物の扱いには一通り慣れていましたが、それまでは単純に「溶かす」対象であったセルロースを高分子材料として扱うことに関しては、実験技術や関連項目の知

識などあらゆる面が不足しており、西尾先生の指導を受けながら日々悪戦苦闘していました。 CERMAV-CNRS には、植物バイオマスの構造解析や材料としての応用など幅広い段階に おける研究で世界のトップを走る研究者が多数在籍しており、セルロースの研究をする上で 世界有数の研究所です。CERMAV-CNRS の上級研究員である西山先生は、東京大学の磯貝 明教授、齋藤継之准教授らと共同で「森のノーベル賞」とも呼ばれるマルクス・ヴァーレン

ベリ賞を受賞されており、植物バイオマスの主成分であるセルロースの研究で世界の最先端を行く研究者です。西山先生とは、国際学会にて初めてお会いした際に研究のディスカッションを行い、その後も懇意にしていただいていました(当時は後に研究留学でお世話になろうとは夢にも思いませんでした)。受け入れについて相談したところ快く承諾してくださり、ここに約1年弱のフランス留学が決まりました。



CERMAV-CNRS の外観。グルノーブル大学の 構内にあります。

4. 留学手続きと入居

先達の留学体験記にもある通り、長期滞在ビザの申請から生活基盤を整えるまでの一連の作業は非常に手間と時間のかかるものでした。私の場合、留学が決まってから実際に渡仏するまでの時間は十分にあり、4 か月ほど前から余裕を持って準備に取り掛かることができました。しかしながら、一つ一つのやり取りに日本では考えられないほどの時間がかかり、気が付けば当初の渡航予定時期には間に合わない可能性が高くなっていました。後になって聞いたところ、そのほとんどはサインをもらうために書類がフランス国内関係各所を回っていた時間だったようです。特に郵便配達のシステムは日本と大きく異なり、わずかでも記載ミ

スがあれば届かないのは当然として、配送不可となり戻ってくるまでに何故か数週間程かかる場合などもあるとのことです(国内配送の話です)。先達の経験談から、このような遅配も考慮した上で先方と密に連絡を取りながら余裕を持って準備を始めたのですが、現実は予想をはるかに超えてくる場合があり、それに対する対応力もまた必要な力の一つであることを痛感しました。私の場合は、偶然にも学会へ参加するため日本に戻るタイミングがあり、それを利用して何とか事務手続きを完了させることができました



ベランダからの眺めとワイン

住む場所については、知り合いの研究者が親切にも探してくださり、スムーズに入居することができました。フランスでは、個人が所有するマンションの部屋内の一部を貸し出すというタイプの賃貸が珍しくなく、私の場合、元大学教員の女性の方のマンション内の一部を借りていました。同じように部屋を借りているフランス人の学生男女 1 名ずつがすでに住ん

でおり、キッチン、トイレ、シャワーについては彼らと共同利用でした。彼らはそれぞれ経営と物流を学ぶ博士学生と学部生であり、私とは全く異なる人生を歩んでいました。国も性別も人生観も異なる彼らと、ベランダから見える絶景を眺めながらワインを飲み語り合ったことは、とても貴重で面白い経験になりました。

5. グルノーブルについて

CERMAV-CNRS はフランス南東部のグルノーブルという都市にあります。グルノーブルには多くの大学や研究機関が存在しており、日本でいうところの茨城県つくば市に似ています。研究学園都市という性質上、自然に恵まれ、英語が通じる場面も多く、生活する上で特に困ることはありませんでした。「フランス人は英語を嫌う」という噂を耳にしていましたが、少なくとも僕の経験としてはそのようなことはなく、フランス語しか通じない場面に遭遇しても、近くの人に助けを求めれば快く通訳してくれました(ただし、散髪に関しては日本人美容師を探すことを強くお勧めします)。また、日本人も比較的多く、他分野の研究者や会社員、学生や主婦など、「グルノーブル在住の日本人」という仲間意識によって、普通ならばおよそ関わることのなかったであろう人々と仲良くなることができました。わざわざ海外に出て日本人と仲良くなるというのはおかしな話かもしれませんが、それもまた留学ならではの楽しみ方の一つなのではないかと思います。

6. 研究生活のあれこれ

CERMAV-CNRS は研究所であり、基本的に大学の学部生はいません。博士課程の学生は 在籍していますが、人数は多くありません。上で「基本的に」と書いたのは、インターンの学 部生がいるためです。フランスでは研究機関でのインターン経験がその後の就職活動におい て非常に大きく働くため、多くの学生がインターンを希望します(実際に採用されるのはご く一部)。彼らはよく働きますが、あくまでインターンであるため、期間は3か月から長くて 半年であり、激しく人員が入れ変わります。私が在籍した 1 年弱の間に、上級研究員も含め て全20数名ほどのグループにおいて実に11名ものメンバーが卒業し、また新たに加入しま した。そのような短いスパンで激しくメンバーが入れ替わる環境で流れを止めずに一貫した 研究を行うために、上級研究員の先生方は常に全体の俯瞰と研究の規格化・効率化を怠らず、 非常に効率的に研究をまとめ、また新たに展開していました。また、それと関連して、フラ ンス人研究者(西山先生を含む)はみな、オン・オフの切り替えがはっきりとしている印象 を受けました。例えば、研究所の開いている時間は厳密に決められており、平日は21時にな ると完全にロックされます(研究所内に取り残されると次の日まで身動きが取れません)。こ のとき、21時前に急いで研究所を出てくるのは決まって(私を含む)日本人とベトナム人で あり、フランス人は19時頃には帰宅するのが一般的でした。午前と午後の決まった時間には 必ずコーヒーブレイクを取り、同僚と雑談やラフなディスカッションを行ってリフレッシュ しながら互いに刺激を与え合っていました。時間内にきっちりと仕事を終わらせて夜と休日 はしっかりと休み、数多くの質の高い論文を出すという取り組み方には非常に感服しました。 このように、公私を明確に分け、公のクオリティのために私を大切にし、私のクオリティの

ために公に全力を尽くすという姿勢は見習うべきと思いました(とはいえ一朝一夕に真似できるわけもなく、幾度となく 21 時前のアラームに追われる生活を送ったのですが)。また、効率的な研究活動を可能としている理由のもう一つには、垣根のないディスカッションがあるのだと思います。学生たちは、例え相手が自分のボスであっても、直接指導を受けていない少し離れた研究者であっても、臆せずに Non.を突きつけ、自身の考えをぶつけていました。一方で研究者のほうも、そのような意見を受け止め、楽しみながらディスカッションを行っていました。「学生は知識や経験が十分ではない反面、常識に囚われない発想をする。だから楽しいんだ。」と言い、頻繁にディスカッションを行いながら新たな着想を得ていたようでした。このような関係性は、本当に研究を楽しんでおり、共に夢を追う仲間として認め合っているからこそなのだと思います。

私は1年弱の滞在の間に、学生にイオン液体の合成法を教えたり、試薬発注トラブルで2か月もの間メインの研究が進まなかったり、特異な結果が得られてはまと解析を重ねた末に装置の不具合による乱れであることが判明したり、研究所の親睦会でフランスの国技であるペタンクに挑戦して見事に蹴散らされたりなど、悲喜こもごも、様々な経験をしました。最終的には研究成果を無事に論文にまとめることができ、大きな喜びと沢山のサンプルを抱えて帰国の途につきました。



陸上のカーリング、ペタンク。週末になると公園や広場でペタンクに興じる家族やグループが多数見られます。後方左から二人目が筆者。

7. おわりに

私の場合、理解ある先生方に囲まれ、特別研究員という恵まれた環境も相まって留学することができました。もし現在、幸運にも留学のチャンスがある方は、決して臆することなく行かれることをお勧めします。そのようなチャンスが見当たらない場合は、諦めずに探してください。大学のプログラムであったり、学会で知り合った先生からお話をいただいたりなど、チャンスは意外と溢れています。もちろん留学すれば良いというものではないので、渡航先と内容については指導教員等、経験豊富な先生方とよく相談してください。とは言え、行かずに後悔するよりも、思い切って飛び込むことを強くお勧めします。Bon Voyage!



研究室紹介 ~大阪大学 桑畑研究室~

大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻

大阪大学 大学院工学研究科にある桑畑研究室は、桑畑 進先生が 2002 年 4 月に教授へ昇進されたのを機にスタートしました。研究室のメンバー構成は、2017 年 8 月現在、桑畑 進教授、津田哲哉准教授、上松太郎助教(テニュアトラック)、松本 ークロスアポイントメント特任准教授(産総研関西センター 上級主任研究員)らの教員、特任研究員 1 名、秘書 1 名と 19 名の学生(博士後期課程:3 名、博士前期課程:11 名、学部生:5 名)となっています。桑畑研究室は様々なバックグラウンド(企業での勤務経験あり、子育て経験あり、研究室を複数経験済、海外留学経験あり、日本語が話せないなど・・・)を持つ人達が集まっているため、多様な価値観を知ることのできる刺激的な環境が整っています。

桑畑研究室は応用化学専攻の応用電気化学領域に属する研究室です。電気化学と言えば、イメージしやすいのが電池ですので、電池の研究をしているの?と思われるかもしれません。もちろん、電池に関わる研究も行っています。しかし、電気化学の魅力は、電気エネルギーと化学エネルギーを直接変換できるところにあり、電池の他にも多くの技術シーズが眠っています。そんな電気化学の無限の可能性に対して、当研究室では2つのキーワードからアプローチしています。1つ目は、読者の方にはお馴染みである水や有機溶媒にはない特徴を持つ「第3の液体」であるイオン液体です。桑畑研究室では、新規なイオン液体の開発・物性評価や電解液としての利用に留まらず、機能性ナノ粒子の合成や新規な分析技術の構築など、探検隊のごとく、未踏研究領域の開拓に取り組んでいます。2つ目は、量子ドットです。量子ドット(半導体ナノ粒子とも言われています。)は、条件によって蛍光発光することがあります。最近では、既存の蛍光体を凌ぐ量子ドットも開発され、液晶ディスプレイに使用される

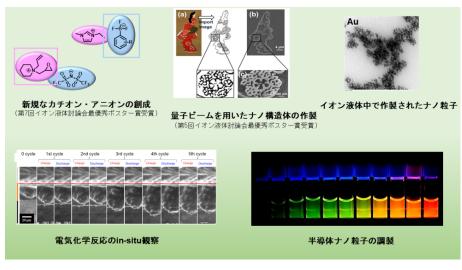


図1 桑畑研究室の研究展開

など、大世代います。 大世代います。 としていないで心と を変を中化を 生ののでいる。 大生でいるとののでは、 とののでいる。 大生でいるとののでは、 とののでいる。 がより、 がいるので、 がいるので、 がいるので、 がいるが、 がいるので、 がいるが、 がいるが、 がいるが、 がいるが、 はいるが、 にののでいるが、 がいるが、 がいるが、 はいるが、 にののでいるが、 はいるが、 がいるが、 はいるが、 はいなが、 はいなが、 はいなが、 はいなが、 はいが、 はいが、

次に、イオン液体グループの研究展開について、もう少し詳しく説明させて頂きます。

・新規イオン液体用アニオンの開発と応用展開

イオン液体はカチオンとアニオンの組み合わせにより物性が大きく変化することが知られています。しかし、アニオン種の合成はカチオン種と比較して格段に困難であることから、その種類はカチオン種より少なく、イオン液体の物性制御をイオン種の組み替えによって行うには限界がありました。当研究室では、芳香環を有する新規なアニオンを 40 種以上開発してきました。これにより、構造中の芳香環に様々な置換基を導入することで物性の変化が期待できるだけでなく、イオンや液体構造と物性の関係を系統的に検討することが可能となりました。この研究から新たな技術シーズがたくさん生まれています。

・イオン液体を利用した金属ナノ粒子の合成と応用

一般的にナノ粒子を合成する際には、ナノ粒子の表面が活性であるため、粒子を安定化させるための添加剤が必要となります。しかし、イオン液体を溶媒とした場合、イオン液体自身がナノ粒子を安定化することができるため、表面安定化剤の添加が不要となります。その点に注目し、当研究室では、今までにイオン液体と量子ビーム照射技術やスパッタリング・レーザーアブレーション装置を組み合わせた新たなナノ粒子合成法などを開発してきました。いずれも短時間での合成が可能であるため、高い生産性が期待されます。最近では、ワンポッドプロセスで白金合金ナノ粒子を担持した燃料電池用電極触媒を合成することにも成功しており、市販の電極触媒を上回る性能を示すものも得られています。

・イオン液体を利用した電極反応の in-situ 観察

イオン液体は非帯電性、難揮発性であることから、真空条件を必要とする分析装置との相性が良く、新たな分析手法が数多く提案されています。桑畑研究室では、イオン液体と電子顕微鏡を組み合わせた分析技術の確立に取り組んでいます。例えば、イオン液体を用いた新規な生体試料電子顕微鏡観察法や様々な物理化学反応の in-situ 観察法などが挙げられます。後者については、難揮発性電解質を用いる次世代電気化学デバイスが抱える課題を解決するヒントが視覚的に得られるため、注目度の高い研究テーマです。現在は、次世代高容量リチウムイオン二次電池用負極活物質として注目されるSiの充放電挙動を主な観察対象としています。この研究を行っている学生たちはイオン液体が多すぎると観察対象が見えなくなる一方で、イオン液体が少ないと電極反応が起こらないというジレンマと(先生の知らないところで)日々戦っています。

・塩化アルミニウム系イオン液体を用いたナノ材料設計と蓄電池開発

塩化アルミニウム系イオン液体は古くからよく知られているイオン液体系です。このイオン液体を電解液に用いると、電気化学的なアルミニウムの析出・溶解反応を常温で起こすこ

とができます。その特徴を利用し、アルミニウムの析出・溶解反応を負極に利用した新しい タイプの畜電池の開発や高耐食アルミニウム合金めっき、アルミニウムナノ・マイクロ構造 体(テンプレートフリー)の作製などを行っています。

最後に、私たちが研究室外の方からよく訊かれる質問に対して、Q&A 形式で回答したいと思います。

Q1 桑畑研究室での日常はどんな感じですか?

A1 図 2 をご覧ください。一日の生活を電池残量に見立てました。(残量あるやん!まだまだ実験できるんちゃう?と某 K 先生に言われそうですが・・・)

いわゆるコアタイムは 09:30~17:30 です。実験などの作業の時間が始まってしまえば 1 人ですが、昼食や夕食などの休憩時間はメンバーとの会話が絶えない楽しい時間です。今年はプロテイン片手に肉体改造に取り組む学生が多いです。

イオン液体グループは月曜日のお昼に口頭で前週の研究結果とその週の予定を報告します。 研究室全体では、水曜日に 2~3 人ずつ検討会(研究報告会)と雑誌会を行います。自分の専 門と異なる分野の話をたくさん聞けるので、幅広い知識を身に付けるとても良い機会になっ ていると思います。



図2 桑畑研究室の生活

Q2 どんなイベントがありますか?

A2 簡単にまとめると図3のようになります。桑畑先生が宴会部長(いや、社長とすべきか・・・) ということもあって、コンパが多いなという感想を持たれると思います。もちろん、学生の我々もそう思っています。そんな中で、一番特徴的であると思うのは彩都コンパです(彩都:大阪北部にある緑豊かなベッドタウン)。毎年ゴールデンウィークの時期に開催され、OBの

方(ご家族連れの方も多いです。)もご参加されるとても大きな規模のコンパです。桑畑先生のお力添えによってキッチンスタジオが利用できるため、そこで、現役生たちが 3 グループに分かれて OMOTENASHI のために料理を作り、女子力を競います(楽しく!がモットーなので順位付けや景品贈呈といったことはしていません。け、決して予算上の問題ではありませんよ!)。多くの先輩方とお話しする機会は貴重であり、とても勉強になるお話を聞くことができます。学会は電気化学系を主として、イオン液体やナノ材料関連の会議に参加しています。年に 3 回開催される電気化学会 関西支部主催の関西電気化学研究会には、研究室のみんなで参加しています。



図3 桑畑研究室の一年

Q3 桑畑先生はどんな方ですか?

A3 学会などでお会いになったことのある方はおわかりだと思いますが、見たまんまの通り、とても明るい先生です。皆さんが想像する関西人そのままの方で、喋るのがとてもお好きです。発表練習などの際には鬼のように厳しいですが、その他の時間ではフレンドリーに話しかけてくださいます。最近は、大学の運営や学外での業務が増え、研究室を不在にされることも多いですが、コンパなどでは学生との時間を大切にしてくださっています。右の写真(図4)は、大学院入試を受ける学生を激励するコンパでの1コマです。コンパではいつも、誰よりも率先して楽しんでおられます。



図4桑畑先生

以上が桑畑研究室の紹介となりますが、今年度はこのようなメンバー(図 5)で、大阪・吹田(かの有名な太陽の塔があります!)の地で日々頑張っております。メンバーに女子学生が少ないのは、阪大内でも男子工学部と揶揄される所以ですね…。それはさておき、これからもいろんな人が集う、明るく楽しく元気な桑畑研究室であり続けたいと思っています。桑畑研究室のメンバーが読者のみなさんとイオン液体討論会などでお会いする機会もあるかと思いますが、その節にはどうぞよろしくお願いします。



図 5 2017 年度 桑畑研究室集合写真

(文 細矢 佳, 上村 祐也, 佐々木 友弥)

Announcement

イオン液体研究会関連行事のご案内

イオン液体研究会主催会議

■第8回イオン液体討論会■

主催	イオン液体研究会					
日時	平成 29(2017)年 11 月 23 日 (木、祝日)、24 日(金)					
会 場	東京農工大学 小金井キャンパス					
	口頭発表:新 1 号館グリーンホール					
	ポスター発表:140 周年記念会館(エリプス)					
テーマ	イオン液体に関する全ての研究分野					
招待講演	伊藤敏幸氏(鳥取大学)					
	Prof. Dr. Udo Kragl (Universität Rodstock, Germany)					
口頭発表	1 講演あたり 20 分(15 分発表、5 分討論)					
ポスター発表	ポスター発表(ポスター賞を授与)					
	※ポスターは英文での作成を推奨					
参加登録費	イオン液体研究会会員 予約 4,000円 当日 6,000円					
(講演要旨集	協賛学協会員 予約 4,000 円 当日 6,000 円					
一冊を含む)	非会員					
iii C I O /	学 生 予約 2,000円 当日 4,000円					
参加申込	WEB 参加締切日:平成 29 年 11 月 10 日(金)					
発表申込	平成 29 年 9 月 21 日 (木) 締め切り					
予稿提出	平成 29 年 10 月 19 日(木)締め切り					
懇親会	11月23日(木)講演終了後 会場: 140周年記念会館(エリプス)					
	懇親会参加費:5,000 円 学生:3,000 円。					

■第2回イオン液体研究会 「若手の会」■

開催日時:11月22日(水) 13時~17時

(*現時点での予定です。当日の時間は HP にてご確認ください。)

場 所:東京農工大学 工学部 科学博物館講堂

参加費:無料

備 考:終了後、農工大周辺にて懇親会

Editorial Note

■編集後記

今号より編集委員会に参加させていただくことになりました。イオン液体研究会の活発な活動に貢献できるよう努力いたしますので、よろしくお願いいたします。今回は代表世話人大野先生による巻頭言に始まり、特集記事ナトリウム二次電池用イオン液体電解質の展開、研究会開催報告、SSI-21 参加報告、留学体験記、桑畑研の紹介と充実した内容に仕上がっています。ご執筆いただきました皆様に心より御礼申し上げます。今年の討論会も近づいて参りましたが、皆様にお会いし、熱い議論を交わすのを楽しみにしております。また、サーキュラーの記事についてもご意見や執筆者のご提案等ございましたら、編集委員まで是非お知らせください。

(京都大学 松本一彦)

■編集委員

松本 一彦(京都大学エネルギー科学研究科・准教授) 小久保 尚(横浜国立大学工学研究院・特別研究教員) 黒田 浩介(金沢大学理工研究域・特任助教)

サーキュラー9 号まで

木村 佳文(同志社大学理工学部·教授) 藤田 恭子(東京薬科大学薬学部・講師)

■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