



イオン液体研究会

サーキュラーNo.12

CONTENTS

P01

TOPICS

イオン液体中における金属析出
慶應義塾大学理工学部応用化学科 片山 靖

P10

開催報告

第9回イオン液体討論会 APCIL-6
鳥取大学大学院工学研究科 野上敏材 伊藤敏幸

第3回イオン液体研究会 若手の会
金沢大学理工研究域 黒田浩介

P15

受賞

第9回イオン液体討論会 APCIL-6 ポスター発表 ポスター賞受賞者

P18

学会参加報告

APCIL-6参加報告 -初めての国際学会発表と米子の街-
大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻 桑畑研究室 博士課程2年 細矢 佳

P20

留学体験記

イタリアと日本とは全く異なる研究事情
ローマ大学 ポスドク研究員 鶴巻晃子

P25

研究室紹介

～学習院大学 岩田研究室～

P29

事務局からの連絡

第9回イオン液体討論会 APCIL-6 など

イオン液体中における金属析出

慶應義塾大学理工学部応用化学科
片山 靖

1. はじめに

筆者が最初に取り扱ったイオン液体は 1-ethyl-3-methylimidazolium (EMICl) と三塩化アルミニウム (AlCl_3) を混合することで得られるクロロアルミネート系イオン液体であった。なお、現在ではイオン液体という呼び方が定着しているが、当時は常温(または室温)溶融塩 (ambient または room temperature molten salt) と呼ばれることが多かった。クロロアルミネート系イオン液体には、Lewis 塩基である EMICl と Lewis 酸である AlCl_3 のモル分率によってイオン液体の Lewis 酸塩基性を制御できるという特徴がある。 AlCl_3 のモル分率が 0.5 よりも小さい Lewis 塩基性では、Lewis 酸として振る舞う金属塩化物が塩化物錯イオンを形成して溶解する。一方、 AlCl_3 のモル分率が 0.5 よりも大きい Lewis 酸性では、Lewis 塩基として振る舞う金属塩化物は塩化物イオンを $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ によって引き抜かれて、金属カチオンもしくはクロロアルミネートイオンとの錯体として溶解する。このようにクロロアルミネート系イオン液体には様々な金属塩化物が溶解することから、アメリカの研究グループを中心として、金属イオンの電極反応に関する多くの研究が報告されていた¹⁾。筆者は、電解液中に溶解した金属イオン種間のレドックス反応を利用した二次電池を指向して、クロロアルミネート系イオン液体や EMICl と塩化鉄 (FeCl_2 および FeCl_3) からなるイオン液体中における電気化学反応に関する研究に取り組んだ^{2,3)}。これらのイオン液体中での電気化学測定では、電位の基準となる参照電極(または基準電極)が必要となる。クロロアルミネート系イオン液体の場合、Lewis 酸性条件で、 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ の還元によって Al が析出することから、その平衡電位を利用した Al|Al(III)参照電極が広く用いられていた。 AlCl_3 のモル分率が 0.667 の時の Al|Al(III)参照電極の電位は ferrocene (Fc)|ferrocenium (Fc^+)基準で -0.25 V (25°C) であるが⁴⁾、その電位は AlCl_3 のモル分率に依存する点に注意が必要である。クロロアルミネート系イオン液体中で報告されている多くの電位に関するデータは他のイオン液体中においても極めて有用である。

一方、クロロアルミネート系イオン液体は加水分解すると HCl を発生することなどから、より取り扱いが容易な非クロロアルミネート系イオン液体が注目されるようになった。典型的な例の一つが、 AlCl_3 のモル分率が 0.5 である中性のクロロアルミネート系イオン液体 $\text{EMI}[\text{AlCl}_4]$ の $[\text{AlCl}_4]^-$ アニオンを、加水分解しにくい $[\text{BF}_4]^-$ に置換した $\text{EMI}[\text{BF}_4]$ であろう⁵⁾。当時、 $\text{EMI}[\text{BF}_4]$ は、EMICl と $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ または $\text{Na}[\text{BF}_4]$ との複分解反応で合成されていたが、筆者らは EMICl と無水 HF との反応によって得られる $\text{EMI}[(\text{HF})_n\text{F}]$ に BF_3 ガスを反応させる方法や、EMICl と $\text{H}[\text{BF}_4]$ 水溶液との反応によって $\text{EMI}[\text{BF}_4]$ を合成した⁶⁾。この $\text{EMI}[\text{BF}_4]$ を電解液として電気化学測定を始めようとした際に問題となったのが参照電極であった。 $\text{EMI}[\text{BF}_4]$ 中での電気化学測定にクロロアルミネート系イオン液体と同じ Al|Al(III)参照電極を用いた例もあったが、取り扱いの難しいクロロアルミネート

Topics

系イオン液体を用いる代わりに、EMI[BF₄]を用いた参照電極を作製することが望ましかった。そこで、有機溶媒を用いた非水電解液系で参照電極の反応によく用いられている銀と銀イオンの酸化還元反応に着目し、その電極反応を EMI[BF₄]中で最初に検討することにした^{6,7)}。こうして、筆者はイオン液体中における金属電析の研究に取り組むことになった。

2. イオン液体中における金属電析の特徴

EMI[BF₄]中での Ag 電析では、水溶液や有機電解液中と同様、比較的容易に電極上に析出物が得られ、それは X 線回折法(XRD)によって Ag 金属であることが確認できた。また、Ag 電極の電位は、EMI[BF₄]中の Ag(I)濃度に対して Nernst の式に従って応答したことから、電位の基準となる参照電極として利用できることが確認できた。ただし、サイクリックボルタモグラムからは、Ag(I)/Ag の電極反応は十分に速いとは言えないことがわかった。その理由について、かさ高い EMI⁺が電極表面上に集積している可能性を考えたが、その後の筆者らのイオン液体中における金属錯体の速度論的研究から、イオン液体の高い粘性率が遅い電極反応速度の要因の一つであることがわかってきた⁸⁻¹⁴⁾。

EMI[BF₄]に金属イオンを導入する場合、金属をアノード溶解するか、金属の[BF₄]塩を合成する必要があった。しかし、[BF₄]は加水分解し、水溶液中では HF が発生するなどその取り扱いはやや難しかった。また、EMI[BF₄]は親水性で、EMI[BF₄]から水を除去するためには十分な真空乾燥が必要であった。そこで、水に対して安定であり、水と混合すると相分離する疎水性の bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (TFSA⁻、~imideとも呼ばれ TFSIと略される場合も多い)をアニオンとするイオン液体に注目した。TFSA⁻系イオン液体においても金属イオンの導入はそれほど簡単ではなかったが、金属酸化物または炭酸塩と HTFSA 水溶液との反応で金属の TFSA⁻塩を合成することができた。そこで、手始めに遷移金属である Fe および Co の電析について検討した。

カチオンが 1-butyl-1-methylpyrrolidinium (BMP⁺)である BMPTFSA に Fe(TFSA)₂を溶解した電解液で Fe(II)の陰極還元による Fe の電析を試みたところ、還元電流が観測され(Fig. 1a)、

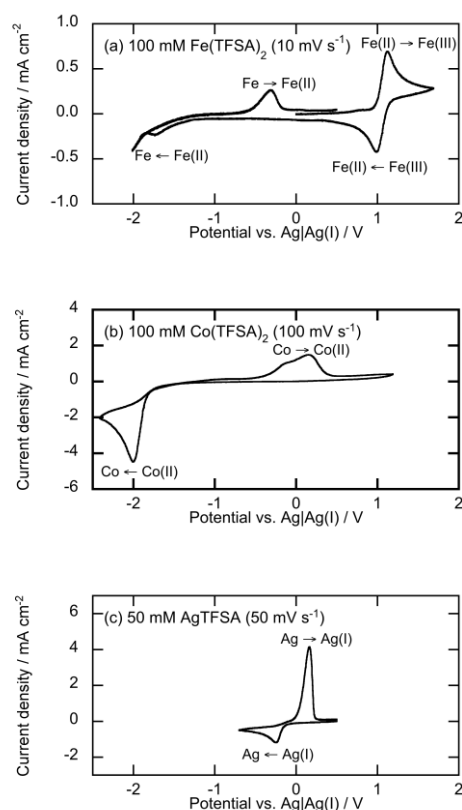


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a Pt electrode in BMPTFSA containing (a) 100 mM Fe(TFSA)₂, (b) 100 mM Co(TFSA)₂, and (c) 50 mM AgTFSA at 25 °C.

Topics

電極上に析出物が得られたものの、XRD では Fe に帰属可能な回折線は得られなかった¹⁵⁾。しかし、X線光電子分光法(XPS)およびエネルギー分散型X線分析法(EDX)から、得られた析出物がFe金属であることが示されたことから、このイオン液体中でFeは電析するが、結晶成長が進まず、アモルファス的な析出物が得られることがわかった。Coの電析も同様であり、室温でCo(II)の還元に対応する電流が観測され(Fig. 1b)、電極上に析出物が得られるものの、XRDではCo金属に帰属できる回折線は得られなかった¹⁶⁾。Co(II)の場合は紫外可視吸収スペクトルからBMPTFSA中においてCo²⁺は六配位であることが示唆され、TFSA⁻の2個のO原子がCo²⁺に二座配位することで[Co(TFSA)₃]⁻で示されるアニオン錯体として溶存していると考えられた¹⁷⁾。このことはRaman分光法によっても同様の結論が得られている¹⁸⁾。このようにイオン液体中にTFSA⁻塩として溶解した金属イオンは、カチオンとしてではなく、TFSA⁻が配位した錯体として溶存し、その配位数によってはアニオン錯体にもなり得る。そうすると、金属電析が起こる負に分極された電極表面で形成される電気二重層の構造が、金属電析反応に影響を与えるのではないかと考えるようになった。

Fig. 2に電極・イオン液体界面のモデル図を示す。M(TFSA)₂(M = Fe²⁺またはCo²⁺)を溶解したBMPTFSA中に存在するカチオンは、BMP⁺のみであり、アニオンとしてはTFSA⁻と[M(TFSA)₃]⁻が存在する。電極電位がゼロ電荷電位よりも負になると、電極の負電荷を補償するために電極表面には正電荷をもつカチオンの割合が増えなければならないが、この系でその役目を果たせるのはBMP⁺のみとなる。従って、負の電位では電極表面付近にBMP⁺が集積することになる。BMP⁺の体積から見積もられる相当直径は約0.8 nmであり、極端な場合、電極反応に関与する中性または負電荷をもつ化学種は、これよりも遠い距離までしか電極表面に接近できないことになる。また、電気二重層に生じる電位分布は、内部ヘルムホルツ面(IHP)に相当するBMP⁺からなる部分に主に生じることとなり、電極反応は起こりにくくなる(過電圧が増大する)。さらに、金属析出過程では金属イオンが還元されて、電極表面に吸着金属原子が生じ、これが電極または析出物表面を拡散し、結晶成長または核生成することで金属結晶が得られる。しかし、BMP⁺が電極表面に集積した状態では、このような吸着、表面拡散、核生成といった表面過程がBMP⁺によ

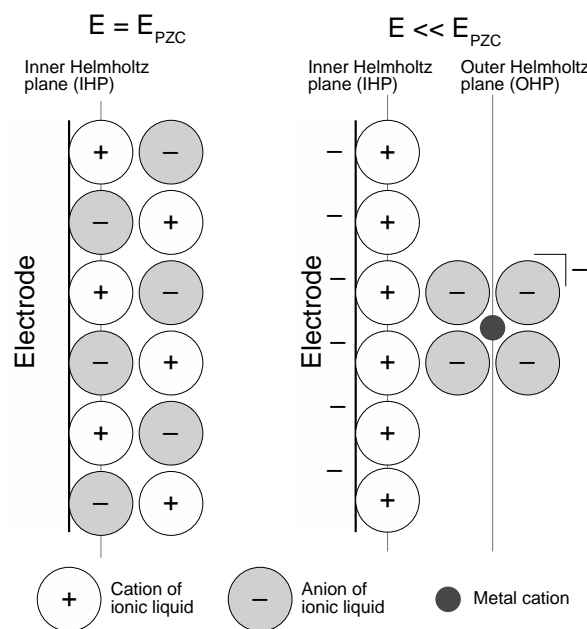


Fig. 2 Models of the electric double layer at the interface between an electrode and an ionic liquid at (a) the potential of zero charge (E_{PZC}) and (b) the potential more negative than E_{PZC} .

Topics

って阻害される可能性が考えられる。このように負電位ではかさ高い BMP^+ が電極表面に集積することが、電極反応や金属結晶成長に関わる表面過程を阻害するため、結晶質の析出物が得られにくいと考えられる。なお、 Ag(I) についても Raman 分光法からイオン液体中で $[\text{Ag}(\text{TFSA})_3]^{2-}$ で示されるアニオン錯体として溶存していると報告されているが¹⁹⁾、イオン液体の電気化学的電位窓の中における Ag の平衡電位が比較的高く (Fig. 1c)、イオン液体のカチオンの集積が顕著に起こらないために、小さな過電圧では結晶質の Ag 析出物が得られると考えられる²⁰⁾。

3. 金属ナノ粒子の電解生成

イオン液体中での金属電析反応が、電極電位に依存する電気二重層構造に依存する可能性を確かめるために、様々な電位で Ag の電析を試みた²¹⁾。比較的、電荷移動速度の速い $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$ の反応は、少しの過電圧で拡散律速となり、析出速度は限界電流密度によって決定されるようになる。電析物の析出形態は、表面の吸着金属原子の供給速度である電流密度に依存すると考えられるが、限界電流密度に達した条件下では析出形態に大きな変化が起こるとは考えにくい。そこで BMPTFSA 中において、 $\text{Ag(I)}/\text{Ag}$ の平衡電位よりも十分に負の電位で Ag の析出を試みたところ、電流密度に大きな変化は見られなかったが、得られた析出物の形態は電位に依存して変化することがわかった (Fig. 3)。この変化は過電圧の違いによるものとは考えがたく、電気二重層構造の電位依存性によって引き起こされたと考えられる。このように Ag 電析においても析出電位によっては電極表面における BMP^+ の集積の影響が現れることがわかった。さらに、析出電位が負になるほど、電極上に析出する Ag の質量が電気量から計算される質量よりも少な

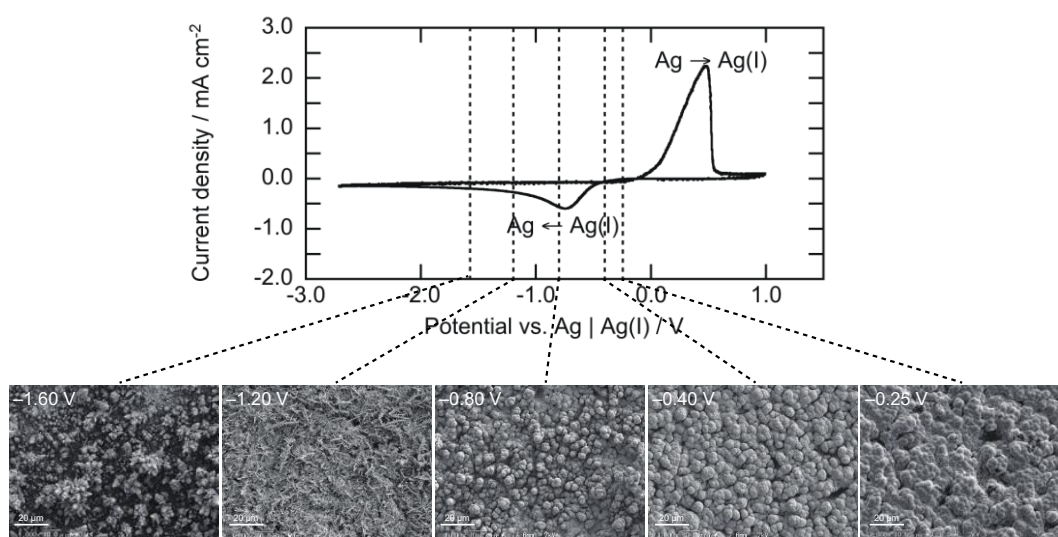


Fig. 3 SEM images of Ag deposits obtained in BMPTFSA containing 100 mM AgTFSA at various potentials at 25 °C.

Topics

くなった。他の副反応が起こらない電位域で検討しているので、還元された Ag の一部は電極表面に吸着していないことが示唆された。そこで、十分に負の電位で電析を行った後のイオン液体を透過型電子顕微鏡 (TEM) によって観察した結果、Ag のナノ粒子が分散していることがわかった。イオン液体中における金属ナノ粒子の生成については、金属イオンの化学還元²²⁻³²⁾やイオン液体に対する金属のスパッタリングなど³³⁻⁴⁶⁾によってすでに報告されており、イオン液体は金属ナノ粒子を分散させる機能もつことはすでに知られていた。従って、電極表面にイオン液体カチオンが集積するような負電位で金属イオンを還元することによって、金属は電極上に析出せず、イオン液体中に金属ナノ粒子として分散すると考えられる。その後、同様の手法を用いることで様々な金属のナノ粒子の電解合成が可能であることが確認されている⁴⁷⁻⁵⁶⁾。

イオン液体中におけるナノ粒子の生成メカニズムやナノ粒子の粒径を決定する要因についてはまだ明らかになっていない。スパッタリング法によって生成する金属ナノ粒子は、ターゲットから放出された金属クラスターがイオン液体表面に到達した後、その表面付近のイオン液体中で核生成と核成長が起こることで金属ナノ粒子が生成すると考えられている⁵⁷⁾。イオン液体中での電気化学的な金属ナノ粒子生成についても、電極・電解液界面の対流が抑制された境界層付近で電気化学的に生じた金属原子が核生成と核成長することによって金属ナノ粒子が生成するモデルを提案している⁵⁶⁾。イオン液体中における核生成・核成長の可能性を示唆する結果の一例として、Se ナノ粒子の生成を挙げることができるだろう⁵⁸⁾。Fig. 4 に SeCl₄ を溶解した 0.5 M BMPCl/BMPTFSA 中におけるグラッシーカーボン電極のサイクリックボルタモグラムを示す。四価の[SeCl₆]²⁻は-1.5 V 付近で還元されて電極上には Se が析出する⁵⁹⁾。

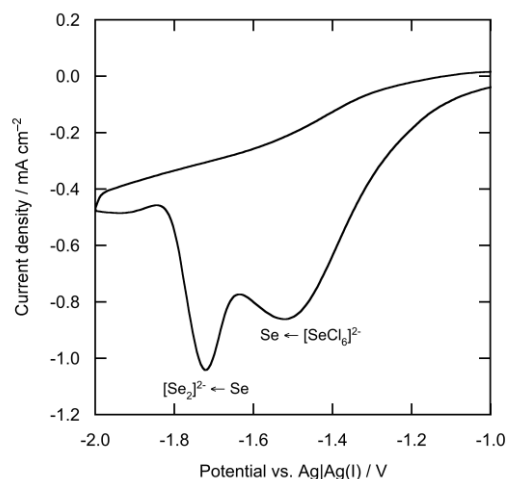
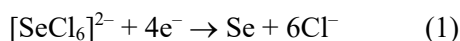


Fig. 4 Cyclic voltammogram of a glassy carbon electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA containing 30 mM SeCl₄ at 25 °C. Scan rate: 50 mV s⁻¹.⁵⁸⁾

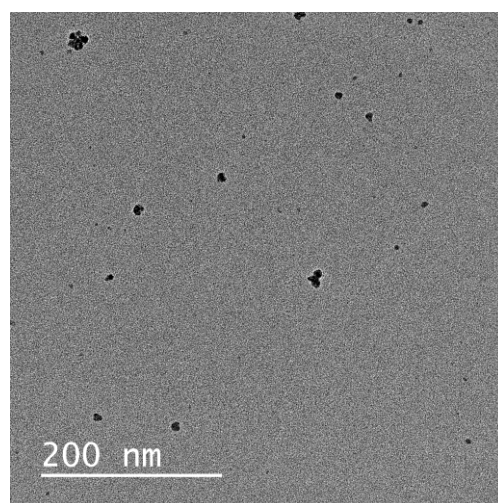


Fig. 5 TEM image of the nanoparticles obtained by potentiostatic cathodic reduction at -1.7 V on a glassy carbon electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA containing 30 mM SeCl₄ at 25 °C.⁵⁸⁾

一方、析出した Se はさらに -1.7 V 付近で還元され、 $[\text{Se}_2]^{2-}$ として還元溶解する。



溶解した $[\text{Se}_2]^{2-}$ はイオン液体中に溶存する $[\text{SeCl}_6]^{2-}$ との次式で示される均化反応によってイオン液体中で Se を生成する。



$[\text{SeCl}_6]^{2-}$ を溶解した BMPTFSA 中で -1.7 V で定電位陰極還元を行うと、これらの反応によってイオン液体中に分散した Se ナノ粒子が生成することを TEM によって確認している (Fig. 5)。この反応では Se 原子はイオン液体中で生成すると考えられるので、イオン液体中における核生成と核成長によってナノ粒子が生成していると考えられる。

4. おわりに

イオン液体中の金属電析について、これまでに筆者が進めてきた研究をたどってきた。金属電析は金属の電解採取、電解精製の他、めっき、集積回路の配線技術などに利用されている。工業的には水溶液を電解液に用いることが多いが、水溶液中であっても析出形態を制御するために様々な添加剤が用いられている。イオン液体は広い電位窓をもつことから、水溶液では水素発生やそれに伴う脆化によって析出が難しい金属の電析に利用できると期待されているが、イオン液体を構成するかさ高いカチオンやアニオンによって構成される電位に依存した電気二重層構造の影響を受けるという点で、水溶液中の電析機構とは大きく異なる。また、本稿では触れなかったが、金属イオンの溶存状態によっても析出反応の過電圧や析出形態が変化する。このように、イオン液体中での金属電析反応は、イオン液体の構造やその中での電極反応を理解する上で大変興味深い研究対象であるといえる。

参考文献

- 1) G. Mamantov and A. I. Popov eds., "*Chemistry of Nonaqueous Solutions, Current Progress*", VCH Publisher, Inc., NY, (1994).
- 2) Y. Katayama, I. Konishiike, T. Miura, and T. Kishi, *Electrochemistry*, **67**, 547 (1999).
- 3) Y. Katayama, I. Konishiike, T. Miura, and T. Kishi, *J. Power Sources*, **109**, 327 (2002).
- 4) Y. Katayama, T. Wakayama, N. Tachikawa, K. Yoshii, N. Serizawa, *Electrochemistry*, **86**, 42 (2018).
- 5) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 965 (1992).
- 6) Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, and T. Kishi, in *Molten Salts XII*, P. C. Trulove, H. C. De Long, G. R. Stafford, and S. Deki eds., **PV 99-41**, p. 110, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ (2000).
- 7) Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, and T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C102 (2001).
- 8) N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F211 (2007).

Topics

- 9) N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, F39 (2009).
- 10) Y. Toshimitsu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **82**, 43 (2012).
- 11) Y. Katayama, Y. Toshimitsu, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, H219 (2013).
- 12) Y. Katayama, Y. Toshimitsu, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **131**, 36 (2014).
- 13) Y. Katayama, M. Yoshihara, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, H501 (2015).
- 14) Y. Katayama, S. Nakayama, N. Tachikawa, and K. Yoshii, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5286 (2017).
- 15) M. Yamagata, N. Tachikawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry*, **73**, 564 (2005).
- 16) R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochemistry*, **73**, 567 (2005).
- 17) Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- 18) K. Fujii, T. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1377 (2008).
- 19) T.-M. Liu, Y. Danten, J. Grondin, and R. Vilar, *J. Raman Spectrosc.*, **47**, 449 (2016).
- 20) N. Serizawa, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochim. Acta*, **56**, 346 (2010).
- 21) R. Fukui, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, D567 (2011).
- 22) J. Dupont, G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, and S. R. Teixeira, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 4228 (2002).
- 23) G. S. Fonseca, A. P. Umpierre, P. F. P. Fichtner, S. R. Teixeira, and J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, **9**, 3263 (2003).
- 24) C. W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P. F. P. Fichtner, and S. R. Teixeira, *Inorg. Chem.*, **42**, 4738 (2003).
- 25) E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, and J. Dupont, *Chem. Eur. J.*, **10**, 3734 (2004).
- 26) J. Le Bras, D. K. Mukherjee, S. González, M. Tristany, B. Ganchegui, M. Moreno-Mañas, R. Pleixats, F. Hénin, and J. Muzart, *New J. Chem.*, **28**, 1550 (2004).
- 27) A. P. Umpierre, G. Machado, G. H. Fecher, J. Morais, and J. Dupont, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 1404 (2005).
- 28) V. I. Pârvulescu and C. Hardacre, *Chem. Rev.*, **107**, 2615 (2007).
- 29) T. Gutel, C. C. Santini, K. Philippot, A. Padua, K. Pelzer, B. Chaudret, Y. Chauvin, and J.-M. Basset, *J. Mater. Chem.*, **19**, 3624 (2009).
- 30) E. Raluy, I. Favier, A. M. Lépez-Vinasco, C. Pradel, E. Martin, D. Madec, E. Teuma, and M. Gómez, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13579 (2011).
- 31) W. Huang, S.-M. Chen, Y.-S. Liu, H.-Y. Fu, and G.-Z. Wu, *Nanotechnology*, **22**, 025602 (2011).
- 32) F.-R. Wang, S.-S. Tang, Y.-G. Yu, L.-F. Wang, B.-L. Yin, and X.-H. Li, *Chinese J. Catal.*, **35**,

Topics

- 1921 (2014).
- 33) T. Torimoto, K. Okazaki, T. Kiyama, K. Hirahara, N. Tanaka, and S. Kuwabata, *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006).
- 34) Y. Kimura, H. Takata, M. Terazima, T. Ogawa, and S. Isoda, *Chem. Lett.*, **36**, 1130 (2007).
- 35) A. Imanishi, M. Tamura, and S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, 1775 (2009).
- 36) Y. Hatakeyama, M. Okamoto, T. Torimoto, S. Kuwabata, and K. Nishikawa, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3917 (2009).
- 37) T. Tsuda, S. Seino, and S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, 6792 (2009).
- 38) E. Redel, M. Walter, R. Thomann, C. Vollmer, L. Hussein, H. Scherer, M. Krüger, and C. Janiak, *Chem. Eur. J.*, **15**, 10047 (2009).
- 39) Y. Oda, K. Hirano, K. Yoshii, S. Kuwabata, T. Torimoto, and M. Miura, *Chem. Lett.*, **39**, 1069 (2010).
- 40) T. Suzuki, K. Okazaki, S. Suzuki, T. Shibayama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Chem. Mater.*, **22**, 5209 (2010).
- 41) M. Brettholle, O. Höfft, L. Klarhöfer, S. Mathes, W. Maus-Friedrichs, S. Zein El Abedin, S. Krischok, J. Janek, and F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 1750 (2010).
- 42) H. Wender, L. F. de Oliveira, P. Migowski, A. F. Feil, E. Lissner, M. H. G. Prechtel, S. R. Teixeira, and J. Dupont, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 11764 (2010).
- 43) H. Wender, M. L. Andreatza, R. R. B. Correia, S. R. Teixeira, and J. Dupont, *Nanoscale*, **3**, 1240 (2011).
- 44) E. Vanecht, K. Binnemans, J.-W. Seo, L. Stappers, and J. Fransaer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 13565 (2011).
- 45) A. Imanishi, S. Gonsui, T. Tsuda, S. Kuwabata, and K. Fukui, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14823 (2011).
- 46) T. Tsuda, T. Sakamoto, Y. Nishimura, S. Seino, A. Imanishi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Uematsu, and S. Kuwabata, *RSC Adv.*, **2**, 11801 (2012).
- 47) Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D251 (2013).
- 48) S. Saha, T. Taguchi, N. Tachikawa, K. Yoshii, and Y. Katayama, *Electrochim. Acta*, **183**, 42 (2015).
- 49) Y.-L. Zhu, Y. Katayama, and T. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **14**, D110 (2011).
- 50) Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *Electrochemistry*, **81**, 532 (2013).
- 51) Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, and K. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D423 (2013).
- 52) Y. Katayama, T. Endo, T. Miura, and K. Toshima, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, D87 (2014).
- 53) K. Yoshii, Y. Oshino, N. Tachikawa, K. Toshima, and Y. Katayama, *Electrochem. Commun.*,

Topics

- 52**, 21 (2015).
- 54) Y. Katayama, Y. Oshino, N. Ichihashi, N. Tachikawa, K. Yoshii, and K. Toshima, *Electrochim. Acta*, **183**, 37 (2015).
- 55) S. Sultana, N. Tachikawa, K. Yoshii, L. Magagnin, K. Toshima, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, D401 (2016).
- 56) S. Sultana, N. Tachikawa, K. Yoshi, K. Toshima, L. Magagnin, and Y. Katayama, *Electrochim. Acta*, **249**, 263 (2017).
- 57) T. Sasaki, T. Uematsu, T. Tsuda, and S. Kuwabata, *Electrochemistry*, **86**, 223 (2018).
- 58) H. Sato, S. Saha, N. Tachikawa, K. Yoshii, N. Serizawa, and Y. Katayama, *Electrochemistry*, **86**, 57 (2018).
- 59) S. Saha, N. Tachikawa, K. Yoshii, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, D259 (2016).

Meeting

第9回イオン液体討論会ならびに APCIL-6 開催報告

鳥取大学大学院工学研究科・持続性社会創生科学研究科, 化学バイオコース
野上敏材 伊藤敏幸

第9回イオン液体討論会は平成30年10月29日(月)～30日(火)に鳥取県米子市, 鳥取県立米子コンベンションビューロー, ビッグシップ小ホールにて開催されました。引き続きビッグシップ国際ホールで第6回 Asian Pacific Congress on Ionic Liquids and Green Process (APCIL6)が開催されました。主にイオン液体討論会について報告します。前日の10月28日(日)には米子市皆生温泉で,泊まり込みによる第3回イオン液体若手の会も開催されました。交通の便の悪い鳥取ですが, 前回のように雪に悩まされる季節ではないこともあり参加登録数173名と沢山の方に参加いただき盛会に終わりました。会場の小ホールは綺麗で設備も良く, みなさんに討論を楽しんでいただけたと思います。発表の内訳は特別講演2件, 口頭発表17件, ポスター発表79件でした。

初日は, 東京から米子空港への1便で間に合うよう10時から始まり, 初日の特別講演は米国 Oak Ridge National Lab の Sheng Dai 先生による「Ionic liquids for synthesis of functional materials for energy-related applications」と題して, エネルギー材料へのイオン液体の活用について, 熱のこもった素晴らしい講演を頂戴しました。Dai 先生の講演の後, 米子ワシントンホテルプラザにて懇親会が行われましたが, 学生さんを含めて参加者は70名にのぼり, 鳥取牛など地元自慢の料理を堪能していただいたと思います。二日目には朝3件の口頭発表の後, お昼の休憩を挟みポスター発表があり, 最後に渡邊正義先生による「溶媒和イオン液体の創製と次世代二次電池への応用」であり, 特別講演を頂きました。溶媒和イオン液体の電池材料への活用について素晴らしい成果を発表いただきましたが, いつものように, 熱のこもったインパクトのある御講演でした。



特別講演の Dai 先生と渡邊先生, 下は会場

Meeting



ポスター賞受賞者と指導教員の先生方。上段左から、大阪大学井上さんと指導教員の桑畑先生、最優秀賞の東工大野本さんと指導された大内先生、Chemical Communications 賞の新潟大学野崎さん、下段、左は優秀賞の芝村さんと指導された本林先生、中央は優秀賞の杉森さんと指導された溝口先生、宮田博士、右は大野会長と東工大野本さん。

講演終了後に、投票結果を集計しポスター賞が発表されました。本会の会長であり東京農工大学長の大野弘幸先生から、優秀賞、及び最優秀賞に加え、昨年と同様、Royal Society of Chemistry (RSC)の Chemical Communications 賞及び Green Chemistry 賞が授与されました。各賞受賞者は、最優秀賞：野本さん(東京工業大学)、優秀賞：芝村さん(名古屋工業大学)、優秀賞：杉森さん(東京大学)、Green Chemistry 賞：井上さん(大阪大学)、Chemical Communications 賞：野崎さん(新潟大学)が選ばれました。おめでとうございます。若手研究者として益々のご活躍を祈念しています。

この討論会に続いて、同じビッグシップで会場を国際ホールに移して、第6回 Asian Pacific Congress on Ionic Liquids and Green Process (APCIL6)が10月31日(水)から11月2日(金)に開催されました。発表の内訳はプレナリー講演5件(大野弘幸先生(東京農工大)、Sheng Dai 先生(米国 Oak Ridge National Lab/Univ. of Tennessee)、Douglas MacFarlane 先生(Monash 大学、オーストラリア)、Soujiang Zhang 先生(中国科学院、化学工学研究所長、中国)、Buxing Han 先生(中国科学院、中国)、水船秀哉先生(SPERA PHARMA, Inc.)、Keynote 講演7件; Po-Yu Chen 先生(高雄医科大学、台湾)、桑畑進先生(大阪大学)、上村明男先生(山口大学)、Jianji Wang 先生(河南大学、中国)、後藤雅宏先生(九州大学)、伊藤彰近先生(岐阜薬科大学)、Seema Singh 先生(Sandia National Laboratories、米国)、Hyung J. Kim 先生(Carnegie Mellon University、米国)に加えて、主に若手から選ばれた招待講演8件の講演があり、その他、口頭発表14件、ポスター発表95件がありました。

Meeting

イオン液体の幅広い内容を反映し、イオン液体の特異な物性に関する研究、タンパク安定化などのバイオ関連、電池材料などのエネルギー関係、二酸化炭素吸収などの環境技術への応用、分析化学への活用の研究が多く発表されました。なお、本会では日本化学会の提供で優秀ポスターには Bulletin of Chemical Society (BCSJ)賞と Chemistry Letters (CL)賞が授与され、BCSJ 賞には Ding 先生(中国, 合肥工業大学)と持田先生(神戸大学)が、CL 賞には Wylie 氏(オーストラリア, Monash 大学)と細矢氏(大阪大学)がそれぞれ選ばれました。

初日と二日目のウェルカムパーティでは、バンケットと全く遜色のない料理が供され、特に二日目は米子地方の太鼓演技が披露され、三日目のバンケットの前には本格的なお茶会を招待講演者に体験してもらう企画があり、イオン液体のサイエンスのみならず、鳥取の料理と文化をふんだんに盛り込んだ懇親会を楽しみました。

11月3日にはエキスカッションで出雲大社、松江城、足立美術館を巡りましたが、好天に恵まれ、美しい日本の秋と美味しい料理を満喫されて帰国されました。



プレナリー講演の先生方(上段左から, Zhang 先生, 大野先生, 水船先生, Han 先生, 下段左, MacFarlane 先生)と議論が盛り上がる会場の様子。



ポスター賞受賞者(左から Wylie さん, 細矢さん, 持田先生)と Closing remarks 兼授与係を務めてくださった渡邊先生。

Meeting

第3回イオン液体研究会 若手の会開催報告

第3回若手の会 幹事
金沢大学理工研究域 助教 黒田浩介

2018年10月28日、若手の会は第3回を迎えることができました。2016年当時、金沢大学の特任助教として同僚だった遠藤先生(現:同志社大・准教授)と一緒に立ち上げた若手の会が、ここまで無事に続いたことに安堵しております。2016年は金沢で遠藤先生と、2017年は秋葉くん(農工大・大野研博士後期学生)と、2018年は本林先生(名工大・助教)および北田先生(京大・助教)と一緒に幹事をさせていただきました。

本年は、討論会のオーガナイザーでもある鳥取大の伊藤先生よりご提案いただき、米子の皆生温泉「東光園」にて宿泊会議を行いました。宿泊ということで尻込みがあったのか、例年より人数は減って合計32名となりましたが、その分、イオン液体のように高い密度の会になれたと思っております(一部の長鎖ホスホニウム塩などを除く)。本年は本林先生のアイデアにより「共同研究を作ろう」をメインテーマとし、講義形式のものはとりやめました。具体的には、6~7名の少人数グループに分かれて自分の研究内容を紹介、その後何でも良いので共同研究を作り上げるというものです。午後からスタートということで、それほど長い時間はとれませんでした。どの班も非常に優れたアイデアを出していました。優勝したグループの、平面構造を利用して伝導パスを組み上げていくというアイデアは実際に共同研究として少し考えてみてもよいのでは?と思うレベルに達していたと思います。

また、学生が共同研究を作っている間、助教以上のメンバーでは情報共有と今後について討論を行いました。「授業のコツは?」「民間の研究費はどれくらい取っている?」といったものから、「かつての特定領域のように、我々若手で大きな研究費に出すべき」「ご退官される先生方が何名もいらっしゃるが、我々が今すべきことは?」など、思い切った話をすることができました。

今回のメインテーマについて、懇親会で何人かの学生に感想を聞いてみたところ、「イオン液体は研究室ごとに分野がかなり違うので、しっかり他の人の研究を聞く機会がなかったが、それがじっくりできて良かった」という意見や、「内容はよかったが、少しハードだったので毎年はきつい」という意見をもらいました。また、「共同研究をつくったならば実際に研究を始めるように幹事らがサポートすべき」、「助教以上も共同研究作りに参加すべきだった」などの厳しい意見ももらいました。しかし、こういった厳しい意見が出てくる環境自体は非常に望ましいものであると個人的には考えております。こういった意見の裏を返すと、各個人が思っていることを素直に話せるプラットフォームが確立されつつある、という証左でもあるからです。そしてそのプラットフォーム作りこそが、3年前に若手の会を立ち上げたときの目標でもありました。そんな理由で、もちろん反省すべき点はいくつもあると思いますが、ここ3年での若手の会そのものは(大成功ではないかもしれませんが)成功だったと確信しております。また、北田先生を中心とする、博士号取得者での自主的な勉強会「くすぶり会」も2018年6月より開催されるようになり、初期のプラットフォームとしての役割は

Meeting

やはり十分に担えたように思えます。それぞれが顔見知りになった今、また少しずつ若手の会は形や役割を変えていくことになるかもしれません。

私は今回で 3 年間の幹事を終え、本林先生と北田先生に幹事を譲らせていただくことになりました。今後もサーキュラー編集委員として皆様の活躍のサポートをしつつ、自分も面白い発表を毎年討論会でしていきたいと思っています(目標は毎年違う内容で口頭発表することです!)。今後ともどうぞよろしくお願いいたします。これにて第 3 回若手の会の開催報告とさせていただきますと思います。

(余談)

飲み会では、「先生の良いところを一つずつ言っていく」というゲームが始まりましたが、同志社大学の学生が「遠藤先生の良いところ、俺 3 つ言えますよ!」「木村先生の良いところなら何個でも言えますよ!」などと言っており、同志社大学の木村・遠藤研の雰囲気の良いさを感じました。見習わせていただくとともに、木村先生と遠藤先生には個人的に MVP 賞を捧げたいと思います。(副賞として、若手の会で余ったお酒をゼミ旅行にプレゼントさせていただきました)



優勝記念のミニトロフィーとともに。



懇親会後の一枚。

Award

第9回 イオン液体討論会 ポスター発表 ポスター賞受賞者

於: 米子コンベンションセンター-BiG SHiP

2018年10月29日に開催された第9回イオン液体討論会ポスター発表において、ポスター発表総数79件のうち、ポスター賞への応募が68件ありました(賞審査対象者は2019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以下の5件に対し、ポスター賞が授与されました(下線は受賞者)。受賞者の皆さん、おめでとうございます!

● 最優秀賞

P71 イオン液体のマーデルングエネルギー評価:カチオン・アニオン依存性

(東工大物質理工¹, 東理科大理工²)

野本 紫織¹, 梁 秀鎬¹, 岩橋 崇¹, 金井 要², 大内 幸雄¹

昨年の Chem Comm 賞に引き続き、このような賞を受賞させてくださり、ありがとうございます。これまでご尽力くださった方々に感謝申し上げますとともに、今後も精進して参ります。



野本 紫織さん

● 優秀賞

P24 イオン液体/電極界面の構造が金属電析反応に与える影響の直接観測

(名工大院工)

芝村 悠平, 池田 勝佳, 本林 健太

自身の研究がこのような結果になり大変嬉しく思います。日々の実験で苦勞することは多いですが、今後も研究に尽力したいです。



芝村 悠平さん

● 優秀賞

P77 原子分解能電子顕微鏡法を用いたイオン液体中溶質イオンの3次元分布及びダイナミクス解析

(東大生研¹, 東北大多元物質²)

杉森 悠貴¹, 宮田 智衆², 溝口 照康¹

この度はこのような名誉ある賞をいただき、大変光栄に思います。日頃ご指導いただいている溝口照康准教授、宮田智衆さん、研究室の皆様にご感謝を述べさせていただくとともに、今後とも一層研究活動に力を注ぎたく思います。



杉森 悠貴さん

Award

● Green Chemistry 賞

P22 カルバゾール構造を有するイオン液体を用いた酸素還元電極触媒の作製

(阪大院工¹, Kaohsiung Medical Univ², 名大院工³)

井上 聖都¹, 泉 礼子¹, Rajendranath Kirankumar², Po-Yu Chen², 津田 哲哉¹, 鳥本 司³, 桑畑 進¹

今回このような賞をいただけて大変嬉しく思います。これからも環境にやさしい材料を生み出すような研究者になれるよう頑張ります。



井上 聖都さん

● Chemical Communications 賞

P76 種々の超濃厚 Li 塩水溶液中の Li⁺伝導機構と Li⁺局所構造 (新潟大院自然¹, 横浜国大院工²)

野崎 永莉香¹, 渡辺 日香里¹,

荒井 奈々¹, 上野 和英², 獨古 薫², 渡邊 正義², 梅林 泰宏¹

Chem Comm 賞をいただきありがとうございます。色々な方とディスカッションをできるイオン液体討論会の際は、私自身も楽しかったです。私の研究を楽しいと言ってくださった方、ディスカッションしてくださった方、ありがとうございます。今後も精進していきたいと思ひます。



野崎 永莉香さん

Award

第 6 回 Asian Pacific Congress on Ionic Liquids and Green Process (APCIL6)ポスター発表 ポスター賞受賞者

於:国際ホール BiG SHiP

2018年11月1日に開催された APCIL-6 のポスターセッションでは 95 件の発表がありました。日本化学会のサポートにより、全ポスターを審査対象として、教員など常勤の研究者に対しては BCSJ ポスタープレゼンテーション賞を、ポスドクや学生に対しては Chemistry Letters 若手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！

● BCSJ Award for Poster Presentation

No. 73 Effect of 1-Carboxymethyl-3-Methylimidazolium Chloride on Phase Interface and Aggregation Structure of PLA/POE-g-GMA Blend
Yunsheng Ding (Hefei University of Technology)

No. 93 Photoreactive Ionic Liquids Based on Metal Complexes
Tomoyuki Mochida (Kobe University)

ポスター賞をいただき、たいへん光栄です。若手向けの賞と思いましたが大変恐縮しております。APCIL では内外の研究者の皆様とも交流でき、たいへん有意義な学会でした。私自身は、固体の研究から突如イオン液体の研究に分野替えしましたので、いつまでたっても新参者の感じがいたしておりますが、これを機会に、研究室学生といっしょに積極的に内外のイオン液体関連学会に参加して参ります。今後ともどうぞよろしくお願ひいたします。

● Chemistry Letters Young Award

No. 07 Radical Stabilization by Ionic Liquids
Luke Wylie (Monash University)

Very happy and excited to receive award. Happy with my research group for support and love Japan. Thanks so much for my supervisor for support and to Waseda University for hosting me. The conference was an amazing experience and Yonago is beautiful.

No. 35 Operando SEM Observation of High Capacity Si Anode in Lithium-Ion Batteries with Ionic Liquid Electrolyte
Kei Hosoya (Osaka University)

初めていただく賞がこのような賞で大変光栄です。国際学会で、ハードルは高かったですが、先生方に背中を押していただき、最高の結果となり大変嬉しいです。

Report

APCIL-6 参加報告 -初めての国際学会発表と米子の街-

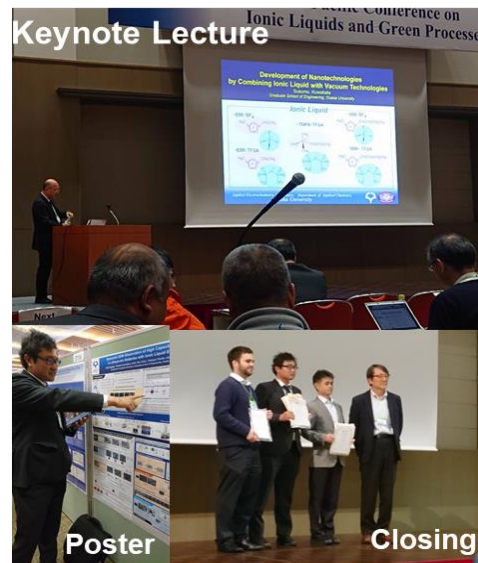
大阪大学 大学院工学研究科 応用化学専攻
桑畑研究室 博士課程2年 細矢 佳

日毎に寒さがつり、冬の訪れを感じる10月31日から11月3日までの4日間に渡って、鳥取県は米子市で The 6th Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids & Green Processes(APCIL-6)が開催されました。APCIL はイオン液体(ILs)とグリーンプロセスについて議論する国際会議で2008年に北京で第1回大会が開催されました。その後も2年ごとに大連(第2回, 2010年)、北京(第3回, 2012年)、シドニー(第4回, 2014年)、杭州(第5回, 2016年)と中国を中心に韓国、オーストラリアで開催され、環太平洋地域でILsについて議論が行われています。初開催から10年となる2018年、第6回大会で鳥取大学の伊藤敏幸教授を中心に初の日本開催が実現しました。第6回大会は、著名な研究者による Plenary Lecture(6件)と

Keynote Lecture(8件)に加えて、選りすぐりの研究者による Invited Lecture(4件)と Oral Presentation(14件)といったオーラルセッションと、主に学生と若手教員によるポスターセッション(95件)から構成されています。研究対象はイオン液体の合成分野から電解液としての利用まで幅広く存在し、イオン液体とグリーンプロセスというキーワードでつながった、素晴らしい研究成果が集結していました。そんな APCIL-6 に参加した筆者が大会について報告させていただきます。

全体の発表を通して、筆者の中で特に印象的だったものについては、Prof. Sheng Dai (Oak Ridge National Lab/Univ. of Tennessee, USA) の講演で登場した porous ionic liquid です。筆者は porous といえば固体という固定観念がありましたが、それを液体に適用し、比較的簡便な方法で実現されていることに衝撃を受けました。不勉強でお恥ずかしい限りですが、これまでにない概念によって、これまでにない価値を生むということについて考えさせられた講演でした。

当研究グループからは、博士課程学生3名と教員2名が参加しました。AlCl₃系溶融塩を利用した次世代多価イオン電池と当研究グループが得意とする真空機器と ILs の組み合わせ技術についての講演(うち1件は桑畑教授の Keynote Lecture)を行わせて頂きました。筆者は、初の国際学会ということで、受け答えなど不安に思っていました。しかし、いざ始まってみると日本人の先生と議論する中で緊張もほぐれ、気付けば海外の研究者とも活発に議論することができていま



APCIL-6 プログラムの様子

Report

た。結果、Chemistry Letters Young Award に選出して頂き、自分の研究への自信につながりました。

本会は、研究発表以外にも開催地鳥取県や主催の先生方のおもてなしの心を感じる点が多くありました。開催地の玄関口である米子駅では右の写真のように鳥取県境港で有名な妖怪のキャラクターがお出迎えしてくれたので、思わず写真を撮ってしまいました。そして、駅の出口には APCIL-6 の立て看板があり(写真右)、それを見つけた際には大阪を出発して陸路で3時間30分、学会の開催地に来たんだと実感させてくれました。学



米子駅のお出迎え

会の1日目、2日目の夜に駅前のワシントンホテルで開催された Reception と Mixer の写真を下部に掲載しております。地酒が多数そろえられ、日本酒好きな当研究グループも十分な品揃えでした。普段は余りお目にかかれないような豪華な料理が並び、一緒に参加した学生と少々はしゃぎながら食事を楽しみました。この場でも国内外間わない研究者と交流できる雰囲気が漂い、いろんな人と話すことができました。また、海外からの参加者のために、地元保存会による和太鼓演奏も披露され、日本の文化を知ってもらおう良い方法だと感じました。



豪華な食事・地酒と伝統芸能

初めての国際会議で、緊張や不安もありましたが、静かで心地よい米子の雰囲気の中で海外の研究者との対話する楽しさを見出せた貴重な経験になりました。次回の大会については今後、決定されることとなりますが、2020年9月末に中国で開催される予定になっています。様々な分野で技術のキーとなり得るイオン液体分野のますますの発展を願って、結びとさせていただきます。

Overseas Experience

日本とは全く異なるイタリアの研究事情

ローマ大学
ポスドク研究員 鶴巻晃子

イタリアのローマ大学に着任して 3 年が経とうとしています。出身研究室の同期であり、このサーキュラーの編集委員の黒田君からの依頼で海外ポスドク体験記を書くことになりました。日本とは異なる環境での新しい経験や現地人から入手した情報をまとめてイタリアの研究事情を紹介したいと思います。ただし、「一般的には」という概念はイタリアには存在しません。そのため、私がここに書くことはすごく特殊で、ヨーロッパの他諸国はもとよりイタリアの他の都市とも全く異なると思います。

イタリアの大学について イタリアは公立思考が強く大きな私立大学はありません。一方で、国立大学の数も少なく、東京には 12 校あるのと比較して、ローマには 4 校しかありません。そのため、私が勤めるローマ第一大学(通称、サピエンツァ)は、学部数が 63、学生数が 11 万と、世界で第二の大きさを誇ります。イタリアでは医薬学部などの一部の例外を除いて入試が無いので、1 つの大学に様々な学生が在籍します。大学のランク付



イタリアの電気化学会に参加する主な大学
(全て国立)

けは明確には存在せず、大学選びでは予算的・距離的通いやすさ(週末ごとに帰省する人が多い)や、学部の知名度が重視されるようです。大学に関しては北イタリアの勢力が強く、イタリア化学会電気化学系の年会ではパドヴァ、ミラノ、トリノ、ボローニャからの参加者が目立ちます。サピエンツァは「フェルミ準位」で有名なエンリコ・フェルミが在籍していたことから、物理学部が有名です。授業料は国立大学間で大きく異なり、コース、家族の収入、年によっても変動します。サピエンツァの化学科の学部/修士課程の場合、2019 年の授業料は 5~40 万円/年で、平均は 15 万円くらいです。入試が無く、授業料が安いのは、キリスト教の Equality(平等)の信仰に由来しており、「勉学の機会は皆に平等に与えられるべき」と考えられているからです。この授業料収入を考えると、エレベーターの修繕に半年を要するのでも納得できます。博士課程については試験が必須で、サピエンツァの化学科の場合は、12 名が合格し、内上位 10 名は奨学生として入学します。不合格になる学生の方が多いことを考えると、博士課程は狭き門と言えるかもしれません。授業料は年 2 万円程だそうです。

Overseas Experience

サピエンツァの化学科 サピエンツァはローマのあちらこちらに点在しますが、私の所属する化学科はローマ中心のテルミニ駅から徒歩 20 分、Città Universitaria と呼ばれる大学街に位置します。大学内には郵便局から教会まで様々なものがあり、一つの町のようになっています。学科ごとに棟が別れており、それぞれの学科には専属の事務と博物館が併設されています。外国人の私を雇用するには多方面への調整と相当な種類の手続きが必要だったようで、私が着任した時には Akiko という名前が一人歩きしていました。100 人強居る化学科のスタッフの中で外国人は私一人なので、ほとんどの事務の方が名前を覚えて下さっています。契約、研究費、出張などに関することは全て化学科の事務内で処理してもらえます。書類はもちろんイタリア語で、紙媒体です。先生からの教えて、書類は必ずコピーをとります。試薬等の購入も事務を通します。試薬購入のほとんどは競争入札式です。MEPA と呼ばれるシステムを使って競争入札を行い、その結果と購入依頼の書類を事務に提出し、購入してもらいます。手続きのステップが多い故、試薬は忘れた頃に届きます。イタリアに留学する学生が居るときは、すぐ必要な試薬と器具は日本から送るなどして前もって準備しておくようにアドバイスしています。

研究予算 サピエンツァの研究費はおよそ 220 億で、内 3 割が国からの助成金、その他は EU(主に、ERC European Research Council)からの助成金です。大学の規模が異なるので額面には意味はありませんが、研究費の出所が日本とは全く異なることが分かります。イタリアで大型研究費を獲得するにはライバルは国外の研究者となるのです。科学技術振興に割り当てられるイタリアの国家予算は非常に少ないため、研究の予算源は海外の大学や企業との共同研究に依存しています。この環境の中で、私にできたことは、大学内の競争的資金(ポストク向けは 1 課題 25 万円程度)を毎年確実に獲得することと、日本やドイツの財団のプロジェクトに応募し続けることでした。国外での研究へも援助可能なプロジェクトを見つけ出すのが難しく、いつも某大学の外部資金等公募情報を片っ端から確認しています。今年はマリーキュリー奨学金にも挑戦したいと思っています。

サピエンツァに赴任するまで 私は修士 2 年のときにサピエンツァのスクロサティー先生とパネーロ先生の研究室に半年間留学しました。その後、スクロサティー先生に「ドクターを取ったら海外でポストクをしたい」と相談したことがきっかけで、ローマ大学に赴任しました。相談した時点ではドイツの大学とサピエンツァの 2 つの研究室を紹介して頂きました。他の国を見てみたかったのと、研究と言えばドイツというイメージがあったので最初はドイツに心が傾いていました。しかし、私の博士論文の指導教官である大野弘幸先生に「サピエンツァの先生は、鶴巻の研究姿勢を知った上で、公募を紹介してくれたんだよ。縁は大切だよ。」とアドバイスして頂き、サピエンツァのポジションに挑戦することを決めました。ドクターを修了した年の 8 月にポストクの公募情報が公開され、10 月に書類選考があり、11 月に Skype で面接をして、気付いたら私の名前が採用者としてサピエンツァの HP に載っていました。そこから、労働許可証と VISA を揃えて、2017 年 5 月に赴任し

Overseas Experience

ました。色々な手続きが遅れに遅れて、赴任までに1年も掛かったときは自分の選択を後悔したこともありました。ドクター修了直後の私は「ルールが見える人生」しか知らなかったの、先が見えないことに耐性がなかったのです。当時、大野・中村研に在籍していた藤田恭子先生(東薬)や河野雄樹さん(AIST)など海外経験者に相談したときに、「海外相手だとこんなもんだよね」と、サラっと言ってもらい気持ち楽になったのを覚えています。海外はそんなもんなのです。人生を計画通りに進めなくてはならないと石頭になっていたことに気付きました。



留学中の様子



Panero先生との面談



現在の先生とチームメイト

- 2011年** (修士2年)
6月 Scrosati研へ半年留学
- 2013年** (博士2年)
10月 Scrosati先生へポジション相談
- 2014年** (博士3年)
5月 学会中にScrosati研のPanero先生と面談
- 2015年**
3月 博士課程を修了
8月 公募開始
11月 Skype面接
- 2017年**
2月 採用決定 (スコア:96/100)
3月 ローマ大から移民局へ労働許可証の申請依頼
4月 許可証が在日伊大使館に届いたのでVISAを申請

ポジション探しから赴任までの流れ

海外でポスドクをする面白さ 10人の研究室メンバーの内ドクター持ちのスタッフは、先生2人と私と他1人なので、研究室の重要な仕事も経験させてもらえます。これまでに、3人の学生を指導してきました。日本人とは違う感覚を持つイタリア人の指導は面白くも大変です。例えば、こちらの授業は、質疑応答をするように進むことがしばしばあります。また、試験の半数も口頭です。なので、イタリア人の学生は先生との会話が多くの「何でも質問する文化」を持ちます。一方で、日本人の私は「まずは自分で調べる文化」を持つので、カルチャーショックが生まれます。過去に学生に対して「自分で調べて」と言ったことがあり、壁を作ってしまったことがあります。また、イタリアは褒めて伸ばす文化の国。適度にブラーボと言ってやらねばなりません。

私の所属するグループでは2年に1回 Ionic Liquids for Electrochemical Devices (ILED)という国際学会を開催しています。10人に満たないメンバーで参加者が100人を超える国際学会を運営するのです。外国人の私もプログラムの構成やweb管理などの仕事をしました。学会運営を通じて感じたのは、日本人は最終目的から逆算して計画をこなしていくことが得意な一方で、イタリア人はその時々で流動的に最適な選択をすることが得意だということです。私が緻密な計画を考えてもイタリア人には通じませんでした。イタリア人が判断(行動)をせざるを得ない状況を作り、その中で少しでも良い選択ができるように材料を揃えておくことが私の役割でした。計画通りに進まずストレスも溜まりましたが、イタリア人の柔軟性と限られた条件の中で最適を見つけ

よりイタリア? ← → より日本?

とりあえず聞く	まずは調べる
褒めて伸ばす	指導をする
自信に溢れる	客観視できる
加算的考え方	逆算的考え方
ランチに1.5時間	ランチは30分
たまにパーティー	しょっちゅう飲み会
1h単位で遅れる	1分もずれない
個人重視	協調性重視

良くも悪くも面白い文化の違い

Overseas Experience

出す能力に驚きもしました。イタリア人はレセプション会場選びには余念が無く、先生ご夫婦がレストランに試食に行くほどでした。「食べることが大好き！」「仕事も楽しみたい」というイタリア文化も体感しました。農工大・大野研の交流スペースでのおもてなしも負けていませんが！

海外で研究するデメリットや辛さ 数年で帰国する予定であれば、海外で研究をしてみることにデメリットは無いと思います。「日本でのアカデミックポストを獲得しづらくなる」と聞いたことがあります。が錯覚だと思います。確かに耳に入る情報量は少なくなるのでこの様に感じるのだと思います。デメリットではないですが、私の今の悩みの1つは論文数をなかなか伸ばせないことです。こちらの学部生は3ヶ月の実験、修士学生は6ヶ月の実験で卒業していきます(期間内に実験が終わらず延長する学生も多いですが)。短期間のうちに学生と論文を執筆する力が私には足りていません。あとは言葉の壁です。イタリアでの英語の普及率は日本とそれほど変わりません。みんな英語を避けようとします。着任して最初の半年はメンバーが気を使って英語で話しかけてくれることがありました。その度に申し訳ない気持ちになり「空気になりたい」と思っていました。私がイタリア語の勉強を始めたことと、メンバー間の遠慮がなくなってきたのをきっかけに、半年～2年目は日常会話はイタリア語、ディスカッションは英語となりました。そして、3年目にとうとうグループミーティングもイタリア語になってしまいました。私の知っている内容であれば理解できますが、新しい内容だと理解できません。他のメンバーは新しい知識を得ているのに、私だけ取り残される焦燥感。私の提案した研究テーマでもディスカッションはイタリア語という疎外感。辛かったです。オンラインのカウンセリングを受けたこともありましたが(6千円払う価値があると思いましたが！でも1回だけ)。「赴任直後を思い出したら自分の努力が見えてくる」と自分を慰める方法は教えてもらいましたが、根本的な解決ではありません。イタリア語をマスターして現地人になるか、英語でディスカッションしようとする日本人になるかの二択です。今は、両方を試行中です。在外日本人にとって3年目はお客様扱いから現地人扱いに変わる過渡期だと聞きます。今が勝負のようです。逆に、英語圏に留学をしたら経験するであろう「英語は知っているがディスカッションに入れない」という悩みは経験しませんでした。非英語圏では英語に対する苦勞をお互いに理解できるメリットがあります。

より充実した留学生活を送るには 留学の期間が短い場合、効率が重要になると思います。私が留学した当時、スクロサティール研究室は20人ほどのグループでした。ポスドクが多かったので、留学生に慣れていましたし、研究のスタートが早く、良い距離感で親身に研究指導していただけました。留学生が常時居たのも良かったです。こちらの人は家族や友だちとの時間を大切にするので、職場の人と習慣的には出かけません。留学生が集まれば飲みに出かける機会が増えますし、周りがイタリア語で会話しているときは留学生同士で話せるので、コミュニケーションをとるのが楽でした。留学は6月末からでした。日が長いと治安に関する不安が軽減するので、夏ごろの渡航は良かったです。ただ、7月は実験準備や試薬注文、8月は研究室閉鎖で、実際に実験できたの

Overseas Experience

は 9~12 月でした。アパートはスクロサティー先生に手配して頂きました。イタリアには日本人留学生を標的にした日本人詐欺師も居るようですし、地理の分からない状態でアパートを選ぶのは危険です。最初の数週間は家に帰るとぐったりしていたので、ルームシェアでなく一人暮らしだったのが救いでした。ただ、大学でも個室をもらってしまい、家でも大学でも 1 人と言う生活になってしまい、寂しいこともありました。

長期滞在の場合やポスドクとして赴任する場合は小規模の研究室にもメリットがあると感じています。理由は、先生との信頼関係を構築しやすく、色んな仕事を回してもらえるかもしれないからです。私が経験させてもらった学生指導や学会運営などは、もしイタリア語を話せるスタッフが他に居れば、私には回ってこなかったと思います。また、先生との距離が近いほうが、学会参加の相談や推薦書の依頼などもしやすいです。赴任したのは 5 月でしたが、この開始時期は失敗したと思っています。というのも、多くの語学コースが 9 月から始まるので、中途半端な時期に到着するとコースに参加できず、メンバーとのコミュニケーションの遅れの原因になるからです。ローマは家賃が高いので、長期滞在の今回はアパートシェアをすることにしました。最初は家に帰った後も緊張する毎日でしたが、1 ヶ月後にはルームメイトが居ないと寂しいと感じるようになりました。短期留学の際に個室をもらった失敗から、今回は大部屋を選択しました。集中したいときに周りが騒がしいという新しい悩みが芽生えました。でも、個別のオフィスで孤独感と戦いながら仕事をするよりは良いと思っています。以上が私の 2 回の渡伊経験で感じたことです。これから留学される方の参考になれば幸いです。

最後に 滞在 3 年目の過渡期の真っ只中にいます。ですが、この記事を書いてみて、私は恵まれているとつくづく感じることができました。海外赴任までずっとサポートして下さった大野弘幸先生を始め、アドバイスを下さった先輩方々、記事を書くきっかけをくれた編集委員の黒田さんに感謝申し上げます。この記事を読むことができないサピエンツァの同僚の皆様には、明日直接お礼を言いたいと思います。

Laboratory

研究室紹介 ～学習院大学 岩田研究室～

学習院大学 理学部 化学科
学習院大学大学院 自然科学研究科 化学専攻

【1. はじめに】

学習院大学岩田研究室は、分光物理化学を専門とする研究室です。研究室の人員は、岩田耕一教授・高門輝助教の2名の教員と、13名の学生(博士後期:1名、博士前期:6名、学部生:6名)から構成されています。来年度は、学生が14名(博士後期:2名、博士前期:7名、学部生:5名)になる予定です。学習院大学は東京都豊島区、JR山手線 目白駅徒歩30秒の好立地にキャンパスを持ち、すべての組織・学年が一か所に集まっています。

岩田研究室では凝縮相(液体・固体や生体分子)の物理化学に興味を持ち、分光および分子科学の手法を駆使して、液体や生体の複雑な動態を研究しています。我々は時間分解分光(吸収・発光・ラマン)や偏光ラマン散乱分光などを用いて研究を行っています。分光によって得られるスペクトル情報は、測定対象の分子の状態を鋭敏に反映します。我々研究者は、周囲の環境を反映して状態の変わる分子を適切に選択して試料に溶解(封入)させ、そのスペクトルを測定することで、分子周辺の局所環境における温度や粘度や極性などの情報を得ることができます。

また、ラマン分光や赤外分光に代表される振動分光は、分子の構造や分子間の相互作用に強く依存しています。液体中のように、分子どうしが互いに影響を及ぼしあいつつも、分子の構造・配向・配置が複雑に変化する環境を調べるにあたって、振動分光は強力な手法の一つです。岩田研究室では、上述のような分光の特徴を活かして、イオン液体や生体膜のような局所構造を持つとされる凝縮相の状態について研究を行っています。

岩田研究室では、学生ひとりひとりが独立した研究に取り組んでいます。以下に、岩田研究室で取り組んでいる研究について説明いたします。

【2. 研究紹介】

私たちの研究室では、前節にあるように、分光および分子科学の手法を使って凝縮相の構造やそこで起こる現象について研究しています。「新たな分光実験をすることで新しい結果を得られる」と考えて、独自の分光測定法をつくることを主要な研究課題にしています。私たちが使っている分光計には、次のようなものがあります。

[ピコ秒時間分解ラマン分光計その1] 時間幅が2ピコ秒程度のポンプ光とプローブ光を使います。それぞれの波長を連続的に変えられます。「4fフィルター」を使うことでプローブ光のエネルギー幅をフーリエ変換限界に近づけています。

[ピコ秒時間分解ラマン分光計その2] ピコ秒光源よりも安定なフェムト秒光源を使って、ピコ秒時

Laboratory

間分解分光計をつくりました。新しい装置の一つです。従来のピコ秒光源を使う装置よりも 1 桁 (あるいはそれ以上) 安定に動作してくれます。

[フェムト秒時間分解可視近赤外吸収分光計] 電子の水和過程を観測することを主目的にして、沖野隼之介君がつくりました。白色光発生を工夫することなどで、600 から 1000 nm の波長領域での吸収スペクトルの 2000 波長での同時測定を可能にしました。

[フェムト秒時間分解近赤外吸収分光計その 1 とその 2] InGaAs アレイ検出器を使うことで、波長 900 から 1500 nm の近赤外領域でのフェムト秒時間分解吸収スペクトルを 512 波長で同時測定できます。2 台あります。

[フェムト秒時間分解近赤外非線形ラマン分光計] 高屋智久前助教(2017 年度まで在任)がつくりました。共鳴ラマンスペクトルに相当する誘導ラマンおよび逆ラマンスペクトルを波長 900 から 1500 nm の近赤外領域の 512 波長で同時測定できます。

[ピコ秒時間分解けい光分光計] ストリークカメラを使って、時間分解けい光スペクトルを 10 から 20 ピコ秒の装置応答時間で測定できます。1 セットの時間分解スペクトルを数分で測定できるので、不安定な試料の測定にも使えます。

[偏光ラマン分光計] ラマンスペクトルの平行偏光成分と垂直偏光成分を精度よく測定できます。もちろん、普通のラマンスペクトルも測定できます。よい分光計です。この測定は、薄茶の平出前のようなものかもしれません。

ここまでに 8 個の分光計を挙げましたが、このうちの 7 個は 3 台のレーザーからの出力をいろいろと加工して光源にしています。実験室はかなり窮屈なのですが、これは仕方ないでしょう。

分光測定の対象で多くのメンバーが興味をもっているものは、界面活性剤が作る構造体と溶媒和電子です。界面活性剤が作る構造体には、イオン液体が含まれます。他には、生体膜や人工脂質二重膜や深共融溶媒があります。脂質二重膜の疎水部の粘度を評価してみると、その構造が不均一であることが分かります。イオン液体と同様です。細胞膜には「脂質ラフト」という不均一構造があるという考え方が 1990 年代から広く支持されていますが、この脂質ラフトを分光法で検出することができるのではないかと考えています。もう一方の溶媒和電子は、液体の中に溶媒和された状態で存在する電子です。電子の溶媒和は、電子以外に複数の溶媒分子 (あるいは溶媒イオン)、親分子 (あるいは親イオン)、およびイオン化で生成したホールが関わる複雑な現象です。溶媒和電子の存在が知られるようになって 100 年以上が経っていますが、今でもその構造や溶媒和の過程が解明されたとは言えません。界面活性剤が作る構造体と溶媒和電子は、両方ともとても重要でおもしろい研究対象だと思っています。

【3. 研究室紹介・特徴】

岩田研究室では、毎週の行事として「週初めのミーティング」、「研究の進捗報告」、「教科書の輪読」を行っています。研究の進捗報告は、約 1 か月で全員が一巡するよう週替わりで行います。前述のとおり、個人ごとに研究のテーマは違うのですが、好奇心をもって学生同士で議論する雰

Laboratory

囲気があります。公式の進捗報告以外にも、結果が出れば日常的に学生間で議論を行っています。岩田先生は時間さえ合えば研究報告以外の時間でも、いつでも喜んで議論に付き合ってください。特に岩田先生は学生居室で学生と一緒に昼食をとってくださるため、岩田研究室は教授との距離が良い意味で近い研究室だと言えるでしょう。教科書の輪読では量子力学の本を一行ずつ丁寧に読むことをしています。一冊の本を深く議論し吸収することは、ものを読み理解する力もつきますし、そこで身に着く普遍的な量子力学の考え方は、研究活動にもそのまま応用されると感じられます。教科書の輪読でも、学生間で質問が飛び交い、“なあなあ”では済ませない真剣な雰囲気があります。

表. 岩田研究室の主な年次予定

4月	・ 物理化学3研究室(物化研) 合同配属歓迎会
5月	・ 春の遠足 山登り ・ 物化研合同 春の大輪講合宿 ・ 日本分光学会年次講演会(学会)
9月	・ 分子科学討論会(学会)
10月	・ イオン液体討論会(学会)
11月	・ 物化研合同 秋の大輪講
12月	・ 物化研合同クリスマス会 ・ 岩田研OBOG会(忘年会)
2月	・ 修論審査会, 卒業研究発表会
3月	・ 卒業式, 卒業行事, 物化研合同送別会 ・ スキー旅行 ・ 日本化学会春季年会(学会)



2018年の春の遠足

季節ごとの年間行事を表.にまとめました。中でも学習院大学の物理化学研究室の特徴として、知る人ぞ知る「大輪講」があります。これは学習院大学の物理化学系研究室に長く伝わる行事の一つで、確認のできる限り40年以上も前から続いているものです。大輪講は物理化学の3研究室が合同で行います。3日間にわたって、四年生全員がそれぞれ論文紹介を行うというものです。昔はそれこそ泣き出す子もいるというくらい厳しい行事だったらしく、「朝から深夜まで物理化学の議論を徹底的に続ける」というものだったようです。現在ではひとり80分の持ち時間を設けており、昔のように深夜までとはいかなくなったものの、四年生で配属になってすぐに論文紹介を課せられ、発表の場ではとことん追求されるという姿勢は変わっていません。この行事によって、原理根本からしっかりと考え、理解したうえで物事を考えるという物理化学で大切な姿勢を研究室配属早々に感じるようになります。伝統的に、学習院大学の物理化学3研究室は仲が良く、一緒にイベントを多く行っています。

一方で、岩田研究室内での行事もあります。岩田先生のご趣味でもある山登りは、年1,2回、任意参加で行われる行事となり、特に5月の春の遠足は、学年問わず、OBも含めて化学科・物理学科の多くの学生・教職員が参加するちょっと有名なイベントとなっています。学科をまたいで

Laboratory

理学部の仲がいいのは、決して大きいとは言えない学習院大学理学部の一番の特徴かもしれません。10年以上前より学習院大学理学部では「ノーベル賞受賞内容を解説する会」を開催しています。これは、ノーベル賞の自然科学系の3部門に関して、理学部の教員のうち受賞内容に近い先生が丁寧に解説をしてくださる行事です。理学部の学生のみならず、人文科学系のひとや教職員、ひいては学外のひとでも楽しんでもらえる会になっています。年によっては自分の論文が引用された先生、受賞者と面識のある先生がこぼれ話を出してくださる、生きた学問の場になっています。この会は「自然科学の賞なのに、正しい解説をしているメディアがなさすぎる」と危惧した元物理化学研究室の小谷正博先生の発起により立ち起こりました。いまでこそ、ノーベル賞の適切な科学的解説はインターネット上などでいくつか見受けられますが、そのはしりであったように思います。

学習院大学は上述の通り、小さな大学ではありますが、その分だけ行動が速く、横のつながりが密な環境で研究を行える良い大学であると筆者は感じております。昨年発表された **Nature Index 2018 Japan** では、学習院大学が日本の大学の中で第1位になりました。

岩田研究室では、岩田先生が学会で出会った他大の学生・研究者を招いてセミナーを行っていただくことが年に何回もございます。我々の自慢の装置の見学も、随時大歓迎しております。都内にお立ち寄りの際には、ぜひ、交通の便も良い学習院大学・岩田研究室のことを思い出していただき、連絡いただければ幸いです。みなさまとお会いし、自由闊達な議論ができることを楽しみにしております。

(文 第1節・第3節 沖野隼之介 第2節 岩田耕一)

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

■2019年度イオン液体研究会■

日時:2019年7月5日(金)10:00-

場所:慶應義塾大学 矢上キャンパス創想館 B1 階 マルチメディアルーム

懇親会:矢上キャンパス創想館 7 階

テーマ:イオン液体における電気化学の進展 (Progress in Electrochemistry of Ionic Liquids)

プログラム

10:00-10:05 世話人代表の挨拶

10:05-10:50 「電解質材料としてのイオン液体の進化 (Evolution of Ionic Liquids as Electrolyte Materials)」藤田正博(上智大学)

10:50-11:35 「グラファイト電極とイオン液体界面の液体構造 (Liquid Structure of Charged Graphene-ionic liquid Interface)」都築誠二(産業総合技術研究所)

13:00-13:45 「高濃度電解液の開発と二次電池応用 (Concentrated Electrolytes for Rechargeable Batteries)」山田裕貴(東京大学)

13:45-14:30 「次世代リチウムイオン電池用ケイ素系負極の性能を引き出すイオン液体 (Applicability of Ionic Liquid Electrolyte to Silicon Negative-Electrode for Lithium-Ion Battery)」坂口裕樹(鳥取大学)

(休憩)

14:45-15:30 「FSI イオン液体電解液の特異な LIB 性能と分極界面構造 (Unique LIB Performance and Polarized Interfacial Structure of FSI Ionic Liquid Electrolytes)」石川正司(関西大学)

15:30-16:30 「Electrodeposition Processes in Ionic Liquids Studied by In-situ Microgravimetry」Andreas Bund (TU Ilmenau)

16:30-16:50 閉会の挨拶

イオン液体研究会 2019 年度総会(議題: 18 年度会計・活動報告 19 年度活動予定)

17:00- 懇親会

■第 10 回イオン液体討論会■

日程:2019年11月21日(木)~22日(金)

場所:大阪大学 豊中キャンパス 大阪大学会館

(<https://facility.icho.osaka-u.ac.jp/daigaku-hall/index.html>)

懇親会:豊中キャンパス 豊中福利会館 4 階

Announcement

関連国際会議

■ 8th International Congress on Ionic Liquids (COIL-8) ■

May 14-17, 2019 Beijing, China

URL: <http://coil-8.csp.escience.cn>

■ The 36th International Conference on Solution Chemistry in Xining ■

August 4-8, 2019 Xining, China

URL: <http://icsc2019.csp.escience.cn/dct/page/1>

■ 236th ECS Meeting ■

October 13-17, 2019 Atlanta, GA

URL: <https://www.electrochem.org/236>

Editorial Note

■ 編集後記

サーキュラー12号では、慶應義塾大学の片山先生にイオン液体中における金属析出について、ご自身の研究成果を特集記事としてご執筆いただきました。また、イオン液体討論会ならびに APCIL-6 の開催報告を鳥取大学の伊藤先生と野上先生におまとめいただきました。楽しかった米子の夜が思い出されます(昼も)。両大会でポスター賞をご受賞された方々にお祝い申し上げます。同学会に関連して、編集委員の黒田先生には第3回イオン液体研究会若手の会の開催報告を、大阪大学の細矢様には APCIL-6 参加報告をご寄稿いただいております。現在留学中のローマ大学の鶴巻様には、イタリアでのポストドク事情についてご執筆いただきました。いまから留学する方にも、すでに留学した方にも興味深く読める記事ですので、是非ご一読いただきたく思います。最後に、学習院大学の岩田先生には、同研究室についてご紹介いただきました。「大輪講」、何やら恐ろしげな響きです。皆様、大変お忙しい中ご寄稿いただき誠にありがとうございました。

なお、5年間編集委員をお勤めになられました横浜国立大学の小久保先生が12号でご退任なされます。長年編集委員会をリードしていただき、本当にありがとうございました。次号からは強力な新編集委員が参入する予定ですので、ご期待下さい。

(京都大学 松本 一彦)

■ 編集委員

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

■ 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。