



イオン液体研究会

サーキュラーNo.24

CONTENTS

- P1 特別寄稿**
液体の塩に学ぶ ―表面と界面の物理化学―
東京工業大学(現・東京科学大学)名誉教授 大内幸雄
- P29 Topics**
金属電池とイオン液体
京都大学大学院エネルギー科学研究科 松本 一彦
- P40 開催報告**
第14回イオン液体討論会開催報告
産業技術総合研究所 河野雄樹、金久保光央
- P42 若手シンポジウム(第7回若手の会)開催報告**
京都大学エネルギー理工学研究所 山本 貴之
- P44 分子研研究会開催報告「複雑系へのアプローチ ～物質の複雑性をどこまで予測できるのか？」**
東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 北田 敦
- P46 受賞報告**
第14回イオン液体討論会 受賞者
- P49 学会参加**
PRiME 2024 参加報告
慶應義塾大学院 理工学研究科総合デザイン工学専攻電気化学研究室 修士1年 米田健太郎
- P51 事務局からの連絡**
第14回イオン液体討論会など

Looking back

液体の塩に学ぶ —表面と界面の物理化学—

東京工業大学(現・東京科学大学)名誉教授 大内幸雄

「はじめに」

イオン液体研究会のサーキュラーに「特別寄稿」のご依頼を受けた。お断り申し上げる訳にもいかず”Yes”とお返しし、これまでに書かれた寄稿を改めて拝読させていただいた。読了後、先ずもってこのご依頼を受けた事を後悔した。後先を考えず安易に事を進めてしまう悪癖は昔からだ。落ち着いて考えてみれば明らかだった。イオン液体の学理を打ち立てたわけでも工学部出身の身として社会に貢献したわけでもなく、況やその先鞭をつけたわけでもない。成果と言われている物も、只々その時の自身の琴線に触れた、成程と思いついたものが形になって残っただけである。それらを並べてみたところで何故そう並んでいるのかを説明するのは難しい。自分にはそれらの並びが自然に思えても、それを体系化するには学術の力量を欠いている。怠け者ゆえ量も多くはない。「特別寄稿」に何を寄稿すべきか本当に悩んだ。大きな目標を持ち、それに向かって敢然と研究を進められる研究者には年齢性差を越えて心からの敬意を表するものだが、自分にそれが無いのは自分が良く知っている。退職しても雑事は結構降ってくる。雑事の火の粉を振り払うことにかまけて何も書かず、現役時代に思いを巡らせる日々が続いていた。ある時、以前御指導を賜った方と何気ない遣り取りがあった。些細な会話だったが、頂戴した一言が(ご本人の意図とは別だろうが)身に染みた。目標のない雑駁な研究にも多くの学びがあったこと、その一つ二つを掻い摘んで書き記しておくことには些かの意味があるかもしれない。以下、副題には物理化学と記しているが、大半が学術には程遠い思い出話しの漫談である。研究生活で得た学びの幾つかをあえて纏めてみたが、お付き合い頂ければ幸いである。

「東京工業大学時代」

—学部—

1978年、一浪して東京工業大学2類に入学した。共通一次試験(後のセンター試験、共通テストに続く)前の最後の一般入試で後が無く、背水の陣で受験したことを思い出す。当時の東工大は人文社会系の入試科目が現代国語だけしか無く、自分の学力で目指せる国立大学は東工大しか無かった。得意だった数学で失敗し、大嫌いだった現代国語で奇跡の復活を遂げた(筈である。大問2題とも浪人時代の暗〜い愛読書から出題されたので)。あの雑学が無ければ私は此処に居ない。人生、何が幸いするか分からないと実感した。入学できた2類は金属、無機、有機の材料系3学科で構成されていた。開学以来の長い歴史と伝統を誇り、産業界との繋がりもあって就職はピカールであったが、当時は機械系(4類)、電気・電子系(5類)、建築・土木系(6類)に押されて不人気の「類」であった。私のキャリアはなんとか滑り込んだ「材料」でスタートしたことに

Looking back

なる。1 年次の担任は後に学位取得までお世話になる有機材料工学科の福田敦夫先生(当時、助教授)で 100%物理学科ご出身の異色の経歴をお持ちであった。元々「アルカリハライドのヤーンテラー効果のマイクロ波分光」研究に従事しておられたが、東工大に奉職されてから紆余曲折を経て固体と液体の中間相である「液晶」研究に取り組み、後に強誘電性液晶の表面安定化効果や反強誘電性液晶の発見などで世界的にも名を馳せられた著名な先生である。東工大を退職した今にして思えば、先生の研究テーマに対するご決断には頭が下がる。後年、「大内君も「生みの苦しみ」を味わわないとねえ」と幾度となく仰られたものである。個性とは考えに考え抜いた先の 1 点にしか存在しないことを思い知らされた。先生にお目にかかった折に「先生はアルカリハライドから液晶に移られましたが、私は液晶からイオン液体に移りました。逆方向に進んだのも先生の不肖の弟子だったからですかねえ。」と冗談めかしてお話したところ、呵呵大笑されたことを思い出す。

東工大有機材料工学科の福田研究室には卒業研究、修士課程、博士課程、助手 3 年間の計 9 年間在籍し、福田敦夫先生、竹添秀男先生には大変お世話になった。竹添先生も福田先生と同じく 100%物理学科のご出身で、私が卒研生として福田研に配属した折は助手をお務めになっておられた。キラルネマティック液晶の特性反射(らせん構造周期によるブラッグ反射)の精密測定用にスペクトロメーターを組み上げて頂き、研究が一気に進展したことを思い出す。実は卒研配属した翌日に福田先生から一本の論文(Ref. 1)を渡され、特性反射の理論計算を東工大の大型計算機を使って始めることになったのだが、当時修士 2 年生の S さんに御指導いただいて何とか Fortran を廻せるようになった。嬉しくなって色々パラメータを振って(調子にのって)計算をしていたところ、斜入射条件において偏光依存の無い反射帯(全反射帯)が出現することを全く偶然に見つけた。この全反射帯はどの液晶の教科書にも書かれていないし、私が福田先生から渡されて勉強した論文にも言及されていない。少し調べてみると、一部に荒い近似を使った計算例が提案されていたが真偽の程は不明である。興奮して福田先生に報告すると、先生は直ぐに計算を止めて実験に取り掛かるよう指示された。9 月末だったろうか。

私が精密測定に堪えられるキラルネマティック液晶のモノドメイン(一様配向・単結晶状態)試料を作成することになり、竹添先生には精密反射測定用スペクトロメーターを組み上げて頂くことになった。試料ステージ廻りの特殊部品、レンズホルダーやら何やら足りない治具を竹添先生は旋盤とフライス盤を使ってサラサラと作っていかれる。スペクトロメーターは 10 日間ほどで出来上がった。光学機器の取り扱いを知らない無知な 4 年生には竹添先生の一挙手一投足が神業のように思えた。翻ってキラルネマティック液晶のモノドメイン試料は中々出来ない。配向させるべき液晶化合物は決まっていたので、是非ともその液晶を使う必要があった。スライドガラスを切って超音波洗浄、配向膜塗布、柔らかい布で一軸方向にラビング、その後スパーサーを挟んでセル組み、液晶充填とシェアリング(上下基板を僅かに擦り合わせて微小流動を起しキラルネマティック液晶の単一配向試料を作成する職人技)、偏光顕微鏡で組織観察をして一軸配向のモノドメインが出来ているかどうか確認する。先輩から研究室の秘伝を教わっても全く上手く行かない。先輩

Looking back

でも上手く行かない。竹添先生には「イイ試料が出来たら教えてね」と指示されていたが、先生に返事が出来ず悶々としていた。仲間うちでは並ばない液晶との烙印も押された。クリスマスも正月も無い。研究室に(内緒で)籠って試料作製にトライし続けたが、無常にも卒論発表の日は迫る。ある時、試料作製に疲れ切って自分のデスクに戻り、雑誌会のプレゼンの準備に取り掛かろうとしたとき、反射スペクトル測定の参考文献で半球型ドームプリズムを使った実験配置図が目に留まった。今までは1mm厚のスライドガラスで平行平板のサンドイッチ型セルを作っていたのだが、シェアリングの際にフニャフニャして定型を保てていなかった。らせん軸の配列を保持できない事がモードメインを作成できない原因の一つだった。アレコレ思案を重ねたところ、条件さえ整えれば比較的安価な直角プリズムでも同様な反射実験が出来る事が分かった。福田先生にお願いして1個1300円(1981年当時、まだ憶えている。)のBK7(材質)、 $\lambda/4$ (表面平滑度)の直角プリズムを2組(4個)購入して頂いた。この時点で卒論発表の10日前。データは夏にやったFortranの計算出力のみ。卒論発表のストーリーも何も無かった。直角プリズムは在庫品だったので翌々日には入手出来たが、涙が出るほど嬉しかった。当時研究室の台所事情は大変苦しく、4年生ごときが思い付きでホイホイ消耗品を買っていただける状況では無かった。有る物で何とか工夫しないとイケない。(実験工場で拾った)アルミ板の切れ端を整形加工して特製プリズムホルダーを作成し、スライドガラスとプリズムの合体セルを作ったのが1週間前。試料作製の手順も液晶化合物の特性を踏まえて再考し、液晶化合物の充填温度を制御しながらシェアリング出来るように細工した。ここで卒論発表5日前。さらに悪戦苦闘すること2日間。発表の3日前の夜中、遂に液晶分子が並んだ。偏光顕微鏡で組織観察しなくても直ぐに分かった。液晶に接しているプリズム面が鮮やかな反射光を呈している。色付きの金属光沢の輝き、照明の反射光が眩しい。プリズムの傾きを変えると(入射角を斜入射側に振ると)反射色がブルーシフトして偏光依存性が無くなる。全反射だった。夏休みの計算結果が見事に再現されていた。丑三つ時だったが興奮して寝られない。翌朝、竹添先生を捕まえて反射スペクトルを測定した。精密反射測定用スペクトロメーターは8ビットのワンボードマイコン制御。バックアップ用につけたチャートレコーダーにスペクトルが表示される。これを眺めただけで実験結果が妥当であることを先生も私も直ちに理解した。スペクトルのサイドビートまで読み取れる(図1)。モードメインの質の高さが測定結果に大いに反映されている。これには竹添先生も驚いておられた。ここまでの結果は予想されておられなかったようだ。チャートレコーダーを見ながら卒論発表のストーリーを考える。測定後、8ビットパソコンからバイナリーデータを読み出してトレーシングペーパーにロットリングで図面を手書きし、ミニコピーフィルムで白黒写真を撮影、ブルースライドに転写する。昔はパワーポイントもレーザープリンターも無かったので全部手作業でスライドを作った。この作業に丸1日かかった。発表日の朝にブルースライドが完成。発表練習なしのぶっつけ本番。よくまあ体がもったと思う。

Looking back

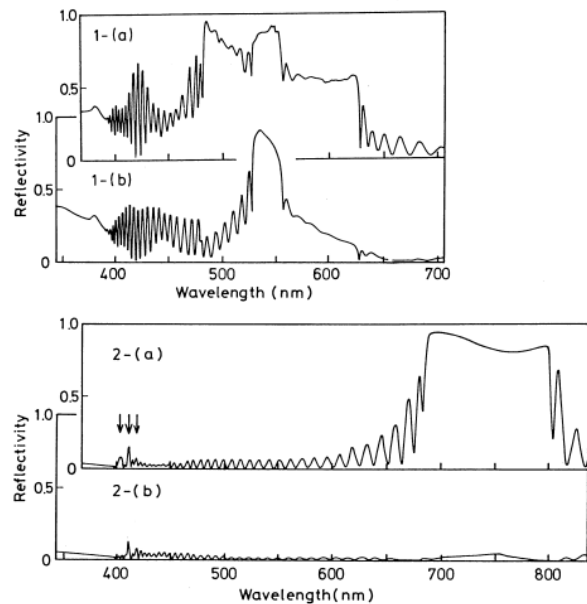


図1 キラルネマチック液晶の偏光反射スペクトル。上段1は55deg入射（斜入射）、下段2は32deg入射（直入射に近い）。添え字(a)：左円偏光、添え字(b)：右円偏光。直入射に近い2-(a)、2-(b)では、左円偏光のみを反射する選択反射が700nm～800nmに観測されるが、斜入射の1-(a)、1-(b)では540nmに何れの偏光でも反射する全反射領域が観測されている。細かいサイドバンドも含めて計算と一致した。(Ref. 2)

卒論のデータは竹添先生が直ぐに論文化された(Ref.2)。その頃は博士課程に進学することなど考えもしなかったので論文化には全く無頓着だったが、第二著者として論文に名前が載る事が無邪気に嬉しかった。良くも悪くもこれで浮かれた。些細な努力が実を結んで成果が出た(つもり)、廻りもこれを「ヨイショ」して下さったので調子に乗ってしまった。結果、良く言えば元気な学生、悪く言えば自分中心の生意気な学生になった。卒論後すぐさま3週間欧州一人旅を敢行し、ハンブルグのドイツ電子シンクロトロン(DESY)、パリ南大学、マックスプランク研究所、マンチェスター大学を訪ねた。在外中の先輩やら学科の助手の先生、福田先生・竹添先生に紹介状を頂く等のコネを使って複数の研究施設を訪問したのだが、先方の先生方もよくぞ受け入れて下さったと思う。パリ南大学、マンチェスター大学には液晶の分野で著名な先生がおられて、都合4人の先生にお目にかかれたのは得難い経験だった。後年、博士課程学生・助手になった折にはもう少し近くお話できたが、先生方にすれば日本の福田研究室の卒論生が(まともなアポも取らずに、電子メールが無かったので)挨拶に来た、福田先生のお名前もあるし(丁度 break の時間なので)お茶をご一緒に、と時間を作って下さった。普通はそれで終わる。ただ、卒論の特性反射・全反射の話を持ち出すと先生方の目の色が変わったのには驚いた。私の元ネタ論文は彼らにすればそれなりに知己を得た方のご研究、ポピュラーな話題だったのである。時間にすれば15分位の事だったが、表情がガラッと変わって、計算はどうだ、そのマトリックスを対角化したら固有値・固有ベ

Looking back

クトルが出るだろう？と核心をついた質問が飛んでくる。この先生は本当に分かって質問して下さる、と思いながら、たどたどしい英語を紡ぐ。東工大に戻ったら早速やろうと思っていたアイデアを次から次へと指摘されるのだから嬉しくない筈が無い。全く予想もしていなかった、卒論発表会とは異なるサイエンスの一コマだった。

初めての海外旅行だったので名所旧跡・地元グルメも悪くなかったが、一人旅ゆえの失敗もしたし無理も重ねた。同じことを今やれと言われてもおそらく出来ないと思う。ただ、其々の場所で体験したサイエンスの感動はその無理やりが無ければ得られなかったに違いない。無謀の一步手前で綱渡りをして帰って来れたのは只々若かったからである。若さという得体の知れないエネルギーが背中を押してくれていた、そんな気がする。後年、紆余曲折を経て博士課程進学を決断したが、卒論を巡るこの小さな体験がその理由の一つになっていた。福田先生は「博士課程に来い」とは言われなかったし「博士号を取っても直ぐには食えなかったからなあ。」と、ある意味正直な想いを語られた。ただ、卒論に纏わる多くの出来事や日々のディスカッションを通して「自分のような者でもやれるかもしれない」と自然に思わせて下さったことは、どんなに洒落たパンフレットよりも説得力があった。欧州の3週間も、気を付けて行って来いよ、●●先生に宜しく、である。結局のところはお釈迦様の手のひらの上で踊らせて頂けただけだった。時代の雰囲気もあったかもしれないが幸運だったと思う。感謝申し上げるのみである。

—大学院—

福田研究室・修士課程では卒論のテーマを発展させ、キラル誘起らせん構造の光伝播に関する実験と理論計算に従事した。博士課程では進学そのものに悩んだが、応用研究の視点を取り入れてテーマを変え、強誘電性液晶の表面安定化と電気光学効果に関する研究に従事することになった。強誘電性液晶も化合物的にはキラル分子であるため、キラルネマティック液晶と同様、研究室で普通に使われる液晶化合物の一つであった。また、私の博士課程時代(1980年代後半以降)は今では当たり前の高精細液晶ディスプレイが無く、その開発が業界の悲願だった事が幸いした。表面安定化強誘電性液晶の電気光学効果はその高速応答性にアドバンテージがあり、チャンピオンデータはマイクロ秒にも達する。ネマティック液晶がミリ秒だから実に 10^3 倍速い、この液晶素子の大面積化が出来れば高精細ディスプレイは目と鼻の先と言われた。国際会議でアングラ情報を集めて研究室で密に検討を加えていた頃、少し遅れて世間も注目し始めた。手狭な実験室は関連企業からの研究生で溢れかえる、場所が無いので廊下にまで作業机が置かれる、など工学部的に大変騒がしくなった。その中での博士課程進学でありテーマ決めでもあった。プロセスエンジニアリング的には強誘電性液晶を如何にして並べるか、学術としては強誘電性液晶の電気光学効果の実体は何か、どのように処理すれば特性を維持できるかが研究の主題であった。研究室の方向性としては後者のトピックスが宜しいという事で、私は電気光学効果の実体を時系列解析することになった。それにはマイクロ秒の時系列観察が可能な偏光顕微鏡がどうしても必要だったが、そのような顕微鏡は何処にも売られていない。先ずそれを開発しなければならな

Looking back

かった。幸い同じ学科の研究室に別用途で使われているストロボ光源があったので、それを借用して輝度が十分かどうか(カタログスペックと照らして)確認したり、(当時は写真と言えば銀塩フィルムなので)実際にカラーフィルムを使ってコマ撮り写真(もどき)を撮影して、このプロジェクトが行けるかどうか値踏みした。顕微鏡への組み込み治具も作れそうだしリレーレンズも使えそうなやつをガラクタ箱から拾ってきた。価格的にも福田先生にお願いできる範囲に収まっている。問題だったのは、コマ撮り写真を撮影するためにストロボ発光の遅延時間を設定するタイマーコントローラーが必要だった事。その出力を使って私の寄せ集め装置群も制御しなければならない。そんなものは何処にも売っていない。それでも意を決して福田先生にプロジェクトの概要を説明し、ストロボ光源の購入をお願いした。「遅延時間のセットはどうするの?」と聞かれて即座に「作ります。」と答えた。電子回路(の実学)は全くの未経験、でもやらないと進まない。友人・知人に聞きまくり(流石、東工大!)、試行錯誤の末、秋葉原でシンクロナスカウンターICを買ってきて2ヵ月かけて自作したが、成果の程は絶大だった。偏光顕微鏡のストロボ写真(図2)を撮りまくり、表面安定化強誘電性液晶の電気光学効果(正負領域のドメイン反転)に伴う配向ベクトルの転傾(disclination)ダイナミクスを解析して工学博士の学位を取得した(Ref.3)。友人からは「お前は写真集で博士号を取った」と揶揄されたが、あながち嘘でもないと言われるに任せた。ただ、小さな治具でも装置でも自作すると大変勉強になったし、競合他者との差別化が容易に出来て良い仕事に繋がる事が多かった。直ぐに入手できるものでやったことは他のグループに直ぐに真似されたように思う。

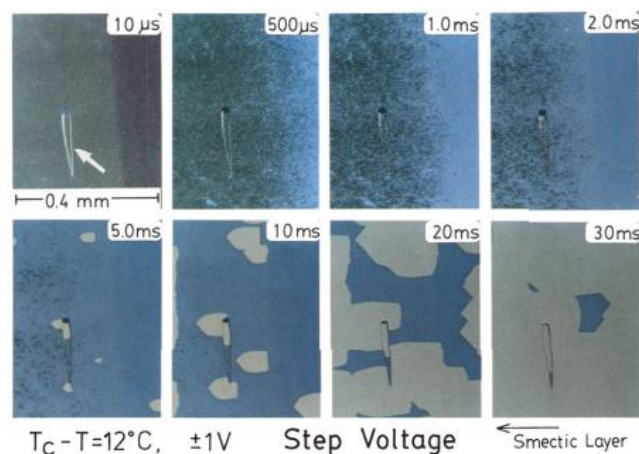


図2 表面安定化強誘電性液晶の電場印加による電気光学効果のストロボ写真。パルス波形印加後、暗視野から明視野にドメイン反転している。特徴的なパターンは転傾(disclination)の生成と消滅によるものである。(Ref.3)

一 助手と渡米前夜

工学博士の学位を1987年3月に取得し、引き続き福田・竹添研究室に助手として奉職した。助手を務めておられた竹添先生が助教授に昇任され、助手のポストが空席になったからである。博士課程在籍中は液晶ディスプレイ絡みの電気会社に就職するつもりだったが、大学に残れる

Looking back

のであれば大変有難い事と応募させて頂いた。これも本当に幸運だったと思う。ただ、福田先生からは「3年は居ろ、でも5年は居るな」と辞令交付の日に強く申し渡された。その時分の研究室は後の反強誘電性液晶の発見(Ref. 4, 5)に繋がる興味深いデータが取れ始めており、活気に溢れていた時期だったと思う。自分としてももう少し強誘電・反強誘電性液晶の仕事を続けたかったのでお誘い頂けるのは大変嬉しかったし、初っ端から「辞め時」を指示されても全く気にならなかった。

それから2年半ほど経ち、反強誘電性液晶の発見で研究室が沸き返っていた3年目の夏頃だったと思うが、福田先生に「先生が仰られたお約束の3年が近づきましたので次の職を探そうと思います。」「海外のポスドク(PD)を考えていますので推薦状を書いていただくと大変有難いです。」と申し出た。当時はまだ電子メールはポピュラーでは無かったので、PD 枠を問い合わせる手紙を書いて福田先生の推薦状も添えて方々にばら撒いた。液晶物理の分野で15本位は書いたかどうか、返事の打率は3割位。真ともな Yes は1件だけ。Yes/No の間が1件、No が数件あったかどうか。問い合わせた時期も悪かった。向こうの新学期は大体9月だから研究室運営的にも新しいPDの方が決まった後。当然知っておくべきお作法なのだが、世間知らずで誠に呑気なものだった。ただ、真ともな Yes は強誘電性液晶の大御所:Colorado 大学・物理の Noel Clark 先生から頂戴し、当時の日本人PDとしては破格の3万5000ドルを提示して下さっていた。(この当時は人種・地域によって給料に差があるのは普通のことだったから、この給料は例外中の例外だと竹添先生に言われた)。Clark 先生と福田先生は friendly competitor と呼べる間柄で、情報交換なども密にしておられたから、私に対する評価と言うよりも福田・竹添研究室に対する評価であったし、私に提示された給料は研究室のノウハウに対する対価でもあった筈である。もう1件の Yes/No ミックスの返信はカリフォルニア大学バークレー校・物理の Yuen Ron Shen 先生からだった。最終的には Shen 先生の研究室にお世話になったのだが、手紙に曰く、「(PD の枠は埋まっているから)貴君をサポートする予算は無い。だが、フェローシップに応募するなら私も推薦状は書くから言って欲しい。」との事。Shen 先生は非線形分光学の大家であり、表面・界面計測に二次非線形光学効果を用いる画期的なお仕事を創始されておられたが、無論私とは直接の面識は無い。手紙の文面も Shen 研究室でのPD応募に対する返信の定型だと思われた(応募者だつて桁違いに多い筈だ)。冷静になって考えてみれば、私に Shen 研究室に有益な技量が有ったかどうか極めて怪しい。また、そのような状況で簡単にPDとして採用して頂けると思えなかった。ただ、福田・竹添研究室での強誘電・反強誘電性液晶の仕事とは別次元で、液晶分子の配向メカニズムを解明したい(すべき)と考えていたし、両先生方の影響で物理っぽい材料屋になっていた身には二次非線形光学効果を使う表面・界面計測は大変チャーミングに見えていた。

という訳で、決定プロセスが二者択一になった。一方は強誘電・反強誘電性液晶の物理をコロラド大でやる、給料は良い、Clark 先生はこの分野の大御所で液晶物理を格段に深められるだろう。福田・竹添研で確立したノウハウを先方の成果に融合させるのは展開としても悪くない。今一方は二次非線形光学効果を使った液晶の表面・界面計測。カリフォルニア大学バークレー校・物

Looking back

理の Shen 先生は超一流。ただ渡航費生活費は(フェローシップの獲得も含めて)自分で工面する必要ある、今後の学術としての展開は未知数だが、表面・界面計測に方法論の乏しい分だけ他者に先駆けてチャレンジする価値は十分あると思った。何れも「取らぬ狸の皮算用」、研究の世界がそんなに甘くないことは分かっている。先生方は何も仰らない。Clark 先生の所に行けとも行くなとも仰らない。どちらも一局の将棋だが後者は予算が無い分最初から相当な覚悟がいる。後輩の学生諸氏の方が寧ろ煽ってきて煩い位だった。「大内さんは金に目が眩むかもしれませんが、僕なら Shen 先生の所に行きますねえ」とか何とか、日頃の小言の恨みもあつてか散々弄られた。ある時、福田先生が私の身分を1年間休職にすると仰られた。これは福田先生と竹添先生が(誠に申し訳なくも)助手の役回りである学生実験の面倒を見て下さることを意味する。1年間は基本給の6割が支給されるため、無給の研究員でも爪に火を灯せば何とか生きていける。Shen 先生の所に行くなら行け、その後は自分で何とかしろ、という事だった。我が耳を疑ったがもう決めるしかない。自分の研究の方向性に一石を投げられるのは今しか無かった。急いで Shen 先生に手紙を書く。兎に角、滞在費の目途が立ったから其方に行く事、併せてフェローシップに応募するための推薦状の作成を依頼した。郵便は遣り取りに時間がかかる。10月下旬に推薦状を受領し、福田先生のもと合わせて急いで山田科学振興財団の海外研究援助に応募した。民間の財団には珍しく1年間の長期滞在に対応していたので採択されれば生活はかなり楽になる。ベイエリアの家賃は当時から相当に高かったから祈るような気持ちで2月の結果発表を待った。

研究室は反強誘電性液晶の発見で沸き立っている。年末も年始も無い。反強誘電性液晶ならではの新しい駆動方法の提案もあり、研究室内の熱気には凄まじいものがあった。その中で渡米の準備を開始する。山田科学振興財団のフェローシップに応募はしたが、採択される可能性は低いと思っていた。アパートの予約も、爪に火を灯す覚悟で出来るだけ安価になるよう多少の不便は我慢した。研究室での仕事の後 Shen グループの関連論文を読み始めたが、自分の浅学菲才をこれほど悲しく思ったことは無い。学部時代に習った電磁気学も量子論もスコア的には悪くなかったが、ここに来て全く役に立つレベルに無い事を痛感した。カリキュラム上必要とされる基礎科目(実務に直接関係しない基本的な概念を教える科目、実学に対する虚学)を教える方も教わる方も「材料」であることに腰を下ろしてそれ以上を求めようとしていなかった。教える方はそれが実体験であるし、学術的にもその分野で十分に成功しておられるから良いとしても、教わる方が何の疑問を持たずに漫然と追従していたことを密に恥じた。当時の東工大生は学科の垣根を越えて(理・物でも理・化でも)幾らでも単位が取れたのだが、一方でそんなことに汗しなくても良い所に就職できるしそれで不自由は無かった。友人諸兄は其々の会社で大活躍している、ただ、今の自分の立ち位置でそれは通用しない。要は初めからやり直しを強いられたのである。特に(あくまでも私の場合だが)学部時代に物理数学をちゃんと修得しておかなかったことが響いた。物理数学はそれだけでしかないから、我々にとってあくまで一つの技術に過ぎない。ただ、その技術を使って量子論でも電磁気学でもその深みを記述するものだから、Shen 先生の論文に引用される名著(論文や教科書)を読んでも式の意味するところや式の行間が全く味わえなかった。外国語が

Looking back

分からずにその外国語で書かれた小説を味わえと言われているようなもので、引用されても自分には全く理解が届かない。読解すべき論文は当然分からない。読み始めたばかりの頃は行きつ戻りつで大変苦しかった。そうこうしている間に2月の修論・卒論の時期になり、後輩クンの面倒などに忙しくしていた最中に山田科学振興財団から海外研究援助採択の通知が届いた。これは本当に有難かった。少なくとも爪に火を灯して生活しなくても済みそうだ、嬉しさよりも安堵の気持ちの方が強かったように思う。Shen 先生にフェローシップ採択の連絡を入れると、達筆の返信が来た(図3)。論文の理解は追いついていないが、私の motivation は評価していただけたように思えた。

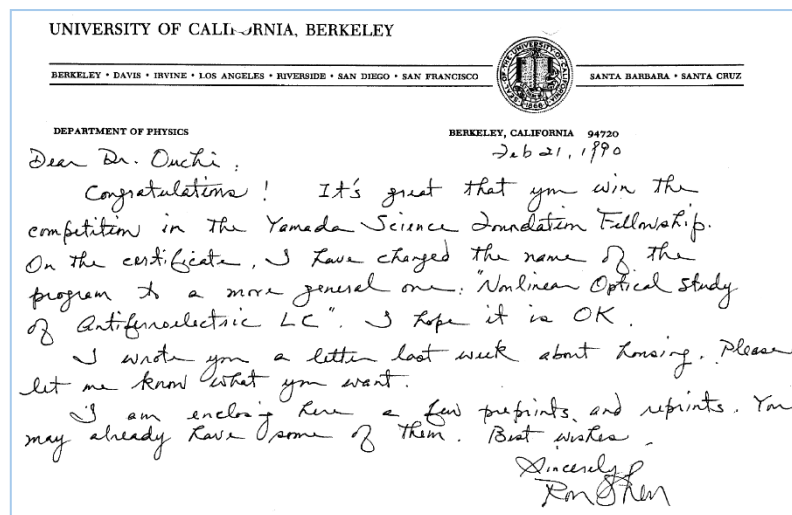


図3 Shen 先生からの手書きの返信。山田科学振興財団の海外研究援助採択のお祝い。達筆が素晴らしい。

「カリフォルニア大学バークレー校時代」

ーバークレーに来たー

カリフォルニア大学バークレー校はサンフランシスコの湾を挟んで対岸に位置する全米有数の大学で、校風はリベラル、服装もカジュアル(物理だったから輪をかけて)、先生に対してもファーストネームで呼び合う明るい雰囲気醸し出していたが、全米公立大学のトップを自認し学生諸氏の意識も高かった。単身赴任だったので生活の立ち上げには人並みに苦労したが、節約を旨として自炊に努めたので料理の腕は各段に向上したし、研究室のメンバーとは積極的にコミュニケーションを取ったので英語もそれなりに上達した。

Shen 研究室の運営方針は自分には誠に有難かった。実は、行き先の二者択一で悩んでいた時に、ある方から Clark 研究室は大所帯で Clark 先生と直接議論する機会はない、といった話を耳にしていた。国際会議に何度か出席して Clark 研究室のメンバーと食事をするのもあったし、遠巻きながら研究室の様子も見ていたのでその指摘はあながち間違いでは無いただろうと思った。翻って、Shen 研究室に関しては間接的な情報が多かったが、Clark 研究室ほどの大所帯では無いし、Shen 先生は学生とのディスカッションを尊ぶと複数の方から聞いた。PD として行くわけ

Looking back

だから扱いは学生とは異なるだろうが、福田・竹添研究室での自由闊達なディスカッションが研究成果の拠り所だったとの想いがあり、次第に給料の高低よりもその研究環境の高低に意識が向いてきていた。金のために行くわけでも英語の勉強のために行くわけでもない。自分がこの道で成長出来るかどうか、先方に対しても win-win の関係が築けるかどうか、その 1 点のみである。渡米は期待と不安とが入り混じった複雑な想いを抱えながらのチャレンジだった。

サンフランシスコ空港には Shen 先生が迎えに来て下さった。その足で予約したキャンパス近くのアパートに向かう。キャンパスへの行き方、生活に必要な場所、銀行、郵便局、コーヒーショップ、外食に使えるレストランをざっと紹介してもらった。スーパーマーケットには奥様にもご同道頂き、生活に必要な物を二抱え程購入して車で運んでもらった。翌日、キャンパスに向かう。ラボで液晶グループの大学院生と顔合わせをして、自分の机を宛がわれ、研究室にある実験装置に関する説明を受ける。第二次高調波発生(SHG)装置や位相測定装置は後日テスト実験で一緒に使ってみることになったが、テーマに関する具体は少し慣れてからという事になった。翌日大学院生の C 君からピコ秒レーザーの使い方を学ぶ。手作りのエレクトロニクスや光学コンポーネントが多く感心する。制御パソコンも型落ちの 8 ビット(!)だ。自分の卒論の頃を思い出した。予算が有れば買っても良い。でもそれは無いなら無いなりに作れることが前提である。東工大・助手の時代は強誘電・反強誘電性液晶の登場で研究室予算も潤沢になり、それに頼る事が多くなっていた事を反省した。



図 4 カリフォルニア大学バークレー校はサンフランシスコの対岸に位置する全米有数の総合大学である。キャンパス中央にカンパニーリという名前の塔があり(左図)、物理学科の建物はその裏側にあった。キャンパスは美しく整備され、カリフォルニアの紺碧の空と緑の芝生・白っぽい建物の対比が素晴らしかった。毎朝、ラボに向かう道すがらにカプチーノを買いユーカリの木々を抜けてオフィスに向かう。建物の入口で緑の芝生と青い空に別れを告げ、地下のラボ(右図)への階段を降りた。昼食は芝生上に座ってサンドイッチを頬張るので、ちゃんと日焼けもした。

さて、一人で SHG の復習実験をしている時、Shen 先生が実験室に降りて来られた。Shen 先生の居室は 5 階に、実験室と学生居室は地下 1 階にある(図 4)。学生はデータを抱えて先生のオフィスに詣でる。先生も時々下に降りて来て学生と話をする。それとは別に 3 時にコーヒーブレイクがあり、皆で近くのカプチーノショップ(Caffè Strada、地元では結構有名、今でも在る)に出向いて硬軟取り混ぜた話をした。先生が 5 階から降りてきたという事は少々シリアスな目的があるから

Looking back

で、案の定、テーマの可能性をリストを書きながら説明して下さる。研究室に入って 5 日経っているから、君もそろそろ何が出来るか分かっただろう、具体的なテーマを考えようか、というノリ。リストの項目は理解できる、ただ、具体化は難しいだろうと思ったが反応は控えた。”a good problem to be solved”というフレーズが耳に残る。当方もそろそろテーマを投げしてみる時期だと思った。

— I'm not interested in your interpretation. —

強誘電・反強誘電性液晶はスメクチック相と呼ばれる層構造を備えた液晶相の一種で、「層」という 1 次元秩序構造を持つため一様配向状態を作るのが難しい。特に一度形成された層が壊れると、重心秩序の無い(層構造の無い)ネマティック液晶相に比べてその回復には余計な手間がかかった。福田・竹添研究室でこの問題に悩まされたことも有り、ラビング処理を施した 1 軸配向膜上の液晶分子の異方性と、その上に形成されるスメクチック液晶相の一様配向性の相関を見たら面白いのではないかと思った。簡単な(偏光顕微鏡を使った)実験をしてデータを纏め、5 階のオフィスに出向き、Shen 先生とディスカッションする。学生は一々先生の予定を確認せずにオフィスに上がる。もし居られたら、Shen 先生はどんな仕事をしておられてもメンバーとのディスカッションを優先させた。電話中であつたり、先客が居られる場合は何分後に来るように指示される。それ以外の理由でディスカッションを断られたことは無かった。明らかに何らかの仕事をしておられても必ず手を止めて我々とのディスカッションに時間を使った。日本ほど教授の会議は多くないのかもしれないが、ディスカッションに対する優先度の高さには頭が下がった。

さて私がミニ実験のデータを纏めて、スメクチック相の配向に関する問題を提案したのだが、偏光顕微鏡観察の結果を説明するところから始めた。「この液晶組織はああだ、こうだ、だから配向ベクトルはこうなっている」、、、といった調子で説明する。観察結果のしめくりに、「、、だからこうなっている事が分かる。よって、別途行う SHG の結果と比較すると面白い。」といった調子だったように思う。Shen 先生は終始ニコニコしながら私を喋らせておられたが、私の説明が終わると開口一番「I'm not interested in your interpretation.」と仰った。多分、その後のフレーズは「Let me tell you how to create science.」位だったと思う。当時の液晶物理学は分子論の形での相当な発展形があり、低次元のネマティック液晶については大分理解が進んでいたが、層構造を有するスメクチック液晶に関しては依然として不明な点が多かった。特に強誘電・反強誘電性液晶については今後の発展に待つところが大きく、それでもそれらの液晶を使って高精細ディスプレイを開発する為にはそれなりの指導原理が必要だった。従って、この分野の研究者たちは Clark 先生や福田先生らの先達も含めて、全ての研究者が配向ベクトルのモデル図を用いて議論していた事情がある。それは今でも十分な妥当性を保持しているが、全体として一つの「解釈」に過ぎないことに注意すべきだった。日本から来た motivation アリアリの小生意気な若者は、「これはこう解釈できる」、、、と続けて、よって「こういった事が分かる」とやった。解釈を続けてもそれは解釈でしかない。何も proof 出来ていない。その事をこの日本の若者は理解していない、という有難い指摘だった。「interpretation」が悪いのでは無い。「interpretation」と「proof」をちゃんと区別出来ているか、こ

Looking back

の実験事実は何を **proof** しているか、どこから先が **interpretation** なのか分かっているのか、その区別が無いと **science** にならないぞという一言である。工学系の成果発表の場合(修士でも博士でも)工学に資することが研究の大前提である。全てを理解して製品が出来る訳では無い。むしろその逆で大概は成果としてのモノが先にあって、その後成果に対する説明がある。その説明は(全てを理解している訳では無いから)仮定や解釈が多くなるのは当然で、私もその中で育ってきたから自然にその流儀で論旨を組み立ててしまっていた。それで「工学」は発展して社会貢献してきたし、それはそれで十分アリである。ただ、「科学」は **proof** の積み重ねを貴ぶところだと理解しておかないと、**interpretation** だけでは何をやっても「科学」に貢献出来ない。ちゃんと両者を区別しろよ、という戒めだった。その日の Shen 先生との議論は私が先を続けられず、また今度相談しようとお開きになったが、その日は一日中その事ばかり考えていた。理学部に来たなあという感慨と、これから研究室のメンバーとして議論を重ねていく上で一番大切な事を学ばせて頂いたことに感謝していた。

ーディスカッションの意義ー

Shen 研究室では楽しさアリ、苦しさアリの研究生活を送ることが出来たが、充実していたことは間違いない。渡米したからといって自分の物理が格段に向上するわけでもなく、不足するところはやはり厳しかった。それでもグループ内での液晶関連の仕事に貢献できたし、幾つか論文も連名で出すことが出来た(Ref.6-10)。都合1年半の滞在だったが、最後の半年は十分なPDの給料を頂いたので、1年のご奉公で無給の研究員から普通のPDに昇格できたことになる。

Shen 先生の研究室での仕事の進め方に前述のディスカッションは欠かせないものだった。私は大学院生と組んで仕事をする事が多かったが、大体3~4日ぐらい実験をするとそれなりのデータが溜まってくるので、それを纏めて5階のオフィスに行き、先生とディスカッションをする。私

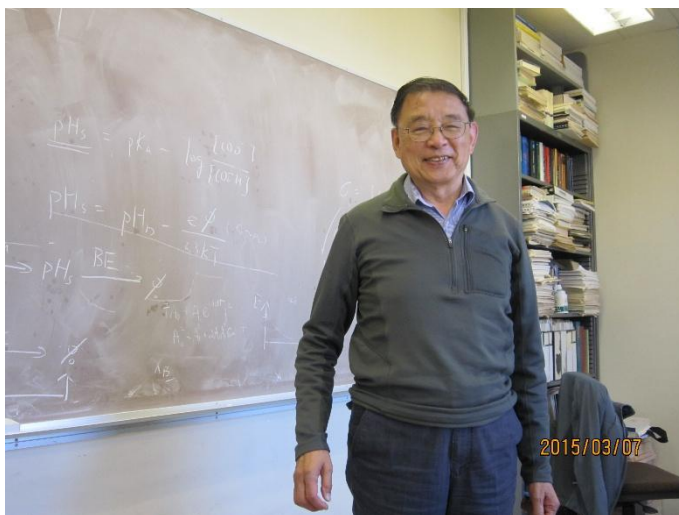


図5 ディスカッション用の黒板の前に立つShen先生。撮影時、御年80歳。

が組んだ大学院生はとりわけ熱心で優秀な学生さんだったので本当に助かった。研究室では先生とのディスカッションが勝負である(図5)。纏めた実験データから何が言えるか・**proof**出来るか、それは我々が主張するのだが、それに対してShen先生から質問が出る、それに答える、分からなければ宿題になったり次の実験への指示が飛ぶ、それを繰り返しながら一つのプロジェクトが進行していった。実験も理論計算も強制されるという意識は薄かった。ディスカッションして

Looking back

いる間に我々もその実験が必要だと思えてくる、だからやる。「君たちが言っている事が正しいなら、これはこうなっているはずだが、確認したか」に始まり、「理論が有るはずだ、式で説明しなさい」等、質問は様々な方向から飛んできたし予断を許さなかった。質問が出尽くしてこれで問題が解決したとなると「You convinced me.」というフレーズが返ってくる。これは論文を書いて良いよ、というメッセージ。オフィスを辞し廊下に出て大学院生とハイファイブを交わす、嬉しい一瞬だった。但し、いつもこうなるとは限らない。データを纏めて、大学院生と今日で mission complete だと思ってオフィスを訪ねても、散々に矛盾点を指摘され、実験の不備を指摘され、それこそ完膚なきまでにやられる事もあった。逆に、地下室で実験をする、あれもダメ、これもダメ、何を工夫しても上手く行かない。このプロジェクトは終わりだと観念して報告に行く、あれは確認したか、これはどうだ、色々質問があり、それに対応していくうちに実は我々の作業仮説が間違っていた、誤解していた、実験方法に誤りがあった、、、ことに気付かされる。君たちはダメだと言うが、もしそうならココがこうなっているはずだ、だがそうじゃない。ならコレが生きる、あれを試せ、これを試せ、、、で救われた事が何度もあった。実験とディスカッションは科学の両輪、どちらが欠けても上手く無い。日本に居た時にディスカッションを軽視しているつもりは無かったが、Shen 研究室に来てディスカッションの有用性を再認識した。ディスカッションにも色々な流儀があるからここで強弁するつもりもないが、話を進める上で批判的であることはやむを得ないとしても、そこで留まらずにその先の建設的なディスカッション、“create science”を認識しておかないと結局は満足できる結論には至らなかった事が多かった。天才は一人でやり切る事が出来るだろうが凡人には無理だ。あのディスカッションが無かったら Shen 先生の研究室で私は何の成果も残せなかったろう。凡人はサイエンスを一人で創ることは出来ないが、良いディスカッションの結果が“create science”に至ることを身をもって学ぶことが出来た。本当に有難かった。

後年、日本に帰ってきて大学院生や PD と対峙した時に、ディスカッションの意義を分かっている方がおられて困った事が度々あった。自分を振り返ってみて、さてさて学生時代にそれを理解していたかどうか甚だ怪しいものだが、少なくともそれが嫌いでは無かったし、ディスカッションは理工工学を問わず大切な作業だという認識はあった。ここ暫くの経験で申し上げると、「質問されるのが嫌いな学生(質問=先生に欠点を指摘される・いじめられている、、、と思うらしい)」、「議論した結果を受け入れられない学生(私(学生)が最初に考えた解釈を結論として話させてくれない先生は酷い(いや、それ違うでしょ、その実験結果からそんな結論出ませんよ))」等、あれあれ?と思ったケースは年齢を重ねる程に増えていった。世の中が日本の科学技術の行く末を心配する今日この頃だが、その遠因は科学技術に至る前の、身近な所作の中にあるような気がしている。研究予算は大切だし、それをドライブする熱量も必須である。その方面でご尽力頂いている諸先生方には改めて敬意を表するものだが、建設的な意見交換の出来ないコミュニティは柔軟性を欠く、この事を忘れてはおりませんか?と不安になることが多くなった。作物の生育のためには水も肥料も必要だが、何よりすべてを受け入れる豊かな土壌が必要だ。建設的なディスカッションの出来る人材を育てられるかどうか、が今の大学に問われている気がしてならない。

Looking back

—君が決める訳じゃないじゃないか—

滞米は1年半に及んだが、色々事情があり日本に戻る事にした。カミさんを日本に置いての単身赴任だったので、この状況が続ける訳にもいかない。学位を取得してから5年経っているのでそろそろ次のステップを考える時期だった。改めて職探しを始めねばならない。今ならネットで検索して応募書類を電子ファイルで送付する。当時は学会誌後付けの人事公募やら個人的な連絡でしか情報を入手できなかったから、先ずその部分で色々な方から情報を得られるよう腐心した。応募に際しての分野選択にも悩んだ。自分の出身は東工大・有機材料だが、有機材料の主流(高分子や繊維)の外側にいて低分子の液晶を扱っている。イオン液体も学際的な分野だが、液晶も負けず劣らず学際的だった。新規化合物は化学から、デバイス面では電気・電子、動作原理や特性解析では応物や物理から学術が派生している。当時、私は応用物理学会や液晶学会(当時、討論会)で成果発表をする事が多く、化学会や電気・電子系の学会とは殆ど縁が無かった。いきおい応物系・物理系の人事公募を検索し、その中で応募書類を出していた。無論結果は芳しくない。今であれば、理由は分かる。福田・竹添研究室での強誘電・反強誘電性液晶の成果は悪くないし、Shen研究室でのSHGを用いた表面解析も成果が出始めていた頃でこれも悪くない。ではその次に何が来るか、説得力のある面白いと思って頂けるプロポーザルが書けていないのである。(無論、それ以外の要因もあるが、、、)拠り所になっている学問体系の中で、応募者の立ち位置や次に向けた方向性が大局的に書けていないと、幾ら個別の仕事が良いと言われても常に？が付きまとう。個別も大事だが総論・俯瞰も大切。「だから君は何なのさ」、に答えられないとねえ。「福田先生・竹添先生、Shen先生の手のひらに載っているのは分かったから、そこからどう飛躍したい」のかしっかり考えておくべきだった。生来の怠け癖は中々抜けないものだ。

そうこうしている時に竹添先生から人事公募情報が届いた。化学科の助教授公募である。応物系の公募情報ばかり見ていたから化学系の情報には全くタッチしていなかった。機能性有機化合物の表面・界面に関する物理化学を進めておられる様で、成程、とは思った。ただ、用いておられる手法が光電子分光、放射光とある。それこそ見た事も触ったことも無かった。今までは自分の業績に照らして関連する公募を探し出して、その上で応募書類の作成に頭を捻っていたから、これまで大変お世話になった竹添先生からの情報とは申せ、何故このような情報を勧めるのか理解できなかった。自分はこれからレーザーを使って非線形分光をやろうとしている。そのために色々勉強している。次のポストでもそれを発展させたかった。廻りにいるShen研究室の大学院生にも愚痴を言ったし、情報を提供して下さった竹添先生にもご厚情は謝しつつも文句を書き送った。FAXだったと思う。「何故このような関係ない分野の公募をお勧め頂くのか理解できない、、」と。

暫くして竹添先生から返信があった。要は「有機化合物の表面・界面の仕事をするのであれば、君が使うSHGがグループの研究に使えるかどうか検討したうえで先方が判断する。その事が分からないのか。君が決める訳じゃないじゃないか。」不思議なもので、Caffè Stradaでカプチーノを啜りながらX君にも同じ事を言われたのである。こんな感じだったか、「Hey, Yukio, if he is interested in your work, he will hire you, right? He will decide whether or not to hire you. That is

Looking back

His choice, Not Yours.」X 君の返事が竹添先生の返信とあまりにも同じだったので、カプチーノを片手に思わず唸ってしまった。心の中でご助言いただいたお二人に感謝する。竹添先生しかり X 君しかり、だ。私はどうも甘くていけない。何やってるんだ。その日の実験が終わり家に戻る。応募書類を纏める。何通も書いているからひな形は出来ているし造作もない。文脈を整理して化学科用の文言を書き加えるだけ、小一時間ほどで出来上がった。翌日、参考論文をコピーして添付し FEDEX で日本に送る。そして何度かの遣り取りの後、そこに決まった。名古屋大学理学部化学科物性化学研究室、関一彦先生の研究室に助教授として採用して頂いた。1992 年の初夏である。材料を出て物理に行き、今度は化学でお世話になる。あまり先々の事を考えないタイプの間ではあったが、結果がここまで振れるのも奇異に思えた。Shen 先生も驚いておられたが、喜んで下さった。私が材料系出身だから化学でも対応出来るのだろうとお考えになられたようだ。福田先生、竹添先生も驚いておられた。人後に落ちぬ怠け者でも何故だか首が繋がった。東京から名古屋に向かう新幹線の中で、またゼロから始める、やることの一步は一步だ、何時でも何処でも同じことだ、と思った。

「名古屋大学時代」

一地に足のついた研究一

名古屋大学理学部化学科に異動になったが、イオン液体に触れるまでには更に 10 年の月日が必要だった。その間、関一彦先生の物性化学研究室で色々な事を経験させて頂いた。関先生も教授として赴任されて間もない頃で、私は 3 年目に着任したことになる。実験道具なども色々と集めながら研究室を立ち上げておられる最中だった。先ず、赴任して早々に「レーザーは自分で稼いでくださいね」と言われ、無論そう努力するつもりであったから普通に「分かりました」とお答えした。関先生らと連れ立って、某研究機関の廃品(実験機器)抽選会に出向いて古いオシロスコープやテスター等の電子機器を引き受けてきたことも有る。関先生は岡崎の分子科学研究所の UVSOR に在籍されていた経緯も有り、分子研の先生方とのコネクションも豊富にお持ちだったことから、私が分子研にある中古のピコ秒 YAG レーザーを借用させて頂く際に便宜を図って下さった。名古屋に行って最初の数年の学会発表ネタの幾つかは、ここで進めた SHG の結果である。又、研究室では放射光を用いた軟 X 線吸収分光を行っていた事から、学生と実験器具やら何やらを車に積んで、筑波山の麓にある放射光実験施設・KEK-PF にキャラバン隊を繰り出していた事もある。研究室全体がアクティブに動き回っていた。ゼロからの出発、兎に角、色々やらせて頂いたし、ネタもご提案申し上げた。ただ、多くの事が自分にとって新しい案件であったため、アイデアを出して対応する「つまみ食い」的な研究になりがちで、自身にとっても心棒の定まらない時期が続いたのは少々苦しかった。関先生は折に触れて「地に足のついた研究をやって下さいね」と仰られ、その都度、身の引き締まる思いをした事を思い出す。研究室のアウトドアアクティビティも盛んに行われた。岐阜の山の中にある「地球村」という公共の宿泊施設に出向き、1 泊 2 日でソフトボール大会、バーベキュー、温泉、飲み会のフルコースを毎年堪能した(図 6)。時代と言え

Looking back

時代だが、研究室のメンバー総出で研究以外の事に没頭すると、その後の研究室の雰囲気にも風通し良さを感じる事が多かった。



図 6 物性化学研究室の恒例の行事、「地球村」レクリエーション。1泊2日でソフトボール、バーベキュー、温泉、飲み会のフルコースを堪能する。関先生は右端、私はこのころ髭を蓄えていた。(写真は2007年3月のもの)

自前のレーザー1号機は科研費の基盤研究Bで購入したナノ秒YAGレーザーだった。かなりの額をレーザー購入に充てたため、消耗品代を捻出するのに苦労したが名古屋大学で実験出来る環境が整った事が有難かった。この頃は非線形分光と言っても基本波(1064nm)の倍波(532nm)を観測する第二次高調波発生(SHG)に留まっていた。イオン液体の表面・界面計測で用いる赤外可視和周波発生振動分光(IV-SFG)に手が届いたのは1999年のことである。この時期、名古屋大学・化学でCOEプロジェクトが実施される運びとなり、関先生率いる物性化学研究室もそれに参画することになった。その流れの中でIV-SFG法で使えるピコ秒YAGレーザーをリストに加えて頂く縁に恵まれ、プロジェクト実施の最後に購入できる運びとなったのである。ただ、現在のようにIV-SFGシステムとして装置が売られている訳でもなく、実機についてはShen先生の研究室で拝見して概要は承知していたものの、その立ち上げは手探りでやらねばならなかった。当時、米国製のピコ秒YAGレーザーは大変高価で、これを買ってしまうと赤外光を発生させるための非線形結晶や付属品を購入出来なくなる。比較的安価な東欧製はレーザーの安定性に問題があると言われていた。予算は頂戴したが無い袖は振れない。米国製は高すぎて買えないので、意を決して東欧製のレーザーを扱う日本の総代理店を訪ねた。社長にお目にかかり、結局レーザーシステムとして購入することになったのだが、満足に行くIV-SFGデータが取れるまでに大分時間が掛かった。小さいパーツの不具合は言うに及ばず、レーザー発振の不安定性のためにメインのピコ秒YAGレーザーを全交換させたこともある。今では素晴らしい製品を世に送り出しているその会社も、当時は開発途上のレーザーを改良しながら販売し続けている、そんな所だった。

Looking back

ある問題に対応するために改良を施して私に販売したのだが、その改良が新たな問題を発生させ不安定になってしまった、、開発途上の製品にアリアリの出来事と言えた。日本の総代理店には大変お世話になったが、そんなこんなでデータを取るまでに大変苦労した。(Shen 研究室の IV-SFG システム初号機はレーザーも波長変換ユニットも電源も含めて全て手作りだった。それに比べれば遥かに楽である。)

ーイオン液体との出会いー

IV-SFGシステムが真ともに動き始めたころ、2002年頃だったろうか、東京への出張用務の途中か何かで濱口宏夫先生(現・東京大学名誉教授)にお目にかかったの立ち話に、「変わった液体があるんだけど色々測ってみると面白いと思うよ。関君に渡しといたから、、ちょっと遊んでみてよ」と仰られた。名古屋大学に戻り関先生にお目にかかる。「濱口氏から面白い物をもらったので、合間で構いませんから見ておいていただけませんか?」との事、透明な(一寸黄色味を帯びた)液体(確か[C4mim]BF₄と[C4mim]PF₆だったと思う)が机の上に置かれている。強誘電・反強誘電性液晶で育った人間には等方性液体相は実験の「終了」を意味するのだが、ここに置かれた「イオン液体」はどうやら研究の「始まり」を主張しているらしい。名古屋大学に赴任して、何れは柔らかいものに戻りたいとは思っていたが、ココに戻るとは思わなかった。「イオンで出来た液体だそうです。面白いでしょう?でも地に足のついた研究にして下さいね」と関先生はいつもの如く仰られる。構造式のメモ書きを拝見する。構造は何処となく液晶化合物のそれと似ていなくもない。イミダゾリウム環の骨格にアルキル側鎖が付いている。シアノビフェニル液晶に似ているなど何となく親近感を持った。もしこの液体に何等かの特徴的な構造があるなら、液晶研究で培った感覚が使えるかもしれない、、と思った。結果から先に申し上げるとイオン液体はそうでもあるし、そうでない部分もある。秩序と無秩序の混ぜ合わせ、引力相互作用に斥力相互作用・エントロピーも一役買っているところは液晶との類似点が見て取れる。イオン液体がユニークなのは、それらに静電引力すなわち格子エネルギーが加わって遠巻きに系に制限を掛けているところだろう。余談だが学生時代にもう少し液晶の分子論と統計力学を真面目にやっておくべきだった。それをやったからと言ってイオン液体のそれが直ぐに解決される訳では無いが、もう少し学術的に道筋をつけて本稿を纏められたらろうし、その流れで論文も書けた筈だと反省している。

さて、濱口先生から頂いたイオン液体は、電子構造の観点では当時助手だった石井久夫さん(現・千葉大学教授)が光電子分光を測定され、我々は先ずイオン液体の気/液界面を測定することから始める事とした。当時 PD だった飯森俊文さん(現・室蘭工大教授)と一緒に IV-SFG に取り組んで、とりあえず濱口先生から頂戴した 2 種類のイオン液体について気/液界面構造の論文を *Chem. Phys. Lett.* に発表した(Ref.11)。イオン液体研究会の前身である特定領域「イオン液体の科学」が 2005 年に発足しているから、恐れ多くもこのレター論文 1 本で計画研究に参画させて頂いた事になる。これも幸運だったと言わざるを得ない。イオン液体研究が産学ともに上げ潮基調だった中で、物理化学的視点での研究者人口が多くなかったことが幸いした。特に表面・界面の研究

Looking back

者がマダマダ注目していない時期だったから、レター論文 1 本でも日本国内では優位性を主張しやすかったと思う。成熟した分野ではこのような按配になる筈も無く、IV-SFG システムの入手のタイミングといい、その直後のイオン液体との接点といい、自分の想定していなかった展開の中で実力以上の役目を頂戴頂けたことは本当に有難かった。

理学部化学科に在籍していたおかげで、研究室に所属してくる学部学生は有機化学のミニマムを修得していた。これは(自身を含む)東工大・有機材料にもカリフォルニア大学バークレー校・物理にも無い優れた特色だった。イミダゾリウム系イオン液体はコツさえつかめばそれ程困難な合成でもない(らしい)ので、鎖長を伸ばす、メタセシス反応で望みのアニオンと抱き合わせる、事は研究室のお作法としてひとりでに確立していった。つまり化合物単体としてのイオン液体の気/液界面の計測は一定のルーチンに成り得た。卒論生として岩橋崇さん(現東京科学大学助教)がメンバーとして加わり、飯森さんと一緒にイミダゾリウム系イオン液体気/液界面の鎖長依存性を測定した(Ref.12)。さてその頃、単体の物質依存に加えて、その次の研究の方向性として 2 つの視点を考えていた。容易類推意外の何物でもないが、一つは混合物、今一つは埋没界面である。混合物は私の液晶研究の履歴が反映している。液晶ディスプレイに用いられている液晶化合物は単体で用いられることは殆ど無く、多種多様な液晶化合物の混合物である。これは液晶相における粘弾性係数の他、転移点や配向性などの諸物性を制御する為にそのような方策がとられるのだが、イオン液体も産業界で利用される際は単体ではなく混合物だろうと(勝手に)思っていたから、代表的なイオン液体の混合物の表面計測をしておくべきだと考えた。ただ、液晶の場合は諸物性が数値化されているため、混合に対する性能評価を出しやすいのだが、イオン液体の場合は何に使えるか、どのような物理量を制御すべきか全く分かっていない。A と B を混ぜたところで何故その2つの化合物を混ぜるのか目的がはっきりしない点、混合物の表面計測の問題点を明確化することに腐心していた。今一つの埋没界面について言うと、イオン液体を電気化学応用する場合はイオン液体/電極界面の振る舞いが検討必須、合成化学に応用する場合はイオン液体/分子液体界面が検討必須である。IV-SFG 法は赤外光と可視光を測定界面に集光し、そこで発生する和周波光を観測する分光法で、測定界面に赤外光、可視光が届き、和周波光が外界に放射されるような特殊な按配が必要である。それに加えて電気化学界面の場合は電気化学のお作法に則って電極表面や電位を制御しなければならない。液/液界面では液相における物質移動についても配慮しなければならない。いずれの場合もセットアップは「言うは易く行うは難し」である。その分野の知識が必須であり、一人で出来る事では無かった。

—イオン液体研究の—コマ(混合物)—

単一化合物からの展開は混合物から始める事にした。電気化学界面や液/液界面はそれなりに準備が必要だったし、直ぐに結果が出るとも思えなかった。混合物であればイオン液体単体の測定と大同小異である。韓国 Sogang 大・物理の Doseok Kim 教授に知己を得て、イオン液体およびその混合物について共同研究することになった。彼はソウル大学出身、その後カリフォルニ

Looking back

ア大学パークレー校に移り Shen 研究室で学位をとられた俊才である。私が名古屋大学に異動になった後も度々 Shen 研究室を訪問してメンバー諸氏と親しくなっていたので、いずれ機会があれば共同研究しましょう、と提案していた。当時、彼の研究室では IV-SFG 法を用いてアルコールおよびアルコール水溶液の気/液界面のギブス膜を検討していたので、イオン液体およびその混合物の話題も興味深い新たな展開となり得た。温厚な立ち居振る舞いの中にも舌鋒鋭く、小生の甘い解釈を訂正して頂いた事が何度もあった。Kim さんとはイオン液体に関する色々な話題で共同研究させて頂いたが、誠に得難い共同研究者だった。我々が東欧製のレーザーを使った IV-SFG システムに苦勞する中で、当事者でなければ知り得ない貴重なノウハウを伝授して下さいたことも併せて感謝している。

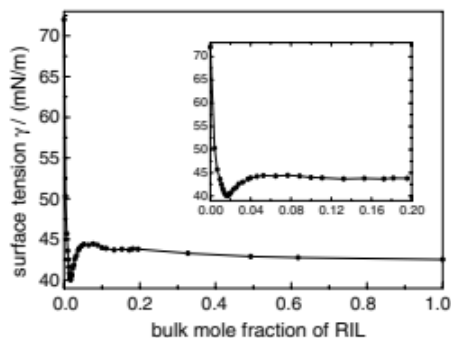


図 7 [C₄mim]BF₄ 水溶液の表面張力の濃度依存性。c~0.016 で極小値を示し、その値はイオン液体単体のそれよりも低い (Ref.13)。

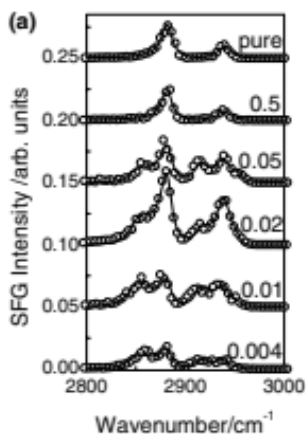


図 8 図 7 に対応する IV-SFG スペクトル (ssp 偏光組み合わせ)。c~0.02 でブチル鎖末端 CH₃ 対称伸縮振動(2882cm⁻¹)が極大を示しているが、この濃度ではイオン液体単体よりもカチオンの数密度が多い事を示している。この事はこの濃度の表面張力が単体のそれよりも低い事に良く対応している(Ref.13)。

イオン液体[C₄mim]BF₄ 水溶液の気/液界面 (Ref.13)から入ったのは安直だったかもしれないが、アルコールの件もあったので自然と言えば自然の流れだったように思う。さらっとやって、さらっと成果を出しましょう。IV-SFG のコミュニティではイオン液体はまだ注目されていないから刈り取り放題、、、とか何とか居酒屋で語り合っただけに思う。特定領域の採択前だったので成果も欲しかったのが正直な所だった。ところが、これが生みの苦しみに至る最初の入り口だった。論文を投稿して、上手くいく場合もあればいかない場合もある。普通の研究者なら先刻ご承知の事であるが、幾つかパターンがあって、それなりに対応方法が定型化されている。当方の間違いに気付かされればそれは仕方なく引込むが、明らかに査読者が誤解しておられたり、無知であったりした場合は、まあそれなりに丁寧にお返事を書けば大体復活する。(無論例外もある。また頑迷な方もおられたが、公知の事実には逆らえないので、その指摘を淡々とやった。)ところが、至極単純な水溶液系だと思っていた[C₄mim]BF₄ の振る舞いが誠に不可思議だった。図 7 に示す通り、表面張力が水溶液の濃度に対してシャープな極小を示したのである。そしてこの極小値はバルク単体のそれよりも明らかに低い。対応する IV-SFG スペクトルピーク(図 8)も表面張力極小を示す濃度(c~0.02)で CH₃ や

Looking back

CH₂ の伸縮振動領域が高い値を示すことから、この濃度でカチオンの表面数密度が異常に高くなっている事、それは表面張力の異常な極小値と良い相関が認められることが分かった。ところが、これらの事実を纏めて *Chem. Phys. Lett.* に投稿したら、*reject* を喰らってしまったのである。綺麗な実験結果だと思っていたのでこれには驚いたが、レフェリーの一人が曰く「イオン性界面活性剤水溶液の表面張力の濃度依存性において、臨界ミセル濃度(CMC)近傍に極小が認められる現象は不純物効果としてすでに結論が出ている(Ref.14)。決着済みである」、との事。1944年、今から60年以上も前の論文であるが、この分野(コロイド界面化学)で決着済みと裁定されると打ち返しが難しい。イオン液体については韓国会社から購入したものの、それなりの高純度品であることを謳っていたし、無色透明だったので、表面張力的に悪さをする変な化合物が混入しているとは思えなかった。なにより、IV-SFG のデータが当該濃度でアルキル鎖の異常な凝集(表面過剰)を示していることから、これが不純物効果だとは到底思えなかった。しかしながら一度「不純物効果」として裁定されてしまうと、それがどの程度の量であっても(1wt%だろうが 1ppm であろうが) *case by case* の不純物効果と裁定されて埒が明かない。別の切り口から攻めるしかない Kimさんと頭を抱えていた。

丁度、「特定領域:イオン液体の科学」の申請に絡んで諸先生方との打ち合わせ会に出席する機会が生まれ、併せて多くの先生方のご業績を目にすることが多くなった。当方に満足な予備知識も無く、提示される成果の一つ一つは大変興味深かったものの、それを原著論文にまで遡って勉強することはやっていなかった。正確な日時は覚えていないが、研究室に領域代表(となられた)西川先生をお訪ねし、打ち合わせの後実験室をご案内頂いた。その折、とある熱分析装置をご説明になられて、お土産にプレプリ(の類だったか?)を頂戴したように思う。熱力学は全くの素人、ギブス関数の三次導関数であるエンタルピー相互作用関数と言われても直ぐにイメージできなかったが、[C₄mim]BF₄ 水溶液で幾つかの濃度ポイントで異常が認められる、イオン液体水溶液の凝集には興味深いことが沢山ある、といったコメントは心に残った。

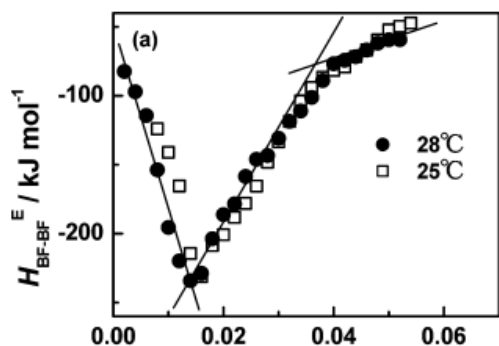


図 9 [C₄mim]BF₄ のイオン液体間におけるエンタルピー相互作用関数 H_{BF-BF}^E 。 $c \sim 0.016$ で変曲点を示す(Ref.15)。

reject された論文に話を戻す。Kimさんと電話でディスカッションした後、疲れていたのので机の脇の書類の整理を始めた。その書類の山に偶然西川先生から頂いた書類を発見する。題目に目をやる。全く忘れていた。水溶性のイオン液体だ、中を見る、あれ、同じイオン液体を使っている、と初めて注意がそこに向いた。グラフを見る(図 9)。自身の熱力学は不足のままだが、グラフの意味するところ、イオン液体間の相互作用において濃度に対する異常があることは理解できる。濃度は??あれ??同じところに異常がある。この濃度の前後で、ある種の相互作用の変化と(カチオンとアニオ

Looking back

ンの)組織化が起き始めていることが示唆されている。熱力学は熱力学だからそれ以上は分からない、だが我々にはその濃度でバルク異常が起きうる事が分かれば十分だった。論文を調べる、*J. Phys. Chem. B* (Ref.15)にあった。印刷体としては出たばかりだった。早速 Kim さんに電話する。今回我々が観測した表面張力異常とそれに伴う IV-SFG シグナルの異常(カチオンの表面過剰)はバルク由来であること、IV-SFG のデータを解析すると、まず最初に低濃度領域からカチオンの表面凝集が始まり、0.016 で最大過剰、その後アニオンが表面凝集している可能性が高い。そう付記して改めて投稿にチャレンジしたところ、今度はすんなり通った。編集者も直ちに理解されたのだろう。西川先生の論文で我々の首の皮が繋がった事は誠に有難い事だったが、一方で、ちゃんとデータが取れば、結果は独りでに付いてくることをこの時ほど実感したことは無い。別仕立てで Kim さんに同系の振動分光をやってもらったが、同じような濃度で変曲点が認められている (Ref.16)。自然は嘘をつかない。事実は事実でしかないが、嘘はない。嘘をつくのは人間である。科学は人間の創造物であるから、その組み上げには細心の注意が必要である。ここで interpretation と proof をちゃんと区別しないとイケないよ、そう教えて頂いた事を改めて思い出した。

ーイオン液体研究のーコマ(電気化学界面)ー

さて、イオン液体/電気化学界面について付記しておく。私自身、専門分野として物理化学を標榜しているものの、基礎教育としての物理化学を物理化学者から伝授された訳ではないから、カバーする範囲もいい加減なものだった。分析化学や電気化学についても同様である。イオン液体の界面現象を研究対象とした以上、電気化学界面に注目するのは自然な流れだと思ったが、そのためには研究室として電気化学の実験技術を真面目に修得する必要があった。多くの先生方の御指導・アドバイスを得たが、特に3名の先生方に記して御礼申し上げたい。先ず、IV-SFG の研究仲間を通じて北海道大学で学位を取得された周尉さん(現・上海大学教授)を PD としてお迎えし、電気化学のいろはから教えて頂いた。それこそ電極の磨き方、CV を取って金属面の出来具合を調べる等、ここに記するには恥ずかしいくらいの初歩的な所から電気化学を立ち上げて頂いた。今一方は IV-SFG で用いる3電極式の IV-SFG 用電気化学容器の開発である。当時産総研におられた宮前孝行さん(現・千葉大学教授)がご自身の研究の経緯の中で分光計測用電気化学容器のプロトタイプをお持ちだった事もあり、その原案をベースに名古屋大学理学部装置開発室、ガラス工作室の協同作業で IV-SFG 用の容器を製作して頂いた。研究者として有難かったのは、プロトタイプの図面を装置開発室・ガラス工作室の技官の方々にお見せし、「IV-SFG 測定で使いたい」という当方の希望を伝えると、それを反映した図面を引いて下さる。それに対してこちらが更に依頼を重ねる、修正を依頼する等の遣り取りを重ねて最終製品に持っていくというプロセスを享受出来た事である。素材や部品の知識が無くても、やりたい事をぶつくと必ず答えが形になって帰ってくる。本当に有難かった。IV-SFG の各種試料ステージは全て名古屋大学理学部装置開発室・ガラス工作室で作っているの、この施設が無ければ私たちの成果がどのよう

Looking back

になっていたか想像も出来ない。三番目は、電気化学測定で欠かすことの出来ない参照電極についてである。これは慶応大の片山靖先生に大変お世話になった(Ref. 17)。参照電極に関しては何をどうやっても IV-SFG で観測する界面に影響が出得る、と言われればその通りなのだが、イオン液体をバッファーに用いる先生の工夫が一番影響軽微だという事で採用させて頂き、親水性・疎水性イオン液体ともトラブルも無く今に至っている。厚く御礼申し上げる次第である。

一連の準備作業を全て整えて、周さんに電気化学 IV-SFG を白金電極界面で取ってもらう段取りになった。IV-SFG システムへの組み込みと測定は岩橋さんのサポート、試料は[C4mim][OTf]、特定領域で共通試料として整えた関東化学製高純度品を用いた。電気化学 IV-SFG は仕込みに手間と時間がかかり、一つでも手を抜くと途端にデータの再現性に影響が出る。測定 3 日前から気の抜けない作業が続く。液晶実験もそうだったが、これも負けず劣らず根気の要る実験だった。

最初の実験は無論前例の無い所から始めるのだが、兎に角、電位窓の外側に出しまうとレドックス反応が起きて收拾がつかなくなるので、まずは電位窓内で電位を変えて IV-SFG 測定をしてみましょう、、、という事になった。容器の構造上、印加電位の安定化に時間がかかるため、電位を設定して十分に時間が経過した後(準平衡状態にあるとスペクトル上で確認した後)に IV-SFG 測定を行う。電位設定から概ね 30 分程度待つてスペクトルを取る、、、というこれまた気の遠くなる実験になってしまった。電位窓の中で貴な電位(高電位側)から卑な電位(低電位側)に電位を変え、其々の電位で IV-SFG スペクトルを取り、また貴な電位に戻りながら其々の電位で IV-SFG スペクトルを取る。注目する振動ピークを定量化すれば、アニオンやカチオンの吸脱着や配向変化が確認できるだろう、きっとゼロ電荷電位(pzc)でアニオンとカチオンの交換が起こるだろう、、、等、電気化学的に妥当と思える描像を作業仮説としていた。先ずはその確認から、詳細はその後で、、、と想っていた。ところが、である。実験結果はそうならなかった(Ref.18)。同じ-1000mV でも電位設定の行きと帰り(貴から卑、卑から貴)でスペクトル形状が明らかに違う(図 10)。貴から卑への電位設定だと-1000mV でも OTf アニオンが白金表面に吸着されたまま残るが、卑から

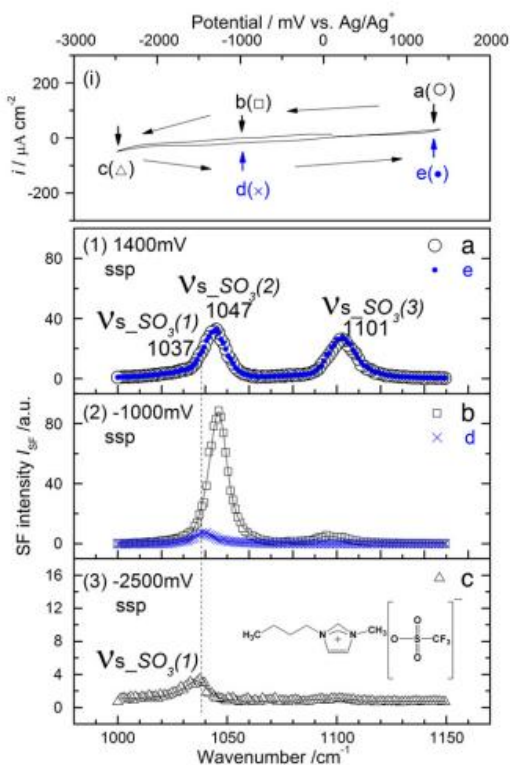


図 10 [C4mim][OTf]/Pt 電極界面における SO₃ 伸縮振動領域の IV-SFG スペクトル (ssp 偏光組み合わせ)。電位窓の内側を電位を変えて測定した。(2) -1000mV において電位を貴から卑に設定するか (黒)、卑から貴に設定するか (青) でスペクトルの形状が異なるヒステリシスを観測した(Ref.18)。

Looking back

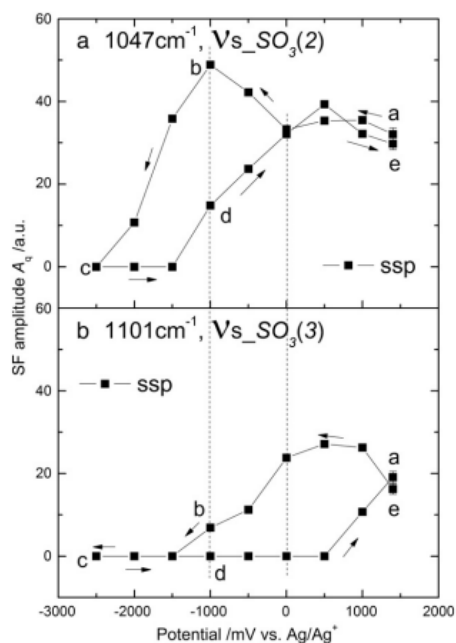


図 11 図 10 のスペクトルから各ピークの振幅強度を求めてプロットしたヒステリシス図(Ref.18)。

も変わるのでヒステリシス幅も見え方も変わってくるが、電極とアニオン及びカチオンの吸着エネルギー(及びそれらの差)は第二義的であることが大切だった。一連の実験を開始した当初はこの分野における”specific adsorption”(特異吸着)という万能なる表現に悩まされていたが、ことこの問題に限って言えば吸着エネルギー云々よりもイオン液体自身が持つ構造形成性が電極界面の吸脱着にまで強く影響していることが面白い。IV-SFG 法を電気化学界面に適用する仕事には先達が何人もおられるが、イオン液体に限って言えばヒューストン大学化学のバルデリ先生が先達である。ただ、我々は特定領域やイオン液体研究会での幅広い議論や情報交換を通じて、我々なりに進むべき方向を見いだせていたように思う。只、見たい・知りたいと思う事を明らかにする、その意味でも「特定領域:イオン液体の科学」に研究の背中を押して頂いた事に感謝している。

「東京工業大学時代(その2)」

—戻ってきました—

特定領域は 2005 年からスタートし 2009 年までの 5 年間のプロジェクトだったが、色々な形で業務に携わり、また電気化学界面やイオン液体/分子液体界面の実験を平行して進めるなど、密度の濃い有意義な時間を味わう事が出来た。2007 年 8 月には横浜で COIL-2 が開催され、特定領域の先生方が大活躍されたし、2009 年 6 月にはオーストラリアのケアンズで COIL-3 が開催されたが、それに併せて特定領域主催のプレシンポジウムをケアンズで開催し(図 12)、小生が裏

貴への電位設定だと-1000mV では OTf アニオンは白金電極上に戻っていない。OTf アニオンの吸脱着にヒステリシスが生じているのである。周さん、岩橋さんには何度も追実験をして頂いた。特に電位設定に関しては電気化学容器の構造上の問題があったため、電位設定後の待ち時間依存性を徹底的に調べてもらったが、実験事実間違いは無かった。イオン液体の白金電極への吸脱着にはヒステリシスが存在するのである(図 11)。この原因については他に比較検討すべき実験手段も少ない事から中々深堀することが出来なかったが、IV-SFG データで主張できることを最近纏めたので興味のある方はご参照頂きたい(Ref.19)。アニオンの脱着に伴うヒステリシスはその活性化障壁に起因するが、これは拡散層におけるイオン液体のアニオン/カチオン層の再構成を主因とし、所謂吸着エネルギーの寄与は小さい事が分かった。

物質を変えると電極近傍における再構成プロセス

Looking back

方を務めさせて頂いた。国内でのシンポジウム開催にはそれなりの経験もしていたが、外国での開催は初めてだったので、準備に思わぬ手間を取られた。幸い、京都の旅行代理店が現地との橋渡しを勤めて下さったので事なきを得たが、現地に出向いてもその場対応が多く参加された先生方には色々とお不便をおかけしてしまった。



図 12 Hotel Sebel Cairns で開催された COIL-3 Pre-Symposium

研究の場で有意義な時間を過ごしつつも、辛い出来事にも遭遇した。2008年6月に物性化学研究室主宰の関一彦教授がご逝去されたのである。研究室新旧メンバーは元より名古屋大学の関係各位、国内外の関係各位から寄せられた哀悼の意は、その数凄まじく、後になって訃報が廻らなかった多くの方からお便り・メールを頂戴し、自身の手際の悪さを嘆いた。関先生は特定領域の立ち上げにも奔走されておられたが、物理化学の分野全体で見ても大きな損失であることは間違い無かった。ただ、自分には関先生の何気ない一言で背筋を伸ばされた経験が幾度もあり、それを拝聴出来なくなることが非常に寂しく思えた。「地に足がついている」かどうか、関先生経由でイオン液体を濱口先生から入手した、それ以降の手際については如何だろうか。どうも合格点には程遠いように思えるが、もう少し残したいものもあるのでこの箴言は大切にしまっておくつもりでいる。

名古屋大学の研究室は空けなければならなかったもので、学生諸氏(学士、修士、博士)の就活・卒業ケアや自身の行き先についても按配を粛々と進めた。情けないことに、私が一番手際が悪く、関先生がご逝去されてから5年経った2013年6月に自分の古巣の東京工業大学有機材料工学科に舞い戻った。材料から始まって、物理、化学を経て材料に戻る。東工大に戻る事が決まった時は嬉しかったし安堵もしたが、不思議な心地であった。分野を変えてこられた先生方は周りにも沢山おられるので、私もその一人になるのだろう。私の師匠である福田先生や竹添先生は生粋の物理だったが有機材料で強誘電・反強誘電性液晶を極められた。師匠においてそうなのだからその弟子が分野に囚われる必要は無いかもしれない。ただ今でも福田先生は矍鑠としておられ、齢85歳を越えて尚、*Phys. Rev.*に論文を投稿されておられる。(最近だと2023年、2021年にPREに出しておられる)実は師匠は強誘電・反強誘電性液晶で物理に舞い戻っておられたのだ。

Looking back

－材料－

自身の足跡を師匠に照らしてみると、材料を出て材料に戻ってきた私は「材料」の抱えている問題が性に合っていたのだろうと思う。工学部狙いの東工大受験の際に電気・電子や機械を(合格したかどうかは別だが)選ぶと思わなかったのは自分の直観がそう語ったとしか思えない。就職だけ考えたら、材料系も良かったが電気・電子はもっと良かったからである。ただ、東工大に入ってみて、これも直観がそう語ったのだろうが、何処かで工学部的な問題解決法を嫌っていた可能性がある。解いているんだかなんだか分からない甘い解釈でお茶を濁しているように思えたところから、物理や化学といった純粹理学にベクトルが向いた。工学部の本質、エンジニアリングの本質が分かっていない青二才には本当に困ったものだが、これは元々の好き嫌いだから仕方が無い。また、そこを丁寧に腑分けして説明していただけるような時代でも無かった。研究生活の最終コーナーで材料に戻して頂けたのは、材料の問題を理学的に解くことの大切さが多少なりとも市民権を得つつあったからかもしれないし、分野融合の機運の高まりもあったのかもしれない。自分の性根と合わせて、どうやらこの辺りが分野変遷の鍵だったような気がする。

IV-SFGは観測出来る事、即ち分かる事が原理的に非常に限定されているため、ユニバーサルな観測手段には成り得ない。そのため、私が Shen 先生の研究室に在籍していた折も、その使い方については十分注意するよう指導を受けていた。IV-SFG 法は、問題が既にあるとその問題を解く道具には成り得ても、問題を作る手法には使いにくいのである。ただ、実際に自分で IV-SFG を使い始めてみると、ユニバーサルな観測に用いたいという欲求を押さえる事が出来なかった。つまり、電気化学界面では何が起きているのだろう、液/液界面ではどうなっているのか「見たい、知りたい、観測したい」という希求を無視できなかった。問題を解く以前の立ち位置として、見えない事には話しが進まないでしょう？見えるか見えないか分からないけれども、兎に角見てもみましょう、というアプローチはどちらかと言えば工学部的な香りがする。Shen 先生の御注意を聞かずに敢て電気化学界面(Ref. 18-22)や液/液界面(Ref. 23-26)をやったのは、特定領域での有機的なコミュニケーションがあったからだと思う。電極界面の吸脱着ヒステリシスは、実際に観測してみないと絶対に表に出ない現象である。それが見えたのは幸運だったからだが、それを遂行する理由付けを頂けたのは、これらの知見が得られるなら有用な情報足り得るという皆様からのご指摘があったからだ。その部分については心から感謝申し上げたい。東工大では液/液界面の IV-SFG 計測も大分進んだので、機会を見てちゃんと結果は残しておこうと準備している。電気化学界面と同様、見るところから始めているだけだが、見なければ分からなかった事が幾つも出て来ているので、IV-SFG 法も注意深くやればユニバーサル的なアプローチに使えるかもしれないと思っている。

「まとめに代えて」

材料に戻ったのであるから、エンジニアリングの本質からすれば、問題を正しく解いて更にもう一歩進めるべきだったし、そこで材料を通じて社会に貢献することを目指すべきであった。残念ながらそこに至るには自身の力量が足りなかったが、大学の名称も東京工業大学から東京科学大

Looking back

学が変わった事でもあり、分野融合に舵を切る有為の人材を待とうと思う。

本稿は冒頭でも述べた通りの纏まりの無い思い出話しの漫談になってしまった。研究者として至らぬ部分が多かった故にその途上で学んだ事を一つ二つ書き記したつもりだが、既に分かっている方には当然の話なので、ご依頼された寄稿のレベルには到達出来ていないと反省している。物理化学に資する視点も添えたかったが、自分なりの学術的な練りをサボったことは明らかである。特別寄稿に値しないその部分については申し訳ないがお許しいただきたい。一通り書き起こした上で振り返ってみると、実は、見えないものを見てみたい、知りたい、観測したいという思いが、卒論でも修論でも博士論文でも、更にその後の研究でも、全てのコンテンツの底辺に流れていることを初めて認識した。通奏低音と表現して宜しいかどうかオスティナート・ベースなのかは分からぬが、柔らかいモノ・材料に対する私の感覚が、様々に形を変えて現れてきたような、そんな感触を持った。そのための道具にはおそらく一寸した拘りがあって、たまたま IV-SFG 法に軸足が置けたのは幸運だった。IV-SFG の創始者である Shen 先生の想いとは別次元の、怪しい使い方をしてしまったのも私の感覚故だったのだと思う。問題を解く、社会に貢献する、という表向きの題目の裏側に、自分の生の感覚と好奇心が居座っていた。書きだしの文言に対して、だからそうだったのだ、と得心するところ大なるものがある。ターゲットに材料を選んだのもそのせいだったのかもしれない。イオン液体が魅力あるターゲットであることは言を待たない。これまでに無い、色々なやり方・攻め方が生きてくる分野である。皆様方の今後のご研究、ならびにイオン液体研究会の益々のご発展を祈念して結びとさせて頂く。

「謝辞」

本稿を纏めるにあたり、多くの方にお世話になったことを痛感した。研究だけに限っても、東工大、パークレー、名大、出戻りの東工大において恩師、同僚、友人、知人、後輩、共同研究者、職員の方々に御指導、ご助力を賜った。学生諸氏からも学ぶことは多かつたし、献身的な努力には当方の頭が下がることも度々だった。ここに記して御礼申し上げたい。IV-SFG スペクトルは PD 諸氏、学生諸氏の根性の賜物である。曲者のレーザーを飼いならしてくれた助教の岩橋崇博士には心から感謝したいと思う。「特定領域:イオン液体の科学」、ならびに「イオン液体研究会」には、そのための機会を提供して下さった事に心からの謝意を表す。液体が取り持つ皆様との御縁が無ければ、私がここにこうして居ることは多分不可能であったはずだ。それが私にとっての一番の学びであった。

「参考文献」

- 1) D.W. Berreman, *J. Opt. Soc. Am.* **62**(4), 502-510 (1972)
- 2) H. Takezoe, Y. Ouchi, A. Sugita, M. Hara, A. Fukuda and E. Kuze, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(6), L390-L392 (1982).
- 3) Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1), 1-14 (1987).

Looking back

- 4) A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, K. Terashima, K. Furukawa, and A. Kishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(7), L1261-L1264 (1989).
- 5) A. D. L. Chandani, E. Gorecka, Y. Ouchi, H. Takezoe, and A. Fukuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**(7), L1265-L1268 (1989).
- 6) T. Moses, Y. Ouchi, W. Chen, and Y. R. Shen, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **225**, 55-65 (1993).
- 7) J. P. O'Brien, T. Moses, W. Chen, E. Freysa, Y. Ouchi, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. E*, **47**(4), 2269-2272 (1993).
- 8) B. Jerome, J. O'Brien, Y. Ouchi, C. Stanners, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **71**(5), 758-761 (1993).
- 9) W. Chen, Y. Ouchi, T. Moses, Y. R. Shen, and K. H. Yang, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(10), 1547-1550 (1992).
- 10) Y. Ouchi, M. B. Feller, T. Moses, and Y. R. Shen, *Phys. Rev. Lett.*, **68**(20), 3040-3043 (1992).
- 11) T. Iimori, T. Iwahashi, H. Ishii, K. Seki, Y. Ouchi, R. Ozawa, H. Hamaguchi, and D. Kim, *Chem. Phys. Lett.*, **389**, 321-326 (2004).
- 12) T. Iimori, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, J. Sung, D. Kim, H. Hamaguchi and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. B*, **111**(18), 4860-4866 (2007).
- 13) J. Sung, Y. Jeon, D. Kim, T. Iwahashi, T. Iimori, K. Seki, and Y. Ouchi, *Chem. Phys. Lett.*, **406**, 495-500 (2005).
- 14) J. D. Miles, and L. Shedlovsky, *J. Phys. Chem.*, **48**(1), 57-62 (1944).
- 15) H. Katayanagi, K. Nishikawa, H. Shimozaki, K. Miki, P. Westh, and Y. Koga, *J. Phys. Chem. B*, **108**(50), 19451-19457 (2004).
- 16) Y. Jeon, J. Sung, D. Kim, C. Seo, H. Cheong, Y. Ouchi, R. Ozawa, and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, **112**(3), 923-928 (2008).
- 17) N. Tachikawa, N. Serizawa, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta*, **53** (22), 6530-6534 (2008).
- 18) W. Zhou, S. Inoue, T. Iwahashi, K. Kanai, K. Seki, T. Miyamae, D. Kim, Y. Katayama, and Y. Ouchi, *Electrochem. Commun.*, **12**, 672-675 (2010).
- 19) T. Iwahashi, H. Kishida, W. Zhou, D. Kim, and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. B*, **128**(20), 5018-5029 (2024).
- 20) W. Zhou, Y. Xu, and Y. Ouchi, *ECS Transactions*, **50**(11), 339-348 (2013).
- 21) T. Iwahashi, Y. Miwa, W. Zhou, Y. Sakai, M. Yamagata, M. Ishikawa, D. Kim, and Y. Ouchi, , *Electrochem. Commun.*, **72**, 54-58 (2016).
- (22) C. Qi, T. Iwahashi, W. Zhou, D. Kim, S. Yamaguchi, M. Yoshizawa-Fujita, Y. Ouchi, *Electrochim. Acta*, **361**, 137020 (2020).
- (23) T. Iwahashi, Y. Sakai, K. Kanai, D. Kim, and Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 12943-

Looking back

12946 (2010).

(24) T. Iwahashi, Y. Sakai, D. Kim, T. Ishiyama, A. Morita, and Y. Ouchi, *Faraday Disc.*, **154**, 289-301 (2012).

(25) T. Iwahashi, Y. Sakai, T. Ishiyama, A. Morita, D. Kim and Y. Ouchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 24587-24597(2015).

(26) T. Iwahashi, D. Kim, Y. Ouchi, *J. Chem. Phys.* **162**, 014705 (2025).

Topics

金属電池とイオン液体

京都大学大学院エネルギー科学研究科

松本 一彦

1. はじめに

二次電池のようなエネルギー貯蔵デバイスの電解液にイオン液体(IL)を用いるというのは、私が学生になる前から研究され続けてきた分野で^{1,2}、イオン液体の応用としては最も古いものの一つといえる(図1)³。歴史を紐解くと、1990年代にフッ素が入った安定性の高いアニオンが使われ始めて、イオン液体は広く用いられるようになったとされているが^{2,4,5}、非水系の電池はそもそも空気中に出さないの、使い道がはっきりしていれば、多少空気中で不安定であっても利用できる可能性はある。二次電池への応用といえば、リチウムイオン電池がまず思い浮かぶわけだが、下に述べる通り、イオンの挿入脱離を利用するイオン電池より、単純な金属の析出溶解を利用する金属電池の方が貯蔵できるエネルギーは大きい。本稿ではイオン輸送などバルク特性ではなく、界面特性に注目して、金属電池にイオン液体電解質を用いる優位性と関連研究について、筆者らの取り組みも含めて紹介する。

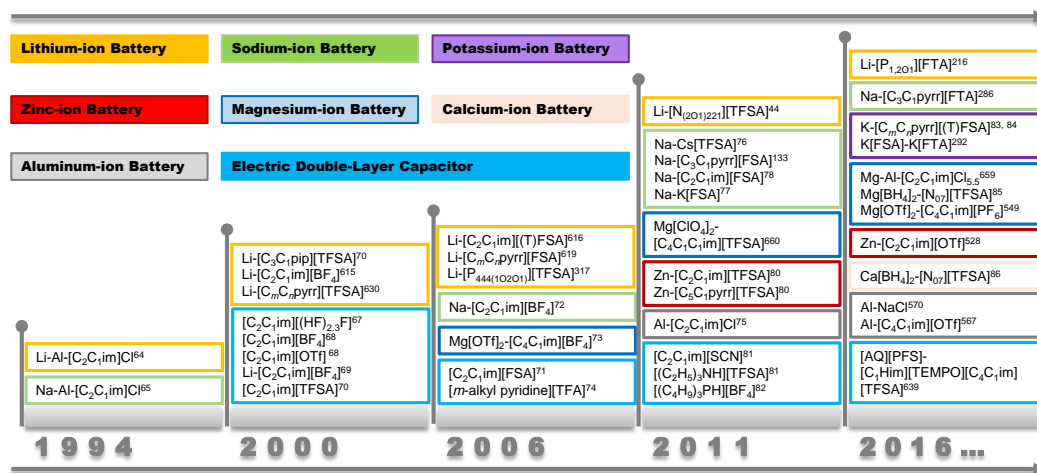


図1 エネルギー貯蔵デバイス用イオン液体電解質の開発年表. エルセビア社より許可を得て転載.³

2. 金属電池とは

現在エネルギー貯蔵デバイスの分野で単に金属電池というと、充放電ができる金属二次電池を指すことが多く、放電しかできない金属一次電池とは区別して考えることが多い。実は我々の身の回りにある一次電池(使い切りの電池)は一般的に負極反応が金属溶解であるため、金属一次電池といえるが、わざわざこのように呼ぶことはあまりない。例えば水溶液系のマンガン電池やアルカリ電池は亜鉛の酸化的溶解が負極反応であり、非水溶液系のリチウム電池はリチウムの酸化

Topics

的溶解が負極反応である(リチウム金属は水と反応するため、有機溶媒を用いて商用化されている)。いずれも二次電池化が期待されているが、それが容易でないことは広く認識されている。

なぜ金属電池(以下金属二次電池の意味で用いる)が注目されているかという点、金属負極の単位重量あるいは単位体積あたりに貯蔵できる電気量(一般的に容量と呼ばれ、単位は mAh g^{-1} または mAh cm^{-3})が高いからである。例えば図2でリチウム金属電池とリチウムイオン電池を比較する。現行のリチウムイオン電池は負極にグラファイトが用いられており、その層状構造の隙間にリチウムイオンが挿入・脱離することで充放電が進行する(グラファイトは宿主材料と呼ばれる)。この時、どんなに詰め込んでも炭素六個当たりリチウム一個しか吸蔵できないので、宿主材料のグラファイトの重量による制約からは逃れられず、理論容量は 372 mAh g^{-1} となる(式(1))。



負極がリチウム金属の場合、充放電反応は単純な金属リチウムの析出溶解である(式(2))。



この場合宿主材料が無いので、グラファイトのように宿主材料あたりの容量(放電状態の容量)を計算することはできず、リチウム金属あたりの容量(充電状態の容量)で議論される。リチウムは原子量が小さいため、単位重量当たりの理論容量は 3860 mAh g^{-1} と非常に高く、これがリチウム金属電池を魅力的にする要因である。なお、この理論容量を上記のグラファイトの理論容量と比較するのは不適切で、同じく充電状態にある LiC_6 を基準とした 339 mAh g^{-1} と比較するべきである。

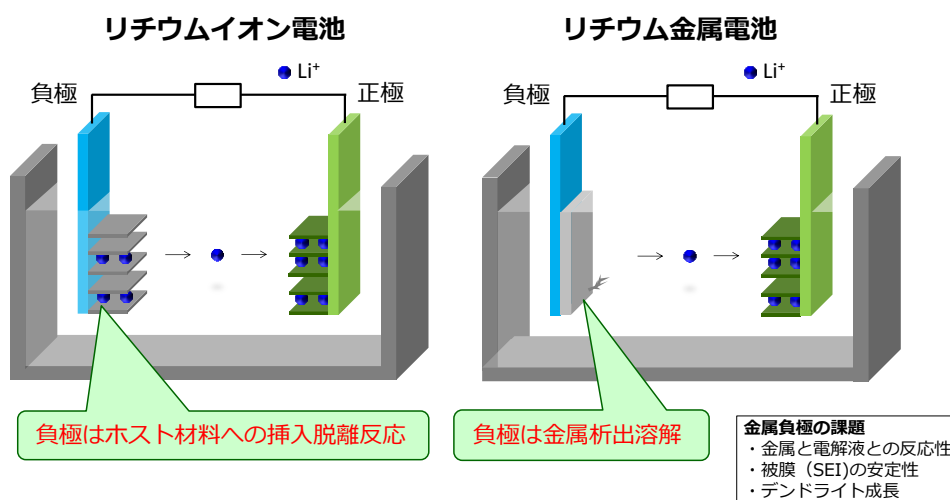


図2 リチウムイオン電池とリチウム金属電池の違い。金属負極の課題も合わせて示す。

Topics

金属電池を考える上で、セル構成の理解が重要であるため、初期状態におけるリチウム金属の配置から三つの代表的な構成に分けて、図 3 にまとめた。(1)はハーフセルと呼ばれる構成で正極(あるいは正極と見立てた負極)の性能評価に利用される。リチウム金属は過剰に負極に載せられており、これは金属電池とは呼ばない(あくまで電極材料評価の対極としてリチウム金属が利用されている)。(2)はアノードフリーと呼ばれる構成で、最も高い容量を与える配置であるが(理論容量も通常この構成で計算されている)、過剰なリチウム金属が負極に存在しないため、サイクル特性が悪く、実現が難しい。(3)は初期状態で所定量のリチウム金属を負極に載せてある構成であり、アノードフリーの場合より余分にリチウム金属がある分、サイクル特性に優れる。(1)と異なり(3)では負極に載せるリチウム金属の量を制御することが重要なポイントとなる(この量で電池のエネルギー密度が決まる)。容量劣化がなければ(2)が理想的だが、現実的には(3)も含めて電池構成が考えられているのが実情である⁶。

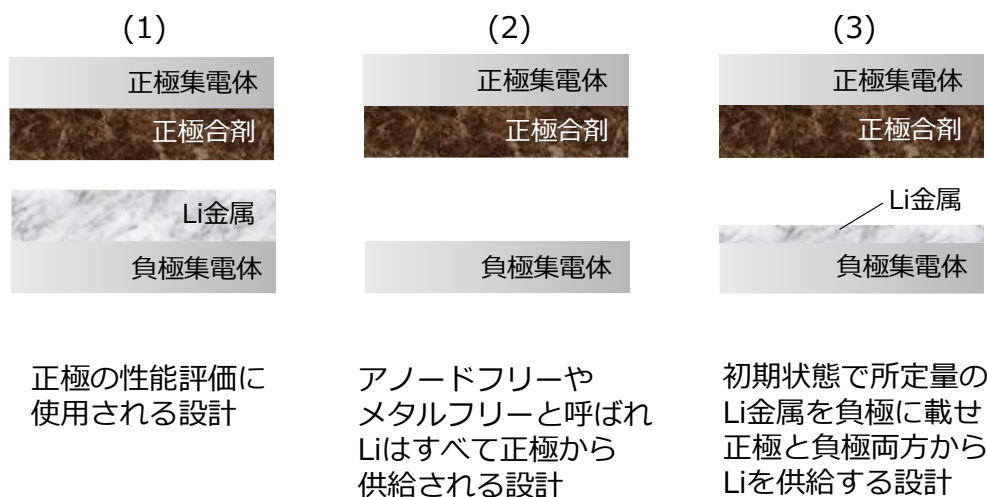


図 3 初期状態における金属電池の構成に関する模式図。(1)ハーフセル、(2)金属電池(I)、(3)金属電池(II)。例としてリチウム金属電池の場合を示している。セパレータは省略してある。

リチウムイオン電池と比較して、リチウム金属電池が広く実用化していない理由は、式(2)で示されるリチウム金属の析出溶解が難しいからである⁷⁻⁹。Li⁺/Liの標準酸化還元電位は標準水素電極基準で-3.0Vと低く、そのおかげで高エネルギー密度の電池を作ることができるのだが、このような還元雰囲気では安定な電解液はなかなか存在しない。グラファイト負極の場合SEIと呼ばれる表面被膜が電極表面に形成することで電解液の連続的な還元分解を防いでいるが、リチウム金属負極の場合、充放電するたびに金属が析出溶解して新しい表面が生成するため、電解液の還元分解を防ぐことが難しい。電解液の還元分解は通常初期サイクルで最も大きい。仮に99%の平均析出溶解効率で充放電できても、電池の容量劣化は激しい。一日一回完全に充電して、完全に放電とすると、一年で $0.99^{365} < 0.026$ となり初期容量の3%も残っていない。もう一つの問

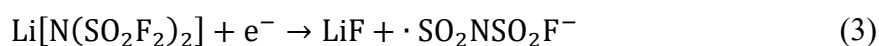
題はリチウム金属が析出する際に平滑に(基板に密着して平らに)析出せず、樹枝状に(とげとげに)析出することである(デンドライト形成という)。樹枝状に金属が析出すると、どこかでポロっと落ちてしまい、導通がなくなるため、溶解できず容量が落ちてしまう(デッドリチウムと呼ばれる)。また、樹枝状のリチウム金属は負極からどんどん成長して、正極と負極を電氣的に絶縁しているセパレータも突き抜け、最後には正極に到達してショートを引き起こす。これは電池の発火につながる危険な現象で、安全上大きな課題である。

このように問題山積の金属電池ではあるが、近年技術的な進歩が著しく、実用化の可能性が高まっていると感じている。これは研究者らの様々な努力の積み重ねによることはいうまでもないが、電解液の進歩によるところが大きい。次節以降では金属電池の開発においてイオン液体が果たす役割を述べる。

3. リチウム金属電池におけるイオン液体

イオン液体は還元耐性があまり高くないため、リチウムイオン電池の電解液として使用するとリチウム金属に対する安定性が低く、またグラファイト負極ではグラファイトの剥離や低電位での分解が起こるといった課題があった。この課題を解決したのは、ビス(フルオロスルフォニル)アミド($\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2: \text{FSA}^-$)塩であり(少し古いが、フルオロスルフォニルアミド塩の総説があるのでご興味があればご参照いただきたい¹⁰⁾、2006年に産総研と関西大学の両グループからFSAイオン液体のリチウムイオン電池への応用が報告された(学術的には日本発!)^{11,12)}。これらの報告ではハーフセル試験における LiCoO_2 正極とグラファイト負極の安定な作動について述べられているが、いずれも他のイオン液体の場合と比較して、安定なリチウム金属対極の作動が実は重要なポイントである(金属リチウム対極が正常に作動しないとコインセル試験が続かない)。なお、当初は $\text{Li}[\text{FSA}]$ の入手が難しく、リチウム塩は $\text{Li}[\text{TFSA}]$ など他のアニオンの形で導入されていたケースが多い。

イオン液体を用いたリチウム金属電池の文献は多くあるので、ここではいくつかキーとなるものを紹介する。FSAイオン液体も金属リチウムと反応するが、安定なSEI(solid-electrolyte interphase)が形成されるので、長期的な電気化学特性に優れるとされる。ここで、 FSA^- の還元分解機構について触れておきたいと思う。2014年の報告によると、 FSA^- の放射線分解による生成物を用いた電子スピン共鳴分光で、下記の反応式に基いた安定な $\cdot\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{F}$ ラジカルイオンの生成が指摘されている¹³⁾。



このような安定なラジカルイオンは、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミド($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2: \text{TFSA}^-$)の分解では見られない。また、 $\cdot\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{F}$ は SO_2 ガスの放出や有機カチオンと反応が起

Topics

こりづらいため、これが化学的に分解されることなく、さらに還元されて SO_2F^- と NSO_2^- が生成するとされ ($\text{Li}[\text{SO}_2\text{F}]$ の安定性には個人的に疑問がある)、結果的に形成される無機物を中心とした SEI は安定であるというのがここで述べられている機構である (図 4)。2018 年の論文では、核磁気共鳴分光、X 線光電子分光、赤外分光、電気化学インピーダンス分光を組み合わせ、さらに詳細な議論がなされている¹⁴。この報告では、 $\text{Li}[\text{FSA}][\text{P}_{1114}][\text{FSA}]$ (P_{1114}^+ = trimethyl(isobutyl)phosphonium) イオン液体中で形成された SEI を内部層と外部層に分けて考えており、内部層は FSA⁻由来の無機成分 (LiF 、 Li_2O 、 $\text{Li}[\text{SO}_2]$ 、 $\text{Li}[\text{NSO}_2\text{F}]$ (Li_2CO_3 については不確定)) で、外部層は有機カチオン由来の有機成分 (還元されていない可能性もある) からなると述べている。また、上述の 2014 年の文献とは異なり、 $\cdot\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{F}$ を經由せず、 FSA^- の還元生成物である $\text{FSO}_2\text{NSO}_2\text{F}^-$ から直接 N-S 結合が解離する機構もこの文献では提案されている。



図 4 FSA⁻アニオンの還元分解機構の概略図。
アメリカ化学会より許可を得て転載。¹³

次にイオン液体を用いたリチウム金属電池の電気化学特性についていくつか紹介する。2016 年の文献では、リチウム金属を $\text{Li}[\text{FSA}][\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ ($\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}$: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) イオン液体に 12 日以上浸漬しておくことと安定な SEI が形成し、デンドライト成長が抑制され、長期間安定して作動するリチウム金属電池を実現できると報告されている¹⁵。この文献では、SEI 成分を分析したところ、先の 2014 年の文献にある還元機構で説明でき、 $\text{Li}[\text{FSA}]$ が存在する場合としない場合で、リチウム金属とイオン液体の反応性が異なることを指摘している。2017 年の論文では、イオン液体中におけるリチウム塩濃度が、リチウム金属の析出溶解挙動に及ぼす影響を調べたものがある¹⁶。この報告では、高濃度化 ($3.8 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Li}[\text{FSA}][\text{P}_{1114}][\text{FSA}]$) することで SEI が安定化し、デンドライト成長が起こりにくくなるというものである。2020 年の論文では、高濃度化 ($3.2 \text{ mol kg}^{-1} \text{ Li}[\text{FSA}][\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$) することで、析出溶解時の分極が小さくなり、 20 mA cm^{-2} の高電流密度下での安定した析出溶解が可能になると報告されている¹⁷。

筆者らは温度という軸を増やすことでイオン液体の特性を生かすことを検討しており、2020 年に室温から中温におけるイオン液体を用いたリチウム金属電池の性能を報告した¹⁸。 $\text{Li}[\text{FSA}][\text{C}_2\text{C}_{1im}][\text{FSA}]$ イオン液体を電解液とするピーカーセル中において、 25°C で 210 分間リチウム金属の析出溶解を繰り返した (1 サイクル 8 分間、 8 mA cm^{-2}) 後のセルの様子を図 5 示す。上述の

Topics

文献と同様に、有機溶媒の場合と比較して、イオン液体中では明らかにデンドライト生成が抑制されていることがわかる。また、コインセルを用いて 25 °C と 90 °C で分極の大きさやサイクル特性を比較すると、90 °C のイオン液体中では分極が極めて小さく、安定な析出溶解サイクルが可能であることが分かった。Li/Li₂FeP₂O₇ ハーフセルでは高いレート特性とサイクル特性を実現している。

なおアニオンに注目が集まりがちであるが、有機カチオンの重要性も指摘されており、有機電解液に添加された FSA⁻あるいは TFSA⁻イオン液体の有機カチオンがリチウム金属の平滑な析出溶解に有効であることが報告されている¹⁹(カチオンの機能性に注目して、イオン液体を金属電池用有機電解液の添加剤として利用するという同様の報告が近年よく見られる)。

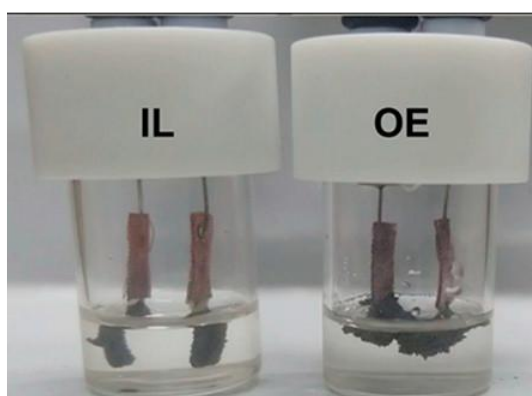


図 5 Li/Li 対称セルで 210 分間析出溶解を行った後のリチウム金属の析出形態。8.0 mA cm⁻², 25 °C, 8 min per cycle. IL: イオン液体電解質、OE: 有機電解液。イオン液体中ではデンドライト成長が抑制されていることがわかる。エルセビア社より許可を得て転載。¹⁸

4. ナトリウム金属電池におけるイオン液体

リチウム金属電池の場合と同様に、ナトリウム金属電池も高いエネルギー密度が魅力的なエネルギー貯蔵デバイスであるが、同様の問題点も有している²⁰。イオン液体電解質はナトリウム金属電池への応用も検討されてきた^{21,22}。なお、ナトリウム二次電池はリチウム二次電池と比較して、資源的制約が少なく、大型用途への展開が期待されている。ナトリウム二次電池の優位性については関連文献をご参照いただきたい^{23,24}。

ナトリウム金属はリチウム金属より反応性が高く、イオン液体とも反応する。反応機構はリチウム金属の場合に似ていると考えられている。筆者らは 2016 年に、FSA⁻と TFSA⁻の影響(C₂C₁im⁺塩で比²⁵)と Na 塩の有無の影響に着目して、金属ナトリウムとイオン液体の反応性を調べた²⁶。サイクリックボルタンメトリーの結果によると、FSA⁻イオン液体中ではカソードスキャンでナトリウム金属析出後、アノードスキャンでナトリウム金属の溶解が観測されるが、TFSA⁻イオン液体では溶解が観測されない。このことはアニオンによって、ナトリウム金属とイオン液体の反応性が異なることに由来すると考え、これを目視と紫外可視分光で調べた。ここでは変色したら反応が進んだと考えており、得られた結果を図 6 にまとめる。TFSA⁻のみを含むイオン液体(試料 B と D)は、Na 塩の有無に関わらず明確な着色が起こることがわかる。一方で FSA⁻のみを含むイオン液体(試料 A と C)は、Na 塩の有無に関わらずほとんど着色していないように見えるが、紫外可視分光では Na 塩を含まないもの(試料 A)はわずかにスペクトルの変化が見える。興味深いのは FSA⁻と TFSA⁻が

Topics

混合された系で、 $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{TFSA}]$ に10%でも $\text{Na}[\text{FSA}]$ 塩が入ると着色せず(試料 F)、1%でもかなり着色は抑制される(試料 G)。これらの結果は、 FSA^- イオン液体より TFSA^- イオン液体の方がナトリウム金属と反応しやすいこと、 TFSA^- イオン液体でも FSA^- アニオンがあると反応しにくくなること、 Na 塩があると反応しにくくなることを示している。これらの結果はリチウム系での議論にも一致しており、 FSA^- の還元分解生成物が安定な被膜を形成することで説明できる。なお還元耐性の高いピロジニウム系イオン液体では結果は異なる。

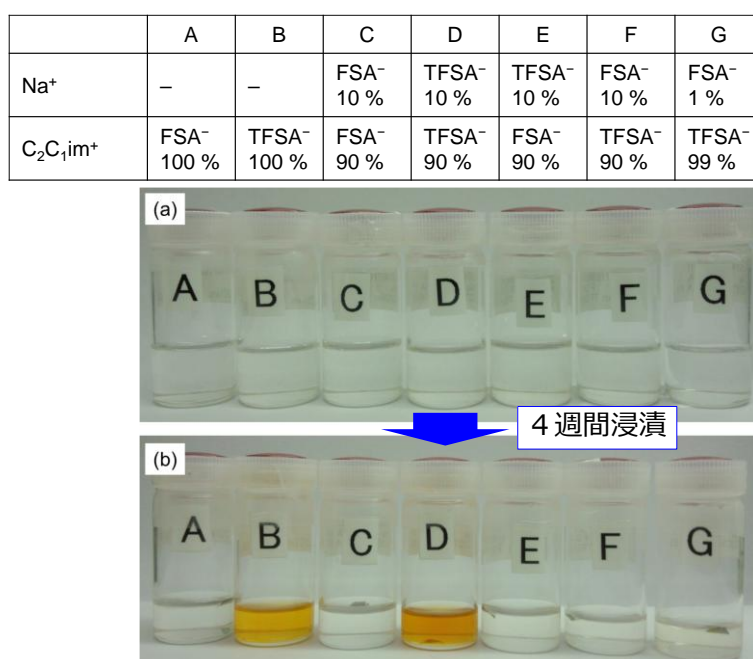


図 6 様々なイオン液体中にナトリウム金属を4週間浸漬した後のイオン液体の様子。写真上部の表に混合した塩の割合がまとめられている。アメリカ化学会より許可を得て転載。²⁶

$\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FSA}]$ イオン液体中でのナトリウム金属の析出溶解挙動について、ビーカーセルを用いて、異なる温度で観察した結果を図7に示す²⁷。0℃と25℃で観察されるデンドライト成長は90℃では非常に起こりづらいことがわかる。この現象には温度が上がることでイオン液体中の Na^+ イオンの輸送が促進されること、融点近くで金属の表面拡散が促進されることなどが関わっていると考えている。この挙動は正極材料の長期試験をハーフセルで行う際に、対極のナトリウム金属の析出溶解が原因でサイクルができなくなるのを防ぐことに役立つことが分かっており、筆者らは5000サイクルを越えるハーフセル試験を実現している²⁸。またこの性質を利用して、初期に負極に載せるナトリウム金属の量を制限した $\text{Na}/\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ フルセル試験を実施したところ、負極と正極の容量比(N/P比)が2程度でも150サイクル以上作動できることを確認した²⁹。初期に負極にナトリウム金属を載せないアノードフリー金属電池については、ハードルが極めて高い(図3)。筆者らはアルミニウム基板をアニーリング後フッ素化することで、結晶方位と表面形態・エ

Topics

エネルギー（親ナトリウム性の高い基板）を制御できることを見出した³⁰。このアルミニウム基板を負極集電体として、Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]イオン液体電解質と組み合わせて、アノードフリーナトリウム金属電池を作製した。25 °Cと90 °Cでサイクル特性を比較したところ、やはり90 °Cでは高い容量を維持できることが分かっており、集電体の前処理、イオン液体の利用、中温作動という組み合わせで、アノードフリー電池も高性能化できることを示した。

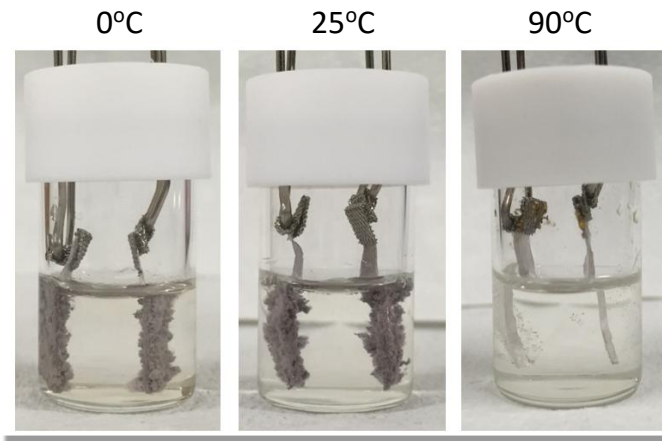


図7 イオン液体中で析出したナトリウム金属の析出形態. 左: 25 °C、右: 90 °C. 0.2 mA cm⁻², 0.2 C cm⁻² per cycle. アメリカ電気化学会より許可を得て転載.²⁷

イオン液体の高い熱安定性を活かすと、液体ナトリウム金属電池の作動も可能である（ナトリウム金属の融点は97 °C）。NGKによって電力貯蔵用にナトリウム-硫黄（Na-S）電池が実用化されているが、Na-S電池は正極と負極をナトリウムイオン伝導性があるβ-アルミナ固体電解質（BASE）によって分離している（Na/BASE/S(Na_xS）セル）³¹。正極室において生成する多硫化ナトリウム（Na_xS）を溶解させるために300 °C以上で作動させることが求められるが、筆者らはイオン液体を正極室に導入すれば多硫化ナトリウムは固体でも問題ないと考え（Na/BASE/IL/S(Na_xS）セル）、無機イオン液体を導入して150 °Cで作動するNa-Sを報告した（図8）³²。このタイプの電池では、イオン液体はβ-アルミナ固体電解質によって液体ナトリウム金属と分離されていて直接接触しないため、イオン液体の還元分解を考える必要はなく、イオン液体は正極室でナトリウムイオン伝導だけを担えばよい。残念ながら有

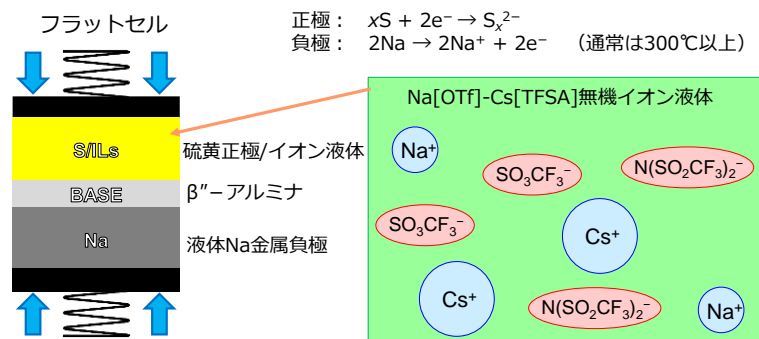


図8 無機イオン液体を用いた150 °Cで作動するNa-S電池の模式図.³²

Topics

機イオン液体はこの温度において、多硫化物イオンと反応するため使用できず、Na[TFSA]-Cs[TFSA]無機イオン液体を用いたが、1000 サイクルを越える安定性を実現している。

さらに温度を下げて、105 °C で作動する液体ナトリウム金属電池にも取り組んだ。ここでは主に 90 °C で作動する固体ナトリウム金属電池との比較で、Na/BASE/IL/Na₃V₂(PO₄)₃ セルの挙動を調べた(図 9)³³。正極室にイオン液体(Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA])を導入しない場合、β-アルミナ固体電解質と Na₃V₂(PO₄)₃ 正極はいずれも固体であるため、イオン伝導が取れず電池の作動は難しい(一般的な固体電池と同じ問題)。ここにイオン液体をいれるとナトリウムイオン伝導性を与えることができ、電池として作動させることができる。このときナトリウム金属の融点以下では固体ナトリウム金属とβ-アルミナ固体電解質が固体同士であるため、やはりイオン伝導性が悪く、また析出溶解を繰り返すことで、デンドライト成長によるβ-アルミナ固体電解質の破損が起こる。つまり、液体ナトリウム金属の使用が有効であり、これを使える温度で安定にこのセルを作動させるには、正極室にイオン液体のような界面をつなぐ役割の電解質が必要である。実際にこの電池を作動させると、90°C では 100 サイクル程度で劣化してしまうが、150 °C では 500 サイクルでも劣化はほぼ起きない。

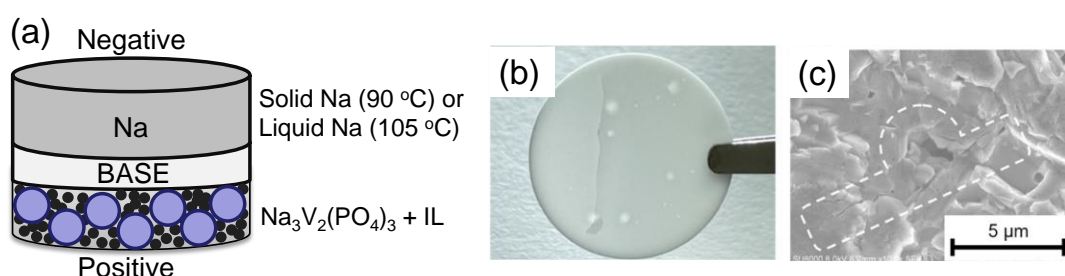


図 9 (a) 固体ナトリウム金属と液体ナトリウム金属を用いた Na/BASE/IL/Na₃V₂(PO₄)₃ セルの模式図. 固体ナトリウム金属負極を用いたセルでサイクルした後のアルミナ固体電解質の(b)表面と(c)SEM 像. 液体ナトリウム金属負極の場合はこのような破損は観察されない. エルセビア社より許可を得て転載.³³

5. おわりに

本稿ではイオン液体を用いた金属電池について紹介した。現在実用化されている二次電池はイオン電池が主流だが、よりエネルギー密度の高い金属電池が実用化されれば、安くて長持ちな電池が実現するかもしれない。現実的な障壁はたくさんあるが、安全性の高いイオン液体電解質を用いることで少しでも実用化が近づけばよいと思う。あとイオン液体がもうちょっと安くなれば良いのだが、これは電池への応用に限ったことでもない。

参考文献

1. M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, *Chem. Rev.* **117**, 7190–7239 (2017).
2. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids (2nd ed.)*, Ed. H. Ohno, John Wiley & Sons, Inc., 2011, Hoboken, New Jersey.
3. Y. Zheng, D. Wang, S. Kaushik, S. Zhang, T. Wada, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *EnergyChem* **4**, 100075 (2022).
4. T. Welton, *Chem. Rev.* **111**, 3508–3576 (2011).
5. R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **105**, 221–227 (2000).
6. D. Wang, J. Qiu, N. Inui, R. Hagiwara, J. Hwang, K. Matsumoto, *ACS Energy Lett.* **8**, 5248–5252 (2023).
7. J.G. Zhang, W. Xu, J. Xiao, X. Cao, J. Liu, *Chem. Rev.* **120**, 13312–13348 (2020).
8. X.B. Cheng, R. Zhang, C.Z. Zhao, Q. Zhan, *Chem. Rev.* **117**, 10403–10473 (2017).
9. L. Yang, N.M. Hagh, J. Roy, E. Maccionei, J.R. Klein, U. Janakiraman, M. E. Fortier, *J. Electrochem. Soc.* **171** 060504 (2024).
10. H. Zhang, W. Feng, J., Z. Zhou, *J. Fluorine Chem.* **174**, 49–61 (2015).
11. H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* **160**, 1308–1313 (2006).
12. M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* **162**, 658–662 (2006).
13. I.A. Shkrob, T.W. Marin, Y. Zhu, D.P. Abraham, *J. Phys. Chem. C* **118**, 19661–19671 (2014).
14. G.M.A. Girard, M. Hilder, N. Dupre, D. Guyomard, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, P.C. Howlett, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 6719–6729 (2018).
15. A. Basile, A.I. Bhatt, A.P. O’Mullane, *Nat. Commun.* **7**, 11794 (2016).
16. G.M.A. Girard, M. Hilder, D. Nucciarone, K. Whitbread, S. Zavorine, M. Moser, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, P.C. Howlett, *J. Phys. Chem. C* **121**, 21087–21095 (2017).
17. K. Periyapperuma, E. Arca, S. Harvey, C. Ban, A. Burrell, D.R. MacFarlane, C. Pozo-Gonzalo, M. Forsyth, P.C. Howlett, *J. Mater. Chem. A* **8**, 3574–3579 (2020).
18. J. Hwang, H. Okada, R. Haraguchi, S. Tawa, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Power Sources* **453**, 227911 (2020).
19. D.-J. Yoo, K.J. Kim, J.W. Choi, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1702744 (2018).
20. B. Lee, E. Paek, D. Mitlin, S.W. Lee, *Chem. Rev.* **119**, 5416–5460 (2019).
21. K. Matsumoto, J. Hwang, S. Kaushik, C.Y. Chen, R. Hagiwara, *Energy & Environ. Sci.* **12**, 3247–3287 (2019).

Topics

22. A. Basile, M. Hilder, F. Makhlooghiyazad, C. Pozo-Gonzalo, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett, M. Forsyth, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1703491 (2018).
23. J.M. Tarascon, *Nature Chem.* **2**, 510 (2010)
24. N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.* **114**, 11636–11682 (2014).
25. K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources* **265**, 36–39 (2014).
26. T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, *J. Phys. Chem. C* **120**, 9628–9636 (2016).
27. K. Matsumoto, C. Y. Chen, T. Kiko, J. Hwang, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, *ECS Trans.* **75**, 139–145 (2016).
28. J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Adv. Sustainable Syst.* **2**, 1700171(2018).
29. S. Wu, T. Wada, H. Shionoya, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Energy Storage Materials* **61**, 102897 (2023).
30. S. Wu, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Adv. Energy Mater.* **13**, 2302468 (2023).
31. 玉越 富夫, 伊藤良幸, *電気化学*, 91, 300–304 (2023).
32. D. Wang, J. Hwang, C.Y. Chen, K. Kubota, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Adv. Funct. Mater.* **31** (2021) 2105524.
33. J. Qiu, D. Wang, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Power Sources* **612**, 234777 (2024).

Meeting

第 14 回イオン液体討論会開催報告

産業技術総合研究所
河野雄樹、金久保光央

第 14 回イオン液体討論会が 2024 年 11 月 12 日から 14 日までの 3 日間にわたり、福島県郡山市中央公民館・勤労青少年ホームで開催されました。今回の会場となった中央公民館は、東日本大震災で大破した 2 棟の施設を解体し、1 棟に合築したうえで「復興のシンボル」として再建された施設でした。地域の学習や交流の場として長年親しまれている公民館にて、イオン液体研究の基礎から応用まで、多岐にわたるテーマについての議論が行われました。今回の討論会では、記念講演 4 件（濱口先生、西川先生、渡邊先生、伊藤先生）、特別講演 1 件（津田先生）、口頭発表 28 件、ポスター発表 68 件が行われ、活発な議論と交流が繰り広げられました。

初日に、イオン液体研究会代表世話人である桑畑進先生より開会の挨拶が述べられ、研究会創立 20 周年の節目として、イオン液体研究の歴史と今後の展望についてのお言葉をいただきました。その後、記念講演第 1 部が開催され、濱口宏夫先生（東京大学）による「イオン液体とイオン液体研究会」では、研究会創立までの経緯や研究進展について紹介されました。さらに、新しい振動分光学的手法を用いたイオン液体の局所構造解析などに関する研究成果についても触れられました。また、西川恵子先生（千葉大学）による「イオン液体研究会と科研費特定領域研究」では、研究会設立時の困難や研究の広がりについてお話いただきました。初日午後には記念講演第 2 部が開催され、渡邊正義先生（横浜国立大学）の「イオン液体：この面白い物質に出合って」では、基礎研究から応用に至るまでの過程が紹介され、イオンゲルやプロトン伝導材料への幅広い応用展開についてご講演いただきました。さらに、伊藤敏幸先生（鳥取大学・金沢大学）の「イオン液体研究 25 年」では、研究の歴史を振り返りつつ、イオン液体中での酵素反応や水蒸気吸収材料への応用などについて説明されました。2 日目には特別講演が行われ、津田哲哉先生（千葉大学）による「室温熔融塩とイオン液体 ～室温熔融塩からの挑戦状～」では、イオン液体と熔融塩の違いや応用可能性について議論され、バッテリー用電解液への応用例などを踏まえイオン液体の今をご紹介いただきました。

一般講演は口頭発表 28 件、ポスター発表 68 件が行われ、和周波発生振動分光を用いた界面構造の解析やイオン液体中での CO_2 電解還元反応、レドックスイオン液体の電子輸送特性解析など、注目すべき研究が多数発表されました。ポスター発表では、異分野交流が活発に行われ、新たな共同研究のきっかけとなる議論が交わされました。

2 日目の夜に開催された懇親会では、郡山ビューホテルアネックスにて参加者同士の交流が促進され、次世代の研究展開に向けた新たなコラボレーションが生まれる場となりました。また、研究会創立 20 周年を記念して鏡割りが行われ、西川先生、渡邊先生、伊藤先生、桑畑先生が登壇され、和やかな雰囲気の中で乾杯が行われました。

Meeting

最終日には表彰式が行われ、口頭講演賞およびポスター賞が授与されました。口頭講演賞の Chemical Communications 賞は松山由奈氏(横浜国立大学)、Green Chemistry 賞は小野寺悠裕祐氏(東北大学)が受賞されました。また、優秀ポスター賞は澤山沙希氏(山口大学)、櫻井春知春誓氏(大阪大学)、須藤拓氏(横浜国立大学)が受賞され、最優秀ポスター賞は山口沙緒里氏(東京農工大学)が受賞されました。受賞者には記念の表彰状が贈呈されました。受賞された皆様に心よりお祝い申し上げます。

閉会の辞では、桑畑先生よりあらためてイオン液体研究会設立から 20 年を振り返り、次の 20 年に向けて新たな研究の可能性を切り拓く必要性が強調されました。また、次回のイオン液体研究会・総会が 2025 年 6 月 20 日に大阪大学で開催予定であること、第 15 回イオン液体討論会が 2025 年 11 月 5-7 日もしくは 11 月 12-14 日に千葉大学で開催予定であることが発表されました。

本討論会の開催にあたり、準備・運営に尽力された事務局の皆様、発表者およびご参加いただいた皆様に心より感謝申し上げます。皆様のご支援とご協力により、本会を無事に成功裏に終えることができましたことを厚く御礼申し上げます。今回の討論会では、イオン液体の構造・機能の解明から新しい応用技術の開拓まで、多彩な研究成果が示されました。イオン液体研究のさらなる発展に向けて、次世代を担う研究者の積極的な参加が望まれます。



懇親会での鏡割りの様子



口頭講演賞・ポスター賞 受賞者

Meeting

若手シンポジウム(第7回若手の会) 開催報告

京都大学エネルギー理工学研究所
山本 貴之

若手シンポジウムを2024年11月12日(火)に郡山市中央公民館で開催いたしました。若手の会としては今回が7回目でしたが、前回からイオン液体討論会のプログラムとして「若手シンポジウム」の名称が追加されております。今回は全体で38名(内、学生29名)の参加登録があり、例年通り多くの方に参加いただきました。参加者の皆様に感謝申し上げます。

昨年イオン液体研究会が発足後20周年を迎えました。イオン液体は室温付近で液体状態を示す塩として非常に興味深い物質であり、研究が始まった当初は基礎研究の対象としての意味合いが強かったと認識しています。しかし、最近では実用的な応用を見据えた研究も進んでおり、イオン液体研究は新たな段階に入ってきたと考えられます。その一方で、サイエンスとしては分かっていないことも未だ多く存在するように思われます。若手の会の企画立案を行う段階で、イオン液体の特長を活かした新しい研究を展開するためには、「イオン液体とは何か」という原点に立ち返ることが重要であると考えました。そこで、学生の皆さんに主体的に参加していただき、イオン液体の基本的な捉え方について意見を交わすようなグループワークを企画しました。



図1 若手の会参加者の集合写真

当日は、グループワークに先立って北田敦先生(東京大学)からイオン液体とその類似物でどのような相違点があるのかについて話題提供をいただきました。その後、あらかじめ幹事で考えたグループワークのテーマを例示した上で各グループに分かれ、それぞれのグループが1つもしくは2つのテーマを選択しました。選択したテーマに対して単なる情報の羅列とならないように、「何を調べても良いが、その情報源を基に自分達の意見を示す」という条件でグループワークを1時間以上にわたって行いました。グループワークの後に発表しなければならないこともあり、学生の

Meeting

皆さんは真剣に取り組んでいました。その後、「イオン液体の定義は?」、「イオン液体を実用化するために必要な要素は?」、「あなたが思う最強のイオン液体は?」といったテーマについて、各グループの発表および意見交換が行われました。

どのグループも非常によく考えられた発表内容で、テーマ例を考えた幹事の我々も想像していないような観点の発表もありました。半数以上のグループが「イオン液体の実用化に必要な要素」を選択したことから、学生の皆さんの実用化に対する意識が高いことが分かりました。製造コストや毒性制御の課題に加え、原料からの製造および廃棄までを考慮したプロセス全体の環境負荷を指摘するグループもありました。また、電気化学的な応用をはじめとして、粘性率の高さは本質的な課題と考える方が多いように見受けられました。他の液体と異なるのはソルベントフリーという点であり、この性質を活かす方法を見つけるべきという指摘もありました。少数ですが、「最強のイオン液体」について考えたグループもありました。通常考えにくい理想的なイオン液体を提示するというよりも、それぞれのイオン液体の長所を伸ばすことや短所を克服する方法を考えているようでした。万能を目指すのではなく個性を活かすという方向性は、イオン液体という特徴のある物質に対して合理的なアプローチであると感じました。



図2 北田先生による話題提供およびグループワーク(上段)、グループ発表(下段)の様子

今回のグループワークを通して、「自分の研究はイオン液体でなければ出来ないのか?」、「他の液体とは何が違うのか?」など、各自の研究でイオン液体を使っている意味を考えるきっかけにしていただければと思います。また、イオン液体研究会は様々な分野で研究している人が集まる場所でもあり、情報交換や異分野交流が進むことを期待しています。最後になりましたが、若手シンポジウムの開催にあたって、共同企画者(若手の会幹事)である北田敦先生(東京大学)と本林健太先生(名古屋工業大学)に感謝申し上げるとともに、会場をご準備いただきました第14回イオン液体討論会実行委員長の金久保光央先生(産業技術総合研究所)に厚く御礼を申し上げます。次回以降も継続して開催していく予定ですので、学生の皆さんはもちろんですが、イオン液体研究会会員の若手研究者におかれましても、ネットワーク構築の場として若手の会に積極的にご参加いただければ幸いです。

Meeting

開催報告

「複雑系へのアプローチ ～ 物質の複雑性をどこまで予測できるのか？」

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻
北田 敦

複雑系の科学は社会や経済から生体や化学反応、物性物理等の広範なスケールに通ずる古くて新しい問題である。その対象を物質に限定してみても、原子分子スケールから多機能デバイス、果ては地球規模の諸問題に至るまで、その切り口は様々である。このような要素や相互作用が複雑に絡み合うことで発現する諸機能物性に対し、合成・計測・理論の連綿たる発展と計算機性能の指数関数的向上が相まって、機械学習等を用いた予測とそれに基づく発見、そしてその理解という流れはもはや不動のものとなりつつある。

しかし、ローカルに目を向ければ、複雑系ゆえの事情として、対象やアプローチが多岐にわたるため、プレイヤーは所属学協会もバラバラである。裏を返せば、人的交流がより活発になれば相当のシナジーが生まれると期待される。加えて、バイアスに乏しい学生・若手の参画は演者聴衆の双方にとって大いに刺激となる。そこで、普段は異分野に身を置いている複雑系科学者を一堂に集め、単発開催・一泊二日で集中的に討論することで、どのようなアプローチにより物質の複雑性を理解しようとしているのかを深く共有するとともに、新たなネットワークを形成する端緒を開く会を催した。

以下に今回の依頼講演 5 件の情報を記す。

- (I) 拡張型ランダウ自由エネルギーモデル: 画像データからの埋もれた情報の抽出
小嗣 真人(東京理科大学先進工学部)
- (II) 非平衡ダイナミクスによって誘起される結晶相転換
勝野弘康(金沢大学学術メディア創成センター)
- (III) エントロピー制御を基軸とした機能性合金電析
深見一弘(京都大学大学院工学研究科材料工学専攻)
- (IV) 構造多糖材料/イオン液体の分子シミュレーション研究
宇都 卓也(宮崎大学工学部応用物質化学プログラム)
- (V) 液相マーデルングポテンシャルによる電極電位の定量解釈
竹中 規雄(東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻)

これらの講演テーマを(A)対象物質(B)用途(C)方法で大まかに分けると以下ようになる。

(A)磁性体、電池、バイオマス、結晶成長、合金

(B)物性、デバイス、プロセッシング

(C)機械学習、分子シミュレーション、ナノスケール計測、エネルギー計算、相分離、電析

各講演テーマは、項目(C)において、少なくとも2つのキーワードを含んでおり、相互関連が認められるが、正直なところ開催前はシナジー効果がどの程度得られるかは未知数であった。し

Meeting

かし、実際に開催してみると盛会となり、今後の研究の発展の筋道が見えたと考えている。

概要は以下の通りである。2024年12月17-18日に現地(岡崎コンファレンスセンター)とオンラインのハイブリッド開催で、参加者内訳は現地参加15名、オンライン10名の計25名(うち女性3名)であった。依頼口頭講演5名、ポスター講演は5名の計10件(うち女性1名)であった。参加人数は当初予想よりも10名ほど少なかったが、重要なこととして、その分少数精鋭での深い議論が可能となったことを強調しておきたい。講演以外に総合討論の時間を小一時間設けていたことで、講演に関する質問の続きにとどまらず、講演者同士での広い視点での意見交換も活発に行われ、果ては機械学習用データベースの行く末にまで話が及んだ。異分野のエキスパート同士にはお互いに通ずるものがあり、新たな気づきにつながる場面を目の当たりにできたことは望外の喜びである。

本研究会を通じて、企画者本人としては「とけるとはどういうことか」が本会の共通テーマであるとの認識に至った。セルロース溶解液やエマルジョンはいうまでもないが、液相結晶成長や超濃厚電解液における溶存化学種の状態も、果たして溶けているのかについて再考してみるのも面白いと感じた。外場による磁化反転もスピン結晶がとけていると見なすことができよう。筆者に限らず、各々が何らかの収穫を得て帰路についたと確信してやまない。あらためてご参加いただいた皆様にこの場を借りて感謝申し上げます。



集合写真。皆様ありがとうございました!

Award

第 14 回イオン液体討論会 受賞者

2024 年 11 月 12 日-14 日に開催された第 14 回イオン液体討論会において、口頭講演総数 28 件のうち、口頭講演賞への応募が 18 件ありました(賞審査対象者は 2025 年 3 月 31 日現在で年齢が 37 歳以下の方です)。また、ポスター講演総数 68 件のうち、ポスター講演賞への応募が 58 件ありました(賞審査対象者は 2025 年 3 月 31 日現在で年齢が 35 歳以下の方です)。厳正なる審査を経て Chemical Communications 賞および Green Chemistry 賞をそれぞれ 1 名、口頭講演賞として授与されました。また、ポスター講演賞として最優秀賞 1 名・優秀賞 3 名に対し、ポスター賞が授与されました。

受賞者の皆さん、おめでとうございます！

口頭講演賞

● Green Chemistry 賞 小野寺 悠祐さん(東北大学 大学院 工学研究科 機械機能創成専攻)

2BO09: Enhancement of CO₂ absorption by counter ionic liquid electrospray ○小野寺 悠祐¹、金子 泰²、牧野 貴至³、金久保 光央³、高奈 秀匡²、(1.東北大院 工、2.東北大流体研、3.産総研)

この度は口頭講演賞(Green Chemistry 賞)を賜り光栄に感じています。化学畑の方が多く、機械系のテーマでの発表で皆様に上手く伝えられるか不安でしたが、発表後に多くの先生方からお声掛けをいただき、大変嬉しく思います。今後も、機械工学の視点から、イオン液体の特徴を活かしたガス分離プロセスの発展に貢献したいと考えております。最後に、ご指導くださった高奈先生、金子先生、そしてご助言くださった牧野先生、金久保先生に感謝を申し上げます。



● Chemical Communications 賞 松山 由奈さん(横浜国立大学 大学院 理工学府 化学・生命系理工学専攻)

2AO04: Liquid Electrolytes Composed of a Novel Asymmetric Li Imide Salt for High Li Transference Number ○松山 由奈¹、Frederik Philippi¹、須藤 拓¹、後藤 高志¹、上野 和英^{1,2}(1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)

この度名誉ある口頭講演賞をいただくことができ、大変光栄に思っております。昨年の第 13 回イオン液体討論会が私にとっての初めての学会発表であり、とても緊張しておりましたが、多くの先生方から温かいお声やご意見・アドバイスをいただきました。そのため今年も参加できることをとても楽しみにしており、そんな中今回の賞を頂戴することができたため、自分自身の成長を感じるとともに、皆様に支えていただきながら研究活動に励むことができると実感いたしました。また、この場をお借りして日頃ご指導いただいている上野先生、渡邊先生、須藤さん、研究室の皆様にご感謝申し上げます。今後もまずは自



Award

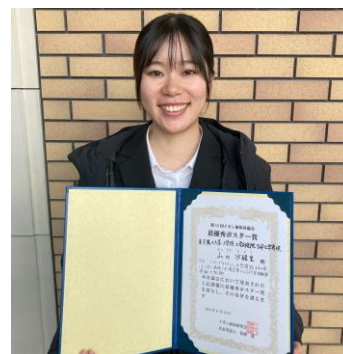
分自身が研究を楽しみながら、目標に向かって努力して参りたいと思っております。今後ともよろしく願いいたします。

ポスター講演賞

●最優秀ポスター賞 山口 沙緒里さん(東京農工大学 大学院 工学研究院 生命工学専攻)

P21: シクロデキストリンの包摂能を利用したイオン液体/水混合系の LCST 型相転移挙動の制御 ○山口 沙緒里、中村 暢文、大野 弘幸、一川 尚広(東京農工大)

この度はこのような賞をいただき、誠にありがとうございます。大変光栄に感じるとともに、「なぜ私が?!!」という驚きの気持ちでいっぱいです。ホスト-ゲスト化学とイオン液体を組み合わせた研究はあまり前例がないため、発表前は理解していただけるか不安でした。しかし、多くの方々から興味を持っていただき、貴重なご意見やアドバイスをいただけたことを大変嬉しく思っております。今後はこの経験を糧に、一層研究に邁進してまいります。最後に、日々ご指導いただいている一川先生や、共に励んでいる研究室の皆様にも、心より感謝申し上げます。



●優秀ポスター賞 澤山 沙希さん(山口大学 大学院 創成科学研究科)

P18: 超濃厚アセトニトリル電解液の電極界面構造と電極反応メカニズム

○澤山 沙希¹、松上 優²、藤井 健太¹(1.山口大院創成、2.熊本高専)

この度はこのような賞を頂けて大変光栄に思います。発表に興味を持ってお立ち寄り頂き、異なる視点からのご指摘をして頂いた先生方や学生の皆様にも大変感謝申し上げます。藤井先生を始め、共著者の松上先生に厚く感謝するとともに、今後も深く研究に邁進して参ります。



●優秀ポスター賞 櫻井 春誓さん(大阪大学 大学院 基礎工学研究科 物質創成専攻)

P50: Chemical Modification of Ionic Liquids for Tailoring the Cationic Solid Electrolyte Interphase in Lithium Batteries

○櫻井 春誓、今西 哲士、福井 賢一、近藤 慎司(阪大院基礎工)

この度はポスター賞を賜り、大変光栄に存じます。この発表を通じて、多くの先生方や参加者の皆様と議論を交わすことができ、大変有意義な時間となりました。特に、異なる分野の方々からいただいたご意見やご助言は、新たな視点を獲得する貴重な機会となり、今後の研究の方向性をより深く考える契機となりました。発表にお立ち寄り



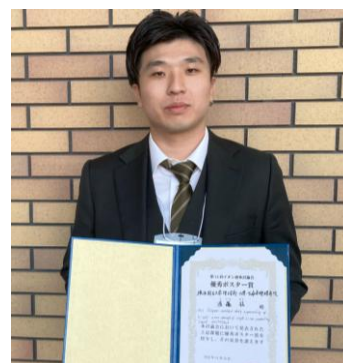
Award

いただいた皆様に感謝申し上げます。また、熱心にご指導いただき、本研究を支えてくださった近藤先生、福井先生、今西先生、そして日頃より支え合い切磋琢磨している研究室メンバーにも心より感謝申し上げます。この賞を励みに、引き続き研究に精進してまいります。

●優秀ポスター賞 須藤 拓さん(横浜国立大学 大学院 理工学府 化学・生命系理工学専攻)

P51: Polymer-assisted deep supercooling of Li salt: a new concept of single Li ion conducting liquid electrolytes ○須藤 拓¹、後藤 高志¹、宇賀田 洋介^{1,2}、上野 和英^{1,2}(1.横浜国大院理工、2.横浜国大 IAS)

このたびは、ポスター賞を頂戴し、誠にありがとうございました。イオン液体討論会でのポスター発表は初めてだったのですが、口頭発表とは違い、たくさんの先生方、関連研究をされている企業の方、学生さんたちと議論を交わすことができ、大変有意義な時間でした。質疑・討論してくださった方に感謝申し上げます。今後も、イオン液体関連分野の発展に貢献できるよう邁進してまいります。今後ともよろしく願いいたします。また、この場をお借りしていつもご指導して下さる上野先生、一緒に研究に励むラボメンバーに御礼申し上げます。ありがとうございました。



PRiME 2024 参加報告

慶應義塾大学院 理工学研究科総合デザイン工学専攻
電気化学研究室 修士課程 1年 米田健太郎

2024年10月6日から11日にかけてアメリカ合衆国ハワイ州ホノルルにあるハワイコンベンションセンターで開催された PRiME 2024 に参加しました。PRiME (Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid State Science)は The Electrochemical Society, The Electrochemical Society of Japan および The Korean Electrochemical Society の3つの学会によって4年に一度開催される合同大会であり、電気化学および固体化学に関する世界有数の会議の1つとなっています。本大会では、電池、センサ、腐食、生物電気化学やフォトルミネッセンス等々、非常に多くのセッションに分けられてシンポジウムが行われます。また、発表形式もポスターと口頭発表に加えて一部はデジタルプレゼンテーションも準備されており、非常に多種多様な発表が行われていました。

私は、“Molten Salts and Ionic Liquids 24 in Memory of Yasuhiko Ito”というセッションでイオン液体中におけるチタンのアノード溶解および電解研磨に関する発表をポスター形式で行いました。現在のチタンの電解研磨は、爆発性や腐食性のある電解液中において非常に高い電圧を印加して行われていることから、安全性や電流およびエネルギー効率に問題があります。そこで、私の研究では代替の電解液としてイオン液体を採用し、チタンのアノード溶解反応について検討しました。発表では、塩化物イオンをはじめとするハロゲン化物イオンの酸化皮膜に対する影響、溶解後のチタン化学種の溶存状態および表面形態の変化などについて報告しました。ポスター発表は2時間にわたって行われ、様々な国籍の参加者が聞きに来てくださり、英語でポスター内容の説明とディスカッションを行いました。ディスカッションでは、電極の前処理方法から分析方法に至るまで、自分ではあまり気に留めていなかった点や研究室ではあまり着目していなかった点を指摘してもらい、同じ電気化学について研究をしているバックグラウンドが異なれば着眼点も異なり、新しい視点で自身の研究を見つめ直す良いきっかけになりました。大学の研究室で研究内容についてメンバー同士で議論しても、どうしても似たような着眼点や結論に終結してしまいがちであると感じます。このため、学会に参加することで他の研究室の方々と議論することは、自身の研究の盲点に気づかせてくれる良い機会であ



ポスター発表の様子。
著者は左側の発表者。

Report

り、非常に意義のあることであると思いました。また、私自身初めての国際学会であったこともあり、英語での発表に不安を抱えていましたが、聞きに来てくださった方々が非常に暖かく接して下さり、私の拙い英語を頑張って理解しようとしてくださったり、少し大袈裟なくらい良いリアクションをして下さったりしたお陰で、とても気持ちよく自信を持って発表を行えました(その後、口頭発表を聴講しに行き、質疑応答の内容が全く聞き取れず、再度自信を失いましたが...)。

自身の発表が終わった後は他のポスター発表を見て回りました。発表内容はもちろんのこと、自身の研究に直接関係ない内容であっても、ポスターのレイアウトや構成に至るまで非常に参考になるものが多く、また中には宝の地図のような斬新なレイアウトもあり、非常に興味深かったです。

口頭発表では、マグネシウム、鉄、金そしてチタン等々様々な金属のアノード溶解や電解研磨に関する発表がありました。私が用いているアミド系イオン液体の他にも、エチレングリコールおよび塩化コリンからなる深共晶溶媒やクロロアルミネート系イオン液体をはじめ様々な電解液を用い、それぞれの電解液の特徴を活かした検討がなされており、とても興味深かったです。中にはチタン合金を対象として、パルス状に電位を印加することでその研磨効果を検討したものなど、自身と似た研究に関する発表も何件もあり、先を越されないように頑張らなければというモチベーションにも繋がりました。

イベントとしては、初日の夜に **Get together** という懇親会が開かれ、ビールやソフトドリンクなどの飲み物や軽食を片手に他大学の学生や各分野の著名な先生と交流する機会がありました。まだまだ英語力に自信がなく、今回は当研究室の教授である片山靖先生が海外の先生と英語で談笑しているのを、一緒に行った同期とビール片手に棒立ちで眺めることしかできませんでした。

国際学会に限らず、学会に参加することは、研究室から抜け出し、他の研究機関の方々と交流したり、各分野の最前線の研究動向を知ったりすることで、自分の研究を別の角度から見つめ直す良いきっかけであると感じました。この記事を読んでもらった学生会員の方の中には、まだ学会に参加したことがない方がいるかもしれません。私自身初めての学会参加のときには、大勢の前で自分の研究結果を発表することにとっても不安を感じましたし、緊張で震えていました。国際学会となれば自分の英語力で通用するのかとさらに不安になるかもしれません。しかし、自分の殻を破るつもりで是非参加してほしいと思います。それだけ学会参加には大きな意義があり、魅力があり、そしてなにより自分の成長の大きなきっかけになると思います。最後に、この記事を読んでもらった貴方といつか学会の場で討論できるのを楽しみにしています。

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

■ 令和 7(2025)年イオン液体研究会 「エネルギー科学の基盤材料としてのイオン液体」 ■

【日時】2025年6月20日(金)13:30～

【主催】イオン液体研究会

【共催】大阪大学大学院工学研究科

【会場】大阪大学 吹田キャンパス 銀杏会館 阪急電鉄・三和銀行ホール

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-2 [アクセス](#)

【参加費】イオン液体研究会(正会員・賛助会員): 無料 学生(会員、非会員): 無料
非会員(一般): 4,000円(不課税)

【情報交換会】2025年6月20日(金)18:00- 大阪大学「カフェテリア匠」

情報交換会参加費: 一般 5,000円 学生 2,000円 事前振込

【Program】 プログラム、講演順は一部変更になる可能性があります。

13:30-13:35 開会の挨拶(世話人代表 桑畑 進(大阪大学))

13:35-14:15 津田 哲哉「イオン液体電解—超低環境負荷型グリーンアルミニウム製造
プロセスの実現へ向けて—」

14:15-14:55 藤田 正博「イオン液体の多様性—分子デザインによる機能開拓とその
魅力—」

14:55-15:35 北田 敦 「変わったイオン液体の合成と物性」

15:50-16:30 西 直哉 「イオン液体の電気化学液液界面を調べる・使う」

16:30-17:10 松本 一彦「イオン液体の金属電池への応用」

17:10-17:15 閉会の挨拶

17:25-17:45 総会

18:00- 情報交換会: 大阪大学「カフェテリア匠」にて

■ 第15回イオン液体討論会 ■

【日時】2025年11月12日(水)-11月14日(金)

11月12日(水): 若手シンポジウム

【主催】イオン液体研究会

【会場】千葉大学 けやき会館

〒263-8522 千葉市稲毛区弥生 1-33 千葉大学西千葉キャンパス構内

最寄駅: JR 総武線「西千葉駅」又は京成電鉄「みどり台駅」から徒歩約8分

実行委員長: 津田哲哉(千葉大学)

関連国際会議

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

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

Editorial Note

■編集後記

本号は、大内幸雄先生の特別寄稿から始まります。「材料から始まって、物理、化学を経て材料に戻る」、大内先生の壮大かつ詳細な研究人生史をぜひお楽しみください。わたしはいつも研究で *interpretation* どころか妄想を振り回しているので、Shen 先生には相手すらしてもらえないだろうと反省することしきりです。続いて、松本一彦先生にトピックスとして「金属電池とイオン液体」をご紹介いただきました。私を含め電池を専門としていない読者に配慮して、前半は金属電池の基礎的な説明から始めてくださり、後半で先生が展開しておられるナトリウム金属電池へのイオン液体の適用をご紹介いただきました。また、第 14 回イオン液体討論会@郡山、討論会前日の若手シンポジウム(第 7 回若手の会)、「複雑系へのアプローチ」研究会@分子研の開催報告を、河野雄樹先生・金久保光央先生、山本貴之先生、北田敦先生に、それぞれ執筆いただきました。イオン液体討論会での口頭講演賞(2件)およびポスター講演賞(4件)の受賞報告を、受賞者の皆様にそれぞれいただきました。ハワイで 2024 年 10 月に開催された PRiME2024 の参加報告を、慶應大の米田健太郎さんにしていただきました。以上、執筆いただいた皆様に心よりお礼申し上げます。今後もサーキュラーを盛り上げていければと思っていますので、皆様、執筆へのご協力をどうぞよろしくお願いいたします。(京都大学 西)

■編集委員

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

■事務局からのお知らせ

会員の皆様で本サーキュラーに掲載されたい記事がございましたら、お知らせください。
ご連絡先: ionicliquid@officepolaris.co.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。