



# イオン液体研究会

## サーキュラーNo.15

### CONTENTS

P01

#### 特別寄稿

個性のある研究をすることの難しさ  
東京農工大学名誉教授、特別招聘教授 大野弘幸

P18

#### Topics

5ツールプレイヤー:ピロリジニウム塩の魅力  
上智大学理工学部物質生命理工学科 藤田正博

P27

#### 開催報告

2020Webイオン液体研究会  
新潟大学 梅林泰宏

P29

#### 学会参加報告・受賞報告

2020年 電気化学会第87回大会 参加報告  
横浜国立大学大学院 理工学府 化学・生命系理工学  
獨古・上野研究室 博士課程後期1年 重信圭佑

P31

#### 研究グループ紹介

～新潟大学 梅林研究室～

P35

#### 事務局からの連絡

イオン液体ワークショップ2020、2021年イオン液体研究会など

# Looking back

## 個性のある研究をすることの難しさ

東京農工大学名誉教授、特別招聘教授  
大野 弘幸

### 1. 初めに

軽快なピアノトリオの曲を聞くと、「ああ、これはモーツァルトだな」と感じる。ひまわりの絵を見ると、「これはゴッホの作品だ」と分かる。このように、作品に接すると作者がすぐに分かる芸術家は、岡本太郎や桑田佳祐など、日本にもたくさんいる。作品に接して作者がすぐに思い浮かぶと言うことは素晴らしいことだ。私は 2020 年 3 月末日を持って東京農工大学を定年退官したが、現役の教員の間、研究発表や論文を見て、「この研究は〇〇さんの仕事だな。」と分かるような研究をしたいと思っていた。研究室の博士課程の学生を相手に、赤ワインを飲みながら、こんな研究をしたいなあと常々話していた。しかし、実践するとなるととても難しいものだ。私が学生諸君と行ってきた研究はどうだったのだろうかと思い出しながら、20 年以上にわたるイオン液体研究と、そこに至るまでの研究を振り返ってみたいと思う。

### 2. ポリエーテルとの出会い

早稲田大学の博士課程の学生だった頃、リン脂質が自己集合して形成するリポソームと水溶性高分子の相互作用を研究していた。ポリエチレンオキシド(PEO)は当時細胞融合を引き起こすことが知られており、そのモデルとしてリポソームとの相互作用を調べていた。電荷を持つ高分子はリン脂質と強く相互作用するが、電荷を持たないノニオン性高分子も相互作用し、リン脂質の膜流動性を低下させる。PEO は特にリン脂質の親水部であるコリン基と強く相互作用し、そのメチルプロトンの運動性を低下させた<sup>1</sup>。今から思えば、リン脂質の構造や相互作用などを 1970 年代の終わり頃に勉強していたのが後日大変役に立った。また、ヒト赤血球の融合を誘発する能力の評価に使っていた PEO 誘導体の中に、長鎖脂肪酸と PEO のエステルがあった<sup>2</sup>。このエステルを利用しているうちに、PEO 末端のヒドロキシル基を様々な方法で修飾する方法を学んだ。これが後日、PEO-塩ハイブリッドの設計につながることになる。赤血球膜と PEO の相互作用を解析するために、脂質の運動性を蛍光偏向解消法で追跡した<sup>3</sup>のもこの頃で、後の導波路分光法を基板上的のタンパク質の解析に使った起源がこの辺にあるようだ。

一方、修士課程のテーマであったポリマーコンプレックスの研究も継続しており、静電相互作用を介するポリイオンコンプレックスのみならず、水素結合などを介するポリマーコンプレックスも対象にしていた。1981 年には多糖類と PEO などの水溶性高分子とのコンプレックス形成を報告した<sup>4</sup>。ポリマーコンプレックスを形成させるときは、それぞれの成分高分子を水溶液とし、これを混合させるが、コンプレックス形成の初期過程は水と高分子のどちらがより強く相互作用するのかと言う

# Looking back

競争反応になる。これには水素結合力の差異が大きく反映される。また、含水率はコンプレックスの物性に大きく影響するので、脱水和を調べることは高分子間の相互作用力の指標が得られると考え、形成後のコンプレックス内部の結合水の研究も行った。実際の含水量を徐々に減らし、DSC 測定で系に含まれる水の融解に伴う熱エネルギーを解析すると、含水量がゼロになる前に熱エネルギーがゼロになる。これが結合水、特に不凍水と呼ばれる強く結合している水分子の量を反映していることになる<sup>5</sup>。この頃の結合水の議論が30年後の水和イオン液体の議論に生きてくる。

また、PEO に塩を添加したものがイオン伝導体になることは Wright が 1973 年に報告していた。イオン伝導にも興味があったので、PEO よりも極性の強いポリヒニリデンフルオライド (PVdF) に極性有機溶媒とリチウム塩を加えて、イオン伝導性フィルムを作成すると、室温で  $10^{-5}$  S/cm 程度のイオン伝導度が得られた<sup>6</sup>。固体の中をイオンが動くためにはガラス転移温度が低くないとダメだが、そんなポリマーは決して多くはない。他の分子と相互作用する(いわゆる機能発現する)ということは、ガラス転移温度を上昇させてしまうことをいやと言うほど感じた。この頃、イオン伝導度の測定法や Arrhenius Plot を使ったデータ処理を経験しているのも、後日役立った。更に、末端にカルボキシル基を導入した PEO をポリメタクリル酸に付けた楕円形ポリマーを使い、種々のアルカリ金属塩を添加し、それらのアルカリ金属イオンの移動を解析したところ、高分子固体中でも大きなセシウムカチオンなどの方がリチウムイオンよりも速く動けることを実証した<sup>7</sup>。

### 3. アメリカでプロテオグリカンと出会う

1981 年 3 月に博士学位を取得し、2 年間早稲田大学で研究員として自由に研究を楽しんだ後、1983 年 4 月から 2 年間、米国オハイオ州クリーブランドにある Case Western Reserve University にポスドクとして勤務した。当時、高分子研究に関わる多くの研究者が集まっていたので、この大学でのポスドクを希望した。私のポスの Blackwell 教授が獲得してきたグラントのテーマのひとつが「プロテオグリカン類の構造と老化の相関」であり、その経費で私が雇われたことになる。ヒヨコから抽出されたプロテオグリカンを生物学教室から貰ってきて、その構造を動的光散乱法や透過型電子顕微鏡で解析するという日々だった。全く新しい材料を新しい方法論で解析するのはスタートこそ大変だったが、毎日新しい発見があり、いろいろな人に助けられて面白くなっていった。Zimm Plot や排除体積効果なども身近になった。Blackwell 教授の研究室では、色々な多糖類や天然高分子が作る高次構造を研究しており、メンバーとの議論は面白かった。研究もそこそこ行ったが、ビールを触媒としてラボのメンバーと懇親を深めたことや、週末のドライブの方が記憶に残っている。

### 4. 高分子化リポソームで個性を出す

1985 年に早稲田に戻り、直ぐに渡米前のテーマに関わることになった。助手となり自由度も

# Looking back

増えたので、ビニル基を導入したリン脂質を使ってリポソームを形成させ、重合して丈夫なマイクロカプセルを作ろうとした。しかし、既に高分子化リポソームの研究はなされており、独創的な研究にはつながらないと思ったので、重合性リン脂質と一般の膜成分(天然リン脂質やコレステロール)を混合し、リポソームを形成させてから、膜上で相分離させ、それを重合して固定しようとした。膜強度を改善することなど全く考えずに、面白そうだからと言う理由で実験をした。当時4年生だった武岡真司君(早稲田大学教授)と一緒に実験し、重合後、非

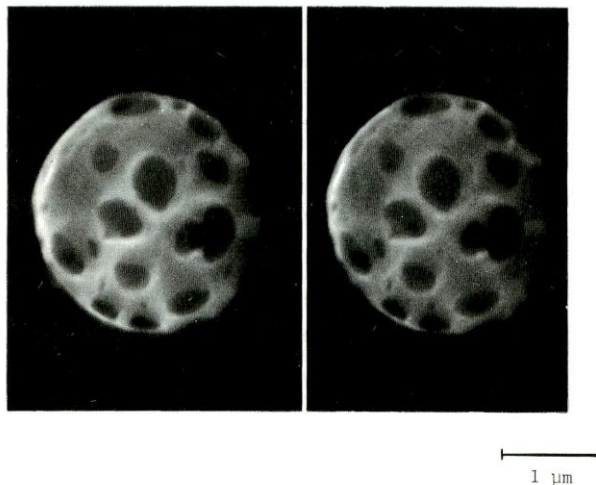


図1 スケルトン化した高分子化リポソーム

重合成分を洗い流し、高分子化されたリポソームの走査型電子顕微鏡写真を撮り続けていたが、ついに穴の開いた高分子化リポソームを写真にとることに成功した。3D 感を出すために、僅かに角度を変えて SEM 写真を撮り、立体写真とした(図1)。早速論文<sup>8</sup>にしたが、その時のタイトルは単語がわずか3つ。「Skeletonized hybrid liposomes」というタイトルは実験中から考えていたもので、この頃から「面白い研究」もアリだなと考えるようになった。応用は他の人が考えればよく、科学的に興味のあることをしてみようと強く思った。

リポソームの高分子化研究はさらに進み、親水部近くの2,4位にジエン基を持つアシル鎖2本からなるフォスホリルコリン型リン脂質を日油(株)の研究所の方々に作ってもらい、それを使ってリポソームを形成させ、水溶性と脂溶性の重合開始剤を使い分けて、重合過程を追跡した。2つのアシル鎖のジエン基の環境が異なることを重合度から議論できた。1-アシル鎖のジエン基は脂溶性の重合開始剤(AIBN)で重合が進み、2-アシル鎖のジエン基は水溶性の重合開始剤で重合が進むこと、さらには1-アシル鎖のジエン基と2-アシル鎖のジエン基は共重合しないことなどを明らかにした<sup>9</sup>。その後もリポソームの高分子化では面白い成果をいくつか出すことができた。

## 5. 農工大で新しく研究をスタートするも研究資金無し

1988年8月に東京農工大学工学部に助教授として着任し、「さあ個性のある研究をするぞ！」と意気込んだが、装置も試薬も無い所ではそうもいかない。夏に着任したが、早速、来年度に大学院への進学が決定した3人の4年生が研究室に配属となり、彼らを半年間で卒業させなくてはならなくなった。その上、退官した教授が残っていた実験器具類などが漠然と置かれた実験室を貰ったので、毎日実験室の掃除と片付けで、研究生活とはとても言えない状況だった。毎日掃除をしながら、研究費が無ければ研究ができないということをいやというほど感じた。当時は研究のスタートアップ資金制度など無く、大学は当然のこと、学部も学科も全く支援してくれなかった。



# Looking back

そのため若手の教員は教授と組んで講座制を運営するのが通常であったが、敢えて半講座制で独立を希望した。しかし背に腹は替えられず、大学に研究費を借金すると共に、科研費をはじめ、財団の研究支援に必死で申し込んだ。

## 6. 動的イオン伝導度測定装置

借金で装置や試薬を購入し、3人の第1期生が卒業論文を何とか提出できるところまでやり、大学院に進学したと思ったら、第2期生が入ってきた。研究の柱を立てるために、サンプルを加熱しながらイオン伝導度を連続的に測定し、アレニウスプロットを30分程度で描くことのできるシステムを作り上げることにした。このテーマは第1期生の笹山洋行君の修士論文のテーマだ。彼はPC9801を駆使して幅広い周波数帯でインピーダンス測定を瞬時に行うプログラムの作成から、温度センサーとペルチェ素子で囲まれた電極セルの作成まで基礎を確立してくれた。その後、何人かの学生によって数回にわたり改善が加わったものの、当時、インピーダンス測定のプロットだけで連続した

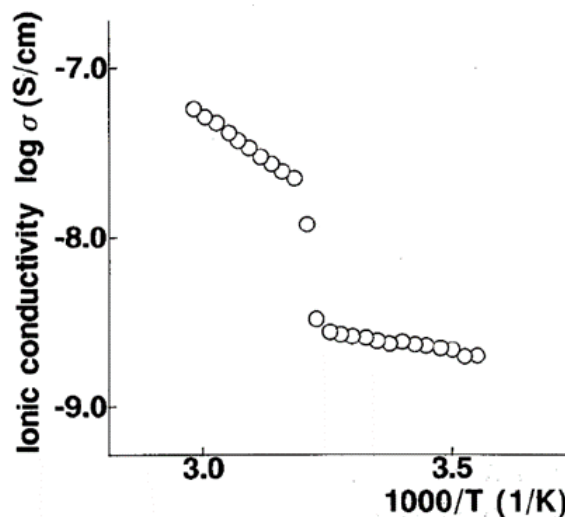


図2 側鎖に PEO を有するくし型ポリマーに塩を加えた系のイオン伝導度のアレニウスプロット

アレニウスカーブが得られたのは我々の研究室だけだった。通常のサンプルのイオン伝導度のアレニウスプロットを短時間で得られるのはもちろんのこと、相転移を示すような材料のイオン伝導度についても、温度変化に応じてジャンプする様子の動的測定にも威力を発揮した(図2)<sup>10</sup>。ペルチェ素子を使っているため、昇温のみならず定速降温測定もできたのでヒステリシスを示す系の観測もできた。このシステムを駆使して様々な材料のイオン伝導度の動的測定を実施し、たくさんの論文を執筆できた。

横道にそれるが、分子量の異なる PEO と無機塩の混合物の研究をしていたところ、PEO オリゴマーに種々の無機塩を溶解させて、加熱すると溶解度が低下するものが見つかった<sup>11,12</sup>。温めると溶けにくくなる溶液との付き合いがこの頃始まった。

## 7. PEO-修飾タンパク質

PEO 誘導体に興味を持ち、周辺を調べてみると、既に末端にカルボキシル基を有する PEO などは市販されていたが、これらは主にタンパク質の PEO 修飾に使われるような状況だった。当時は生体適合性を付与させるために PEO 修飾が様々な物質に施されていた。PEO そのものが高分子溶媒(物理学的に矛盾する言葉だが)として眺められることを記事にした<sup>13</sup>が、その

# Looking back

流れで PEO 中にタンパク質を溶かすためには PEO 修飾が有効だった。たとえばヘムタンパクの一種であるシトクロムcを PEO 修飾し、支持塩を溶かした PEO に溶解させると、電気化学的に酸化還元させることができた<sup>14</sup>。PEO 中のタンパク質の電気化学は、1990 年から研究室メンバーとなった文部技官の山口夏江さん (長岡技科大)が中心になって推進していた。彼女は、PEO 修飾ヘモグロビンが PEO 中では 120°Cでもその酸化還元活性を示すことを初めて観測し<sup>15</sup>、もはやタンパク質は扱いづらいものではなく、デバイスとして使えると息巻いた。当時はタンパク質を分子デバイスとして

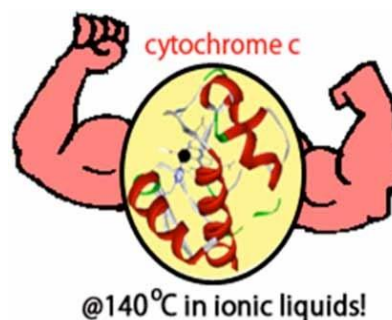


図 3 イオン液体中のシトクロムcは 140°Cでも元気

組み込んだ固体素子を作るための基礎知見だと言って研究費を獲得していたが、分子レベルの配線がネックとなり実現には及ばなかった。1998 年 12 月から助教授としてメンバーに加わった中村暢文先生(東京農工大学教授)はタンパク質とラマン分光の専門家で、我々と異なる専門分野から鋭い指摘をしてくれた。耐熱性タンパク質の設計にも関与し、イオン液体中ではシトクロムcが 140°Cでもレドックス応答を示すことを発表した<sup>16</sup>。ここでもタンパク質はか弱い材料ではないこと、また、温度は溶媒の分子運動の程度を表すので、イオン液体中の 140°Cはそれほど激しい分子運動の環境ではないことを述べ、論文を読んでもらうために Graphical Abstract は共著者の賛同は得られなかったが、図3にした。

中村先生は我々が不得意な分野をカバーしてくれ、独自の研究も推進していったが、当時の3女傑(伊藤、山口、来栖)にはなかなか苦労していた。そもそも我々の研究室には強い女性が多く、研究から飲み会まで全て取り仕切っていた。我々の研究室で博士学位を取得した学生は36名だが、そのうち12名は女性だ。女性は研究職に向いているので、もっと活躍して欲しいが、社会のサポート体制が追いついていないのが残念だ。

## 8. 非接触導波路分光法

上述の PEO-修飾タンパク質の研究も進み、炭素電極上に固定した PEO-修飾シトクロムcの可視スペクトルが、活性中心の鉄イオンのレドックスに伴ってどう変化するか調べようとしていた。炭素電極だから可視光は透過しない。と言って透明電極だけに頼ることは新規性が無いので、対象外とした。そんな折、非接触導波路分光法と言うものがあることを知り、我が国ではシステムインスツルメンツ(株)の高橋浩三さんが専門家であることまで辿り着いた。そこで、直接測定をしてみたいと電話し、1998 年 4 月 28 日に大学院生の来栖史代さん(三菱化学)と出かけて行った。可視光が薄い石英板を全反射しながら進むときに発生するエバネッセンス波を使って吸収スペクトルを得るという方法論であった。この方法論を展開し、PEO に溶解させた PEO 修飾タンパク質のスペクトル測定から始め、わずかに離れた炭素電極上に固定したシトクロムcのスペクトルも得られるようになった<sup>17,18</sup>。シトクロムcの酸化還元に伴って可視スペクトルが変化するのを見たときは感動

# Looking back

した。

非接触導波路分光法はいろいろな展開が可能であり、来栖さんから引き継いだ藤田恭子さん(東京薬科大学専任講師)らと蛍光発光や偏光吸収も含めいろいろ楽しんだ。この辺の研究の経緯は高橋氏の論文<sup>19</sup>に詳しい。

## 9. PEO-塩ハイブリッド

PEO中の塩の溶解度は鎖末端のヒドロキシル基が重要な役割を果たしていることが分かった。たとえば過塩素酸リチウムの溶解において、エーテル酸素の寄与は約1.0mol/Lの溶解度分に相当し、それ以上溶解させるためには多くのヒドロキシル基が必要である<sup>20</sup>。そのために高分岐状のポリエーテルが有効だと言うことになり、側鎖に短いPEOをたくさんつけた楕形ポリマーの提案につながった。そうこうしているうちに、末端にカルボキシル基がついたPEOをリチウム塩にし、これがリチウムイオン伝導体にならないかと考え、測定してみるとまあまあ良い伝導体であることが分かった<sup>21</sup>。イオン伝導体に関しては本学で博士学位を取得した伊藤香織さんがものすごい勢いで研究を推進していた。彼女は末端にカルボキシル基がついたPEOをリチウム塩(PEO/塩ハイブリッド)にした時に、分子量によってその物性が大きく異なることを見つけていた。即ち、分子量が数百のPEOを塩ハイブリッドにするとイオン液体になることをいち早く見つけていた(図4)。この時代にはまだ「イオン液体」と言う言葉は無く、アモルファスな塩と言う表現に留まっていた。これが熔融塩の一種であると報告したのは1998年だった<sup>22</sup>。

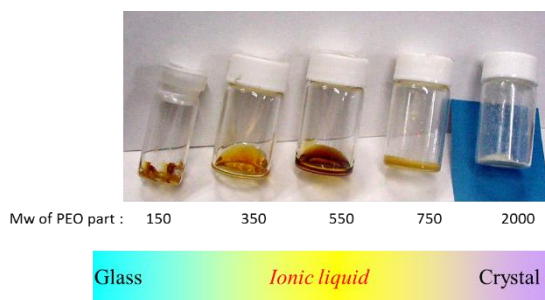


図4 適切な分子量のポリエーテル/塩ハイブリッドはイオン液体と考えることができる

このPEO/塩ハイブリッドは様々な形に展開して行った。末端のアニオン構造がイオン伝導度に及ぼす効果の解析<sup>23</sup>、楕形ポリマー誘導体、末端にカチオン構造を導入したアニオン伝導体などは面白い研究だった。富永洋一君(東京農工大学教授)はこれらのハイブリッド<sup>24</sup>について幅広く研究し、イオン伝導性ポリマー研究の世界に入って行った。

## 10. イオン液体の高分子化

PEO/塩ハイブリッドの研究を展開している頃、イオン液体(当時はイオン性液体とも呼ばれていた)と言う言葉が聞かれるようになった。1992年に発表されたWilkesらの論文<sup>25</sup>は一部の研究者の間で認識されたが、まだ大きな流れになるようなことは無かった。前節で述べたように、PEO末端にイミダゾリウム塩を固定したハイブリッド<sup>22</sup>がイオン液体で、イオンを伝導することは既に報告していたので、今度はイオン液体そのものを高分子化してみようと言うことになり、伊

# Looking back

藤さんがビニルイミダゾリウム塩を重合して世界で初めてイオン液体の高分子化を報告した<sup>26</sup>。イオン液体は液体の塩と言うことで興味を引いたが、「それを固体の高分子にして何が面白いんだ？」と質問された。電荷密度が高く、ガラス転移温度( $T_g$ )の低いポリマーはとてもユニークだったので、イオン伝導体として期待できた。しかし、イオン伝導体だけでなく、非常に広い分野・領域で使われることになるとは思ってもいなかった。その後、吉澤君(藤田正博;上智大学教授)は枝の末端にイオン液体構造を持つくし型ポリマーを合成し、物性を解析<sup>27</sup>し、イオン液体ポリマーの世界に入って行った。伊藤さんはこれらの研究領域を総括する大番頭的な存在として研究室で活躍していた。イオン液体の高分子化の経緯は総説にまとめたので参考にして欲しい<sup>28</sup>。

## 11. Zwitterionic liquids

難燃性のイオン液体は電解質材料として期待されたが、電池などのエネルギーデバイスに利用するときは、イオンの伝導マトリックスであるイオン液体を構成するイオンが移動してしまい、目的イオンのみを伝導させることができなかった。それを解決するための研究を進め、解決策を提案した。一つは上述のイオン液体の高分子化であり、もう一つはイオン液体を構成するイオンを共有結合で結んだ **zwitterionic liquids**<sup>29</sup> である。吉澤君が伊藤さんたちと協力して、イオン液体を **zwitterion** 型にしたものを合成し、そのイオン伝導性を研究した。自由度が低下するためか、イオン液体を構成するカチオンとアニオンを共有結合で結び **zwitterion** 型にすると、融点は  $130^{\circ}\text{C}$ ~ $200^{\circ}\text{C}$ も上昇してしまう。もはや液体とは言えない状態になってしまった。仕方なく、これに種々のリチウム塩を混合し、イオン伝導度を観測したが、当然高いイオン伝導度は認められなかった。さらに塩の種類を増やして検討していると、LiTFSI (LiTFSA) 塩を添加した時に、大きなイオン伝導度が観測された<sup>29</sup>。それが、図5に示すように、TFSI アニオンが **zwitterion** のイミダゾリウムカチオンとイオン液体様の低  $T_g$  環境を作り、イオン移動に有利な場ができたためであることが分かった。その後、**zwitterionic liquids** はいろいろな研究に使われるようになってきた<sup>30</sup>。

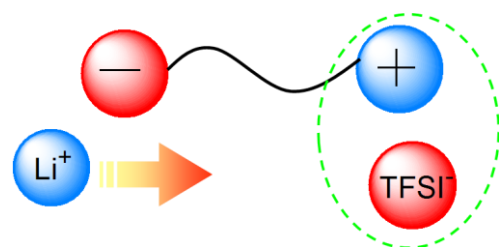


図5 Zwitterionic liquid に LiTFSA 塩を加えると高イオン伝導度が得られた。

イオン液体関係の国際会議で、私が **zwitterionic liquids** の話をしたら、会場にいた 故 Ken Seddon 教授から「ヒロ、それは定義上イオン液体ではないよ。」とコメントを貰った。その後のイオン液体関係の別の国際会議で、そのことを話題にし、「それに対し私はこうコメントしました。“I don't care.”」と言って、笑いを誘うのに使った。後年、上智大学の教授になった藤田君はオリゴエーテルを巧みに導入して液状の **zwitterionic liquids** の合成に成功している<sup>31</sup>。



# Looking back

## 12. イオン液体の次元制御

1996年頃の科研費の全体会議(の後の懇親会)で東京大学の加藤隆史教授と「液晶とイオン伝導」というキーワードで共同研究すると面白そうだねと意気投合し、すぐに学生を派遣したりして共同研究をスタートさせた。我々の研究室からは伊藤さん率いるグループが、東大の加藤研からは大竹君(セイコーエプソン)たちが共同研究に関わり、あれこれ楽しく実験を進めた。当時はFAXでデータを送り、議論するスタイルで、ZoomもWeb会議も無かったが、山のように積まれてゆくFAXシートを見ながら、議論したり論文を練ったりしたのは楽しい思い出。図6はその一例で、日付は1998年12月16日とある。アレニウスプロットが点だけで描かれており、相転移する物質系の解析に威力を発揮した。分子集合状態をうまく制御して、イオン伝導に異方性を付与する論文<sup>32</sup>が印刷になったのが共同研究を始めて3年後の1999年だったが、その後、成果が続々と出てきた。研究を中心に様々な局面で合同イベントを開催してきた。加藤研は液晶研究では世界トップの研究を推進しており、交流を通じていろいろ刺激を受けた。我々もPEOのみならず、イオン液体にも次元制御の概念を適応し、研究を進めてきた。この共同研究は20年以上続き、たくさんの興味深い成果は50報以上の論文になっている。それらの一部は一川尚広君(東京農工大学准教授)が総説<sup>33</sup>に取りまとめている。そもそも一川君は加藤研の学生で、昔から良く知っていた。2010年の10月から研究室の助教としてメンバーに加わり、この分野の研究を一段と加速させると共に、ジャイロイド構造という新しい集合体の研究を進めている。

イオン液体の次元制御は私の大きな研究テーマの一つでもあり、液体に次元制御を適用させると何ができるかという問いに対する答えをまとめてきた。詳細は別紙<sup>34</sup>にまとめたので読んで欲しい。

## 13. アミノ酸イオン液体

故福元健太君が奮闘努力し、世界で初めて20種類のアミノ酸を全てイオン液体化した(図7)<sup>35</sup>。彼は吉澤君と協力して、アミノ酸をアニオンとして扱い、イミダゾリウムカチオンと組み合わせてイオン液体を作成し、新しい研究分野を開拓した。この論文は1100件以上引用され、機能イ

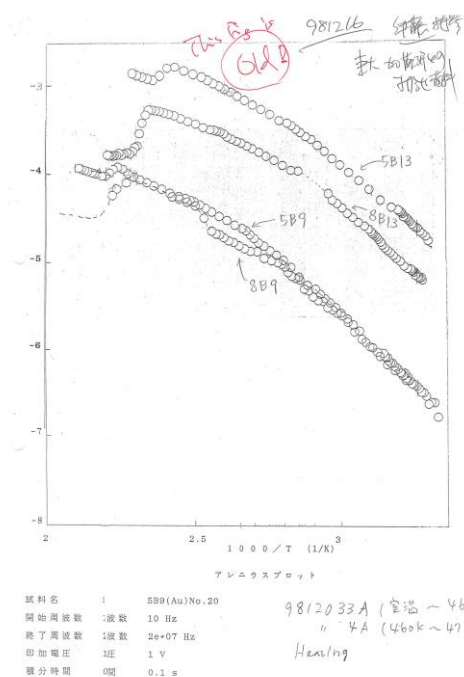


図6 加藤研との打ち合わせに使ったデータの例

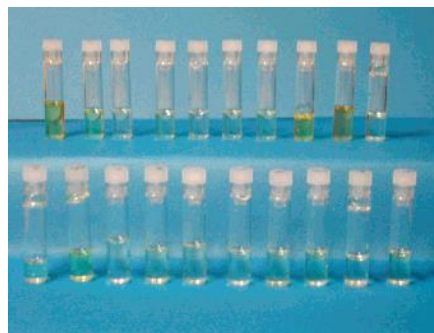


図7 20種類のアミノ酸イオン液体

# Looking back

オン液体の展開に寄与した。その後、光学異性体のアミノ酸でイオン液体を作って物性を比較したり<sup>36</sup>、アミノ酸を混合してイオン液体化すると、物性が直線的には変化しない<sup>37</sup>ことを見つけたり、疎水性で低密度イオン液体<sup>38</sup>を作成したりした。この辺から複数種のアニオン間相互作用を機能に結びつける研究も進んだ。“Amino acid ionic liquids”というタイトルの総説<sup>39</sup>も500件以上引用されている。この研究から派生したものに、LCST型相転移を示すイオン液体があるが、それについては後述する。

## 14. 思い出深い機能イオン液体

ここで、小休止の意味で、トピックス的に印象の強い機能イオン液体について紹介しておく。

### 14-1. 中和法

当時、イオン液体は蒸気圧がほとんどないため、精製に苦勞していた。そこで、簡単にイオン液体を作成する方法として、酸と塩基の中和で塩を作る方法を利用しようと言うことになり、平尾満智子さん(土屋満智子:丸善石油化学)が伊藤さんと一緒に数多くの例を検討し、簡単に液体の塩を得ることに成功した<sup>40</sup>。中和法は簡便で、研究室内でも沢山の展開につながった。この研究があったことにより、たくさんのイオン液体のモデルとでもいえる候補を数多く設計・合成できた。

### 14-2. DNAのイオン液体化

東京農工大学において私の所属は生命工学科だったので、周囲には細胞、酵素、遺伝子、センサーなどの言葉が氾濫していた。そこで少なからず生体物質に興味を持ち、それらとイオン伝導のクロスキーワードで何ができるが考えていた。当時、DNAを分子ワイヤーにする話があったので、DNAを電線として使ってタンパク質の酸化還元をやろうと1996年頃から研究をスタートした。DNAを被覆した電極や、DNA-修飾タンパク質<sup>41</sup>の設計などを行い、色素のインターカレーションによる伝導度の向上と電子移動の関係を調べたりしていた。後年、ビオローゲンをDNAにインターカレートさせると酸化還元反応に伴うビオローゲンの2量体形成を抑止でき、電子伝導体としても機能することを柿部剛史君(兵庫県立大学)が明らかにした<sup>42,43</sup>。

DNAとイオン液体とのコンビは滝沢直美さん(西村直美:東京農工大学)が精力的に研究を進め、イオン伝導性のフレキシブルDNAフィルムを作り上げた<sup>44,45</sup>。ついにはDNAのリン酸残基の対カチオンとしてイミダゾリウムカチオンを導入し、イオン液体で包まれたようなDNAを作成した<sup>46</sup>。同時期に、外側をイオン液体化できるのならば内側もできるだろう!と考えた。核酸塩基を眺めてみると $\pi$ 共役したヘテロ環であり、プロトン付加させればカチオンになるのでは?と考えた。まず、低分子モデルからと言うことで、核酸塩基を購入し、中和法でTFSA塩にしてみると、シトシン塩が液体で得



図8 イオン伝導性DNAフィルム

# Looking back

られた<sup>47</sup>。核酸塩基のプロトン付加は多段のステップがあり、構造的な議論が難しいが、その辺は他の研究者に任せ、シトシンの TFSA 塩が液体になったことをもとに、DNA のらせん内部の塩基のイオン液体化を試みた。核酸塩基間の相補的な水素結合は崩れるので、二重らせん構造は壊れる。TFSA 導入 DNA は疎水性だったが、BF<sub>4</sub> 導入 DNA は水溶性だったので、イオン伝導性フィルムにすることができた(図 8)。

## 14-3. 高屈折率イオン液体

面白いイオン液体として、高屈折率のイオン液体を作った。すでに、赤外領域で高屈折率のイオン液体については Seddon らの報告があったので、可視光領域で高屈折率を示すイオン液体をターゲットにした。ちょうど、研究室ではイオン液体の極性の議論が盛んになされており、Kamlet-Taft Parameters を多くの学生が評価していた。一川君の指導の下、嘉山遥子さんがそれらと屈折率の相関解明に挑戦し、 $\pi^*$  値と呼ばれるパラメーターと屈折率の間に相関があることを明らかにし(図9)、それをもとに屈折率が 1.6 を超えるイオン液体を提案・合成した<sup>48</sup>。

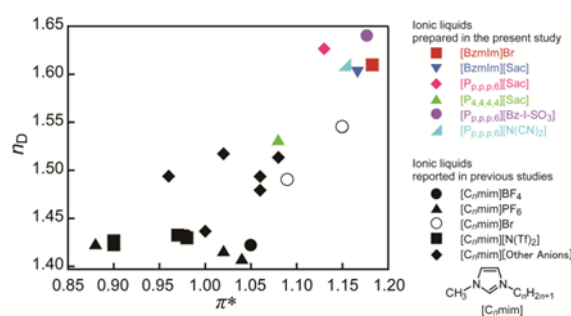


図9 イオン液体の  $\pi^*$  値と屈折率の相関  
略称の説明は省略

## 14-4. 生体由来イオン液体

イオン液体は様々な用途に使われ、バイオ分野にも進出してきた。それに合わせてイオン液体の毒性に関心が集まるようになってきた。そもそも塩なので、体内に入れば浸透圧が変わるので、生物にとっては毒である。食塩も大量に摂取すれば死に至る。体内に少量添加して機能化を目指す目的の研究が増えてきたので、我々も低毒性のイオン液体には興味があった。しかし、毒性検査などは専門的な知識と装置が必要なので、発想を変えることにした。つまり、体内に存在する成分を組み合わせるイオン液体が作れないか？という課題を設定した。深谷幸信君(東京農工大学)を中心として、構成イオンの候補を探索した。体内には数多くのカルボン酸が存在する。一方、イオン液体形成に有利と思われる構造を有するカチオンの多くは毒性が高く、殺菌剤などに使われている位であったため、コリンに注目した。当時、研究室では藤田さんがコリニウム・リン酸二水素塩と少量の水を混合させて得られる水和イオン液体の研究(後述)を進めていたので、コリンはなじみ深い材料であった。コリニウムクロライドは安価で簡単に入手できるので、これをアニオン交換して、一連のカルボン酸塩とした。精製後、物性を調べると室温で液体の塩が見つかった。カルボン酸塩は一般に水素結合受容性が強い(前述の Kamlet-Taft Parameters 中の  $\beta$  値が大きい)ので、ここで得られたいくつかの塩も高極性であ

# Looking back

った<sup>49</sup>。具体的な毒性は評価しなかったが、生体由来イオン液体の考え方は広く受け入れられた。

## 14-5. アゾリウム・アゾレート型イオン液体

C, H, N の元素だけでできたイオン液体を作った。荻原 航君(日産自動車)は吉沢君と協力して、アゾールイオンだけで構成されたイオン液体を作成した<sup>50</sup>。アルキルイミダゾリウムトリアゾレート(あるいはテトラゾレート)は興味深いイオン液体となったが、爆発性のため、それ以降研究は進めなかった。その後、米国の Rogers らが燃料として類似のイオン液体を報告したこともあり、アゾリウム・アゾレートはいくつか研究例が出てきた。が、研究室を爆破したくなかったので、この研究は取りやめた。

## 14-6. ホウ素を使った機能材料

京都大学の中條研で博士学位を取得した松見紀佳君(北陸先端科学技術大学院大学教授)が我々の研究室に助教として 2000 年から加わった。彼はホウ素化学のプロで、イオン伝導とホウ素のクロスキーワードで面白い研究を進めた。ホウ素の空のp軌道を使ってアニオンをトラップし、カチオン伝導体やカチオン伝導性高分子を設計したり、新しいイオン液体の設計に携わったりした<sup>51-54</sup>。彼はなかなかのいたずら好きで、被害?にあった学生は多かったが、研究成果のみならず、研究室の雰囲気作りにも大いに貢献してくれた。

## 14-7. HPILC

記載が前後してしまうが、次項で述べるセルロースを溶かすイオン液体の研究から派生したものに High Performance Ionic Liquid Chromatography の研究がある。イオン液体を溶媒として HPLC 分析をしてみよう、と研究室内の議論で発案した。当然、高粘度であるイオン液体を溶媒として使用することは、HPLC を使っている研究者から見ると、ありえない提案である。しかし、我々としてはイオン液体に溶解した高分子の状態分析を「溶けたまま」行いたいという強い欲求があった。耐圧ポンプを使い、必要ならばカラムを加熱してでもいいからイオン液体溶液の分析をしようと思った。黒田浩介君(金沢大学准教授)と深谷君が苦勞してシステムを作り上げた。平均分子量が既知のプルランを溶解したイオン液体を流し、屈折率変化で分析してみると、分子量に対応した流出時間のシフトが観測できた。このときは嬉しかった。早速投稿し、High Performance “Ionic Liquid” Chromatography というタイトルの論文が印刷になった<sup>55</sup>。黒田君は、これをベースにいくつかの展開を図り、学位を取得した。

このほかにもたくさんの研究が思い出されるが、紙面の都合(実は執筆時間の都合)により、省略する。



# Looking back

## 15. 木を溶かすイオン液体

2000年頃からゴムとイオン液体のコンポジットを作り、フレキシブルイオン伝導フィルムを作ることを始めた。更に対象は多糖類や DNA にまで拡がり、様々な高分子とイオン液体の相互作用研究や、コンポジット作成を多くの学生が挑戦した。特に多糖類については様々なものに挑戦した。コンポジットを作るためには、溶解させる必要がある。そこで、種々の多糖類の溶解度を様々なイオン液体中でチェックした。2005年の日本化学会の春季年会で、でんぷんにイオン液体構造を導入して、イオン伝導体にする研究を西村直美さんが発表している。学会等で「イオン液体を使えばセルロースを溶かすことはそう難しくない。ちょっと加熱すれば溶かせる。」と発表していたら、2007年6月1日に森林総研の山田竜彦博士が農水省の偉い人と一緒に研究室に来られ、「木材を溶かすことができるって本当ですか？」と膝を乗り出して聞いてきた。セルロースを溶かすことは実験結果が出ていたが、「将来、木を溶かすこともできるだろう。」という発言の「将来」と「だろう」を除いて理解されていたようで、少々説明をしたが、説明しているうちに、木材の構成要素の一つのリグニン(3次元ネットワークを構築している)の扱い次第では木を溶かすというのも不可能ではなさそうだ、と思うようになった。この研究は NEDO に申請したものは通らなかったが、日産財団から支援して貰えることになった。深谷君が中心となって研究を進め、2008年にはセルロースを溶かすイオン液体に必要なアニオンの要件に関する論文<sup>56</sup>が印刷になった。これは結構注目され、800件ほどの論文に引用されている。2007年の訪問が契機となり、森林総研の山田竜彦博士との付き合いが始まり、農水省のプロジェクトや内閣府の SIP プロジェクトにも参加できた。その後もセルロースを溶かすイオン液体の研究は進み、多くの論文が生まれた<sup>57</sup>。

セルロースを溶かすイオン液体を作成するためにはアニオンの選択が重要であることは上述の論文でも明らかなように、研究室では常識になっていた。クロライド塩は一般に水素結合受容性が大きいことが分かっていたが、イオン半径が小さいので静電的な相互作用が強いため、結果的にクロライド塩の融点は高いことが欠点であった。世界的にはクロライド塩を加熱して溶解させてからセルロースの溶媒として使っていた。水雲智信君(広島大学)が松見君と協力し、イミダゾリウム環にアルキル基を導入して世界で初めて空気中で安定な液状クロライド塩を作製した。我々がもたもたしている間に、これを用いてセルロースを溶かしたという論文が出た。

セルロースの非加熱溶解にこだわっていた我々は、新しいアニオンについて常に議論していた。ある日、研究発表会で Cl<sup>-</sup>の代わりに OH<sup>-</sup>を使ってみたらどうだ？と阿部 充君(産業技術総合研究所)に言った。「ただのアルカリじゃないですか！」と言われたが、とにかく、イオン液体のアニオンを OH<sup>-</sup>にしてみろ、とやんわりと指示。色々調べてみると、北興化学工業(株)がテトラブチルフォスフォニウム水酸化物水溶液を作っていることを知った。40%の水を含む溶液を何とか入手し、セルロース粉末を添加してみると、加熱もしないのにスイスイと溶けてゆく。どんどん量を増やしてみたら、終濃度が 20%になるようにセルロースを加えても 5 分程度で完全に溶解した。加熱しないでこんなに溶けるなんて、と驚いた。早速、データをそろえ、周辺データ

# Looking back

も取り揃えて論文<sup>58</sup>とした。この発見の後、テトラブチルフォスフォニウム水酸化物水溶液誘導体も含めた一連の研究が進んだ。当然、これはイオン液体ではない。学会でもその点を指摘されることがあったが、“I don't care.”で済ませた。セルロースが簡単に溶ければいいじゃないか！

## 16. 水和イオン液体

研究室で博士学位を取得し、オーストラリア、Monash 大学の MacFarlane 教授のところで研究を推進していた藤田さんが我々の研究室に学振 RPD で戻ってきた。オーストラリアでコリニウムリン酸二水素塩に少量の水を加えたものがタンパク質をよく溶かすことを見つけ、その研究をさらに展開した。

イオン液体に少量の水が混入していると、粘度をはじめとして諸物性が大きく変わることは良く知られていた。そのため、イオン液体の本当の物性を測定するためには混入している水の含量を徹底的に低減させることが必要であった。我々はそれを逆に取り、水をちょっと足してイオン液体の物性を制御しようとしていた。藤田さんが中心となり、少量の水を足したイオン液体を「水和イオン液体」と呼んで、精力的に研究を進めた。この水和イオン液体中ではすべての水分子はイオンと直接相互作用しており、自由水は無い。後に、この水和イオン液体が細胞膜の表面と類似の環境であることを主張し、生命の起源に関係しているのでは、と第4回イオン液体国際会議で発表<sup>59</sup>した時は会場が満員になった。水和イオン液体中ではいくつかのタンパク質が機能を保持できる。これを使えばバイオ燃料電池ができる可能性があることを示すために、セロビオースを酸化させ、電子を取り出すことに成功した(図 10)<sup>60</sup>。その後も水和イオン液体の研究は推進され、タンパク質の再構成ができることを藤田さんが見つけ、液体シャペロンと名付けた<sup>61</sup>。大腸菌でタンパク質を産生させるときに大部分はアグリゲートとして得られるが、それらを水和イオン液体に溶かすだけで再構成できるようになりそうだ。他にも様々な展開が期待できる。

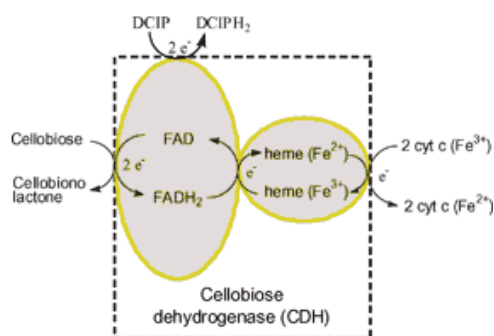


図 10 セロビオースの酸化反応(模式)

## 17. LCST 型相転移

前述のアミノ酸イオン液体を福元君が研究中に、アミノ酸をより疎水性にするためにアミノ基を修飾し、トリフロロメタンスルホニル化アミノ酸を作った。これをテトラブチルフォスフォニウムカチオン

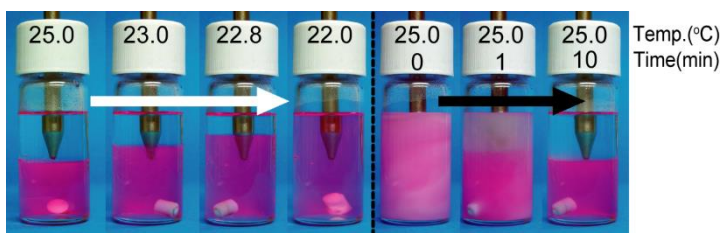


図 11 水と混合後 LCST 型の相転移を示すイオン液体の例

# Looking back

と組み合わせで疎水性イオン液体を作成した。このイオン液体に水を加えると、温度に応じて水との親和性が大きく変わることを福元君が見つけた(図 11)<sup>62</sup>。色素で着色してあるイオン液体に水を加えると、25°Cでは相分離しているが、これを徐々に冷却して 22°Cにすると、完全に相溶する。25°Cに戻せば再度相分離する。このように 2 つの液体の親和性(溶解性)が加熱すると低下し、冷却すると向上するような現象を下限臨界溶解温度(LCST)型相転移と言う。水とイオン液体の組み合わせでは我々が初めてが見つけたが、わずか 3°Cの変化でここまで大きな相転移を示す系は珍しい。この研究を引き継いだ河野雄樹君(産業技術総合研究所)が LCST 転移前後で水溶性タンパク質の溶解性が変わることを見つけた<sup>63</sup>。図 12 に示すように、25°Cにおいてイオン液体の上にシクロムcが溶けた水溶液を静かに加え(a)、温度を 20°Cに冷却すると、系は均一溶液になる(b)。

これを再び 25°Cにするとシクロムcが全てイオン液体相に移ってしまった(c)。この結果を河野君が持ってきたときには信じられなかった。目の前で実験を再度行ってもらい、認めざるを得なくなった。どうしてこうなるのか?という問いに答えが出たのはしばらくたってから

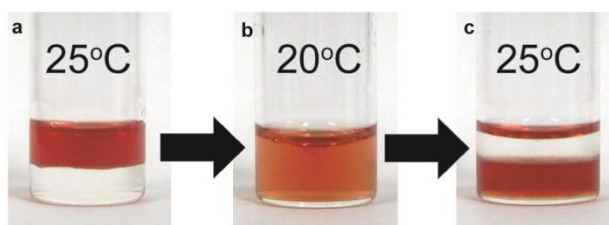


図 12 シクロムcの溶存状態に及ぼす相転移の効果

だった。タンパク質の溶解性に及ぼす塩濃度の効果は、塩析や塩溶として知られているが、相転移後の水相のイオン液体濃度がシクロムcがちょうど塩析する値であった。それに対し、イオン液体相は水を含み、塩溶の条件になっていたことが分かった。

水とLCST型の相転移を示すイオン液体を自在に設計できないだろうかという問いに河野君が膨大な実験を行って答えた。彼はたくさんのイオンを選択し、その疎水性に従って、カチオンとアニオンを並べ、二次元的なマップを作り、水と混合後にLCST型の相転移を示すイオン液体をプロットしていった(図 13)。その結果、カチオンとアニオンの疎水性(親水性)の和がある範囲になった時にこのような現象が生じることが明らかになった<sup>64</sup>。

一旦、プロトコルが得られれば、水と混合後にLCST型の相転移を示すイオン液体の設計は容易になる<sup>65</sup>。高分子化イオン液体でも転移温度前後で水との親和性が大きく変わるので、いろいろな展開が可能となった<sup>66</sup>。

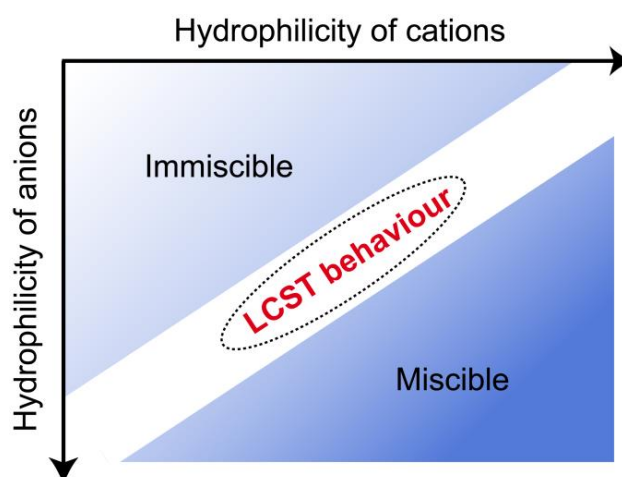


図 13 水と混合後 LCST 型の相転移を示すイオン液体は適度な疎水性を有している

# Looking back

この研究を引継ぎ、高分子ゲル系にLCST型の転移挙動を組み込んだのが出口由紀さん(DIC株式会社)だ。彼女は河野君の指導のもと、LCST型の転移挙動を示す高分子化イオン液体の設計、相転移温度の制御、などの研究を経て、LCST型転移挙動を示す高分子ゲルを設計した。このゲルは温度に応じて水との親和性が変化するので、可逆的に水を吸脱着する



図 14 温度変化に応じて水を吸脱着するイオン液体

温度応答性ゲルとなる<sup>67</sup>。さらにゲルの安定性を高め、ケミカルポンプ(図14)としての可能性を論文にした<sup>68</sup>。これを使って海水から水だけを取り出せるのか? 皆さんで考えてみて下さい。

このゲルの特性を利用すれば、親水性と疎水性の環境を必要とする2段の触媒反応を進行させることもできる<sup>69</sup>。

## 18. 終わりに

このように項目別にイオン液体関連の研究を並べてみると、実はそれぞれの相関が見えてこない。それぞれの研究は決して独立しているわけではなく、発展的に生まれたものもあるし、必要となって新しいテーマに育ったものもある。記載が時系列に沿っていない部分があるが、ご容赦願いたい。

今回は紙面が限られているので、詳細は述べないが、ここに記した研究が、個性的なものであると思って頂けたら嬉しい限りである。しかし、個性的な研究を進めることは実に難しいものである。最後に、東京農工大学で30年以上の教育・研究生活を共にしてくれたスタッフ、学生諸君に心から感謝する。

## 19. 引用文献

1. H. Ohno, Y. Maeda and E. Tsuchida, *Biochim. Biophys. Acta*, **642**, 27 (1981)
2. K. Honda, Y. Maeda, S. Sasakawa, H. Ohno and E. Tsuchida, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **100**, 442 (1981)
3. H. Ohno, N. Shimidzu, E. Tsuchida, S. Sasakawa, and K. Honda, *Biochim. Biophys. Acta.*, **649**, 221 (1981)
4. H. Ohno, H. Takinishi and E. Tsuchida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **2**, 511 (1981)
5. H. Ohno, M. Shibayama and E. Tsuchida, *Makromol. Chem.*, **184**, 1017 (1983)
6. E. Tsuchida, H. Ohno and K. Tsunemi, *Electrochim. Acta*, **28**, 591 (1983)
7. N. Kobayashi, R. Hirohashi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Solid State Ionics*, **40/41**, 491 (1990)



# Looking back

8. H. Ohno, S. Takeoka and E. Tsuchida, *Polym. Bull.*, **14**, 487 (1985)
9. H. Ohno, Y. Ogata and E. Tsuchida, *Macromolecules*, **20**, 929 (1987)
10. H. Ohno, Y. Inoue, and P. Wang, *Solid State Ionics*, **62**, 257 (1993)
11. 大野弘幸、伊藤香織、松本晃治、*日本化学会誌*, 301 (1993)
12. H. Ohno and K. Ito, *Polymer*, **34**, 4171 (1993)
13. 大野弘幸、山口夏江、*化学*, **47**, 360 (1992)
14. F. Kurusu, N.Y. Kawahara, and H. Ohno, *Solid State Ionics*, **86-88**, 337 (1996)
15. H. Ohno and N. Yamaguchi, *Bioconjugate Chem.*, **5**, 379 (1994)
16. K. Tamura, N. Nakamura, and H. Ohno, *Biotech. Bioeng.*, **109**, 729 (2012).
17. H. Ohno, K. Fukuda, and F. Kurusu, *Chem. Lett.*, 76 (2000)
18. 大野弘幸、藤田恭子、*日本接着学会誌*, **38**, 306 (2002)
19. 高橋浩三、*電気化学および工業物理化学*, **72**, 123 (2004)
20. 大野弘幸、王 璞、*日本化学会誌*, 1588 (1991)
21. H. Ohno and K. Ito, *Polymer*, **36**, 891 (1995)
22. H. Ohno, Y. Nakai, and K. Ito, *Chem. Lett.*, 15 (1998)
23. K. Ito, N. Nishina, Y. Tominaga, and H. Ohno, *Solid State Ionics*, **86-88**, 325 (1996)
24. Y. Tominaga and H. Ohno, *Solid State Ionics*, **124**, 323 (1999)
25. J.S.Wilkes, M.J. Zawarotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992)
26. H. Ohno and K. Ito, *Chem. Lett.*, 751 (1998)
27. M. Yoshizawa and H. Ohno, *Chem. Lett.*, 889 (1999)
28. N. Nishimura and H. Ohno, *Polymer*, **55**, 3289 (2014)
29. M. Yoshizawa, M. Hirao, K. I-Akita, and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1057 (2001)
30. H. Ohno, M. Yoshizawa-Fujita, and Y. Kohno, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, **20**, 10978 (2018)
31. M. Yoshizawa-Fujita, T. Tamura, Y. Takeoka, and M. Rikukawa, *Chem. Commun.* **47**, 2345 (2011)
32. T. Ohtake, K. Ito, N. Nishina, H. Kihara, H. Ohno, and T. Kato, *Polymer J.*, **31**, 1155 (1999)
33. 一川尚広、大野弘幸、*高分子*, **65**, 68 (2016)
34. T. Ichikawa, T. Kato, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **55**, 8205 (2019)
35. K. Fukumoto, M. Yoshizawa and H. Ohno, *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, 2398 (2005)
36. K. Fukumoto, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Lett.*, **35**, 1252 (2006)
37. J. Kagimoto, K. Noguchi, K. Murata, K. Fukumoto, N. Nakamura, and H. Ohno, *Chem Lett.*, **37**, 1026 (2008)
38. J. Kagimoto, S. Taguchi, K. Fukumoto, and H. Ohno, *J. Molecular Liq.*, **153**, 133 (2010)
39. H. Ohno and K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1122 (2007)
40. M. Hirao, H. Sugimoto, and H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4168 (2000)
41. K. Muneyasu, N.Y. Kawahara, and H. Ohno, *Solid State Ionics*, **113-115**, 167 (1998)

# Looking back

42. T. Kakibe and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 377 (2008)
43. T. Kakibe and H. Ohno, *J. Materials Chem.*, **19**, 4960 (2009)
44. H. Ohno and N. Takizawa, *Chem. Lett.*, 642 (2000)
45. H. Ohno and N. Nishimura, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E168 (2001)
46. N. Nishimura, Y. Nomura, N. Nakamura, and H. Ohno, *Biomaterials*, **26**, 5558 (2005)
47. 大野弘幸、*化学と教育*, **52**, 174 (2004)
48. Y. Kayama, T. Ichikawa, and H. Ohno, *Chem. Comm.*, **50**, 14790 (2014)
49. Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa, and H. Ohno, *Green Chem.*, **9**, 1155 (2007)
50. W. Ogihara, M. Yoshizawa, and H. Ohno, *Chem. Lett.*, **33**, 1022 (2004)
51. N. Matsumi, K. Sugai, and H. Ohno, *Macromolecules*, **35**, 5731 (2002)
52. N. Matsumi, K. Sugai, and H. Ohno, *Macromolecules*, **36**, 2321 (2003)
53. N. Matsumi, M. Miyake, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 2852 (2004)
54. N. Matsumi, A. Mori, K. Sakamoto and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 4557 (2005)
55. Y. Fukaya, A. Tsukamoto, K. Kuroda, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **47**, 1994 (2011).
56. Y. Fukaya, K. Hayashi, M. Wada, and H. Ohno, *Green Chem.*, **10**, 44 (2008)
57. H. Ohno and Y. Fukaya, *Chem. Lett.*, **38**, 2 (2009)
58. M. Abe, Y. Fukaya, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **48**, 1808 (2012)
59. “Did ionic liquids support origin of life?” (#53) H. Ohno and K. Fujita, 4<sup>th</sup> Congress on Ionic Liquids (COIL-4) 2011 年 6 月 16 日, Washington DC, USA
60. K. Fujita, N. Nakamura, K. Igarashi, M. Samejima and H. Ohno, *Green Chem.*, **11**, 351 (2009)
61. K. Fujita, M. Kajiyama, Y. Liu, N. Nakamura, and H. Ohno, *Chem. Comm.*, **52**, 13491 (2016)
62. K. Fukumoto and H. Ohno, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 1852 (2007)
63. Kohno, S. Saita, K. Murata, N. Nakamura, and H. Ohno, *Polym. Chem.*, **2**, 862 (2011)
64. Y. Kohno and H. Ohno, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **14**, 5063 (2012)
65. Y. Kohno, H. Arai, S. Saita and H. Ohno, *Australian J. Chem.*, **64**, 1560 (2011)
66. Y. Kohno and H. Ohno, *Chem. Commun.*, **48**, 7119 (2012)
67. Y. Deguchi, Y. Kohno, and H. Ohno, *Australian J. Chem.*, **67**, 1666 (2014)
68. Y. Deguchi, Y. Kohno, and H. Ohno, *Chem. Comm.*, **51**, 9287 (2015)
69. A. Okafuji, Y. Kohno, N. Nakamura, and H. Ohno, *Polymer*, **134**, 20 (2018)

## 5 ツールプレイヤー:ピロリジニウム塩の魅力

上智大学理工学部物質生命理工学科  
藤田正博

### 1. はじめに

ピロリジニウム塩が好きだ。とても。現在、研究室のほとんどの研究テーマでピロリジニウム塩を使用している。ピロリジニウム塩の魅力について語る前に、表題の5ツールプレイヤーについて簡単に触れておく。野球好きの方に解説は不要であるが、これは走攻守のすべてに優れた選手を表現する野球用語である。メジャーリーグでも大活躍したイチローを思い浮かべてもらうのが手取り早いだろうか。日本のプロ野球でいえば、西武ライオンズで大活躍した秋山幸二あたりが、パッと思いつく(年齢がばれる)。このまま野球談義を続けたいが、ここは我慢。5ツールプレイヤーとは、つまり、ミート力、長打力、走塁・盗塁、守備力、送球能力の5つを高いレベルで満たしている選手のことである。それが、なぜピロリジニウム塩にあてはまるのか。思いつきで書いているため、ここからは苦しい弁明が続く。ピロリジニウムカチオンは、多くのアニオン種とイオン液体を形成する(ミート力)。原料であるピロリジンとはとてもなく臭い(長打力)。柔粘性結晶など、イオン液体以外の研究テーマでも頻繁に使用されている(走塁・盗塁)。熱的、電気化学的安定性に優れる。さらに、他のオニウムカチオンに比較してアルカリ耐性が高い(守備力)。いくつかのピロリジニウム塩は、色々な研究者にくり返し使われて、どんどん派生している(送球能力)。こうして5ツールを眺めてみると、ピロリジニウム塩である必然性が、むしろ、ぼやけたような気がする。例えば、ホスホニウム塩(原料のアルキルホスフィン)はピロリジンに負けず劣らず臭い)も当てはまるだろうし、もっと言えば、単にイオン液体の特徴をまとめただけのような気もする。自問自答。さて、本稿では本研究室の研究トピックス(図1)を中心にピロリジニウム塩の魅力を紹介させていただく。

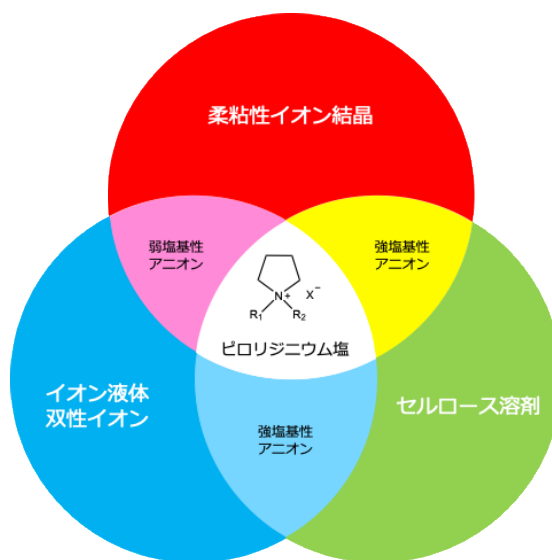


図1. ピロリジニウム塩に関する本研究室の研究トピックス

### 2. イオン液体・双性イオン

電気化学の分野で広く使われているイオン液体の一つがピロリジニウム塩である<sup>1,2</sup>。ピロリジニウム系イオン液体の例を図2に示す。ピロリジニウム塩の守備力の高さは、電解質材料として魅力的である。さらに、ピロリジニウム塩を電解液に用いた蓄電デバイスの充放電が可能であることもすでに報告されている。例えば、電解液に[C<sub>3</sub>mpyr][FSA]を用いたLi/LiCoO<sub>2</sub>セル<sup>3</sup>や graphite/Li

# Topics

セル<sup>4,5</sup>の充放電が実証されている。電解質材料としてのピロリジニウム塩の潜在能力の高さを疑う余地はない。しかし、ピロリジニウム塩の粘度はイミダゾリウム塩よりも高く、それゆえイオン伝導度は低くなる傾向がある。ピロリジニウムカチオンは脂環式であり、電荷が局在化していることが一因と考えられる。ピロリジニウムカチオンの長所を残したまま、粘性およびイオン伝導性を改善する方法論として、側鎖へのエーテル結合の導入に着目した<sup>6</sup>。イオン液体の諸特性に及ぼすエーテル結合の効果は、Matsumoto らによって詳細に検討されている。側鎖へのエーテル結合の導入は、ピロリジニウム塩だけでなく<sup>6</sup>、アンモニウム塩の融点および粘性の低下やイオン伝導度の向上に効果的であることも報告されている<sup>7,8</sup>。ただし、側鎖にエーテル結合を導入さえすれば、上記の効果は必ず得られるというわけでもない。側鎖にメキシエチル基

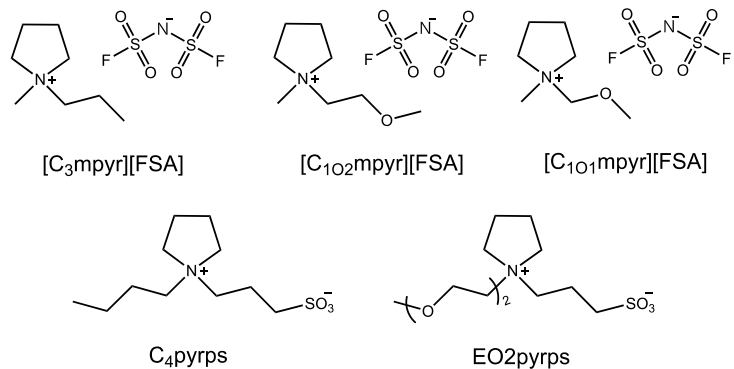


図 2. ピロリジニウム系イオン液体および双性イオンの例

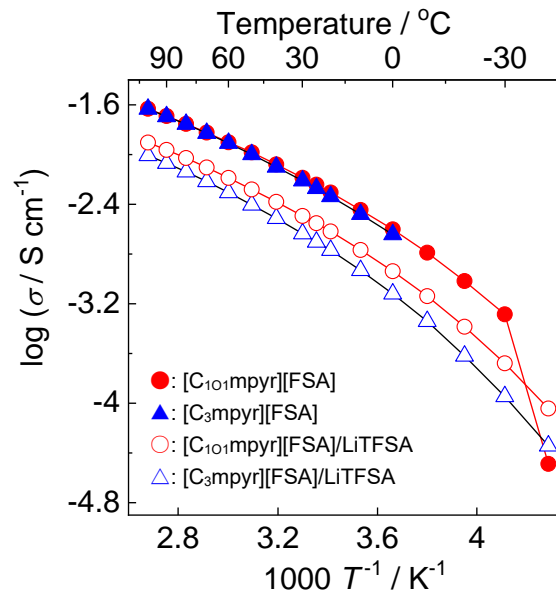


図 3. ピロリジニウム系イオン液体のイオン伝導度のアレニウスプロット

を導入した[C<sub>102</sub>mpyr][FSA] は、[C<sub>3</sub>mpyr][FSA]よりも高い融点と低いイオン伝導度を示した<sup>9,10</sup>。側鎖長の伸長による移動度の低下が一因と考えられる。そこで、側鎖にメキシメチル基を導入した[C<sub>101</sub>mpyr][FSA] を合成し、諸特性を評価した<sup>11</sup>。[C<sub>3</sub>mpyr][FSA]と[C<sub>101</sub>mpyr][FSA]の融点は、それぞれ-9<sup>12</sup>と-32℃であり、メキシメチル基の導入により融点が約 20℃低下した。図 3 に [C<sub>3</sub>mpyr][FSA]、[C<sub>101</sub>mpyr][FSA]およびそれら LiTFSA (0.32 mol kg<sup>-1</sup>) 複合体のイオン伝導度のアレニウスプロットを示す<sup>11</sup>。両イオン液体のイオン伝導度は、0～100℃の温度範囲において同等であった。一方、0℃より低い温度範囲において、[C<sub>101</sub>mpyr][FSA]の方が高い値を示した。メキシメチル基の導入により融点が低下したためである。目論見通り、[C<sub>101</sub>mpyr][FSA] は [C<sub>3</sub>mpyr][FSA]よりも低い融点と高いイオン伝導度を示した。[C<sub>101</sub>mpyr][FSA]/LiTFSA のイオン伝導度は、測定温度範囲内において[C<sub>3</sub>mpyr][FSA]/LiTFSA よりも高かった。一般的に、Li 塩の



# Topics

添加により系の粘性が増加し、イオン伝導度は低下する。メキシメチル基を導入したことで、Li 塩複合体のイオン伝導度低下を抑制することもできた。電解質材料として望ましい性質である。

イオン液体の化学構造はそのままに、電解液としての性質を向上させる方法論として、添加剤に着目した。有機電解液において、添加剤の活用は常套手段の一つであるものの、イオン液体電解質において市民権を得ているとは言い難い。添加剤の種類や添加量によっては、イオン液体の特徴を損なう恐れがあることが一因ではないかと推察される。これまで、双性イオンを添加剤として検討してきた。双性イオンは、カチオンとアニオンを共有結合で結ん

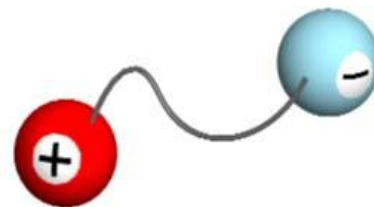


図 4. 双性イオンの模式図

だ分子内塩である(図 4)<sup>13, 14</sup>。イオン交換が起こらないことを除いて、イオン液体と似た性質をもつ化合物群である(と思っていた)。双性イオンを添加剤として活用できれば、イオン液体の特徴を損なうことなく、電解液としての性質を向上させられるものと期待される。ただし、これは優等生的な発言で、実際は添加剤としてしか活路を見出せなかったというのが本音である。まず、双性イオンの多くは、融点が 100°C 以上である<sup>15</sup>。双性イオンの低融点化に関しても、エーテル結合の導入が効果的であった。(余談ではあるが、筆者が B4 で大野研に配属された当時、研究室では PEO/塩ハイブリッド<sup>16</sup>を用いた電解質材料の開発が全盛の時代であった。ポリエーテルの末端にアニオンまたはカチオンを共有結合で固定し、Li 塩に限らず何塩であっても室温で液状化するという化合物である。したがって、エーテル結合を活用すれば、液体の双性イオンが得られるということは、我々にとって自明の理であったわけである。)側鎖へのエーテル結合の導入により室温での双性イオンの液体化には成功し、この点は解決できたものの<sup>17, 18</sup>、液体化双性イオン自身の低粘性化は断念せざるを得なかった。そこで、オリゴエーテルやイオン液体を添加することにした。双性イオンの最適な濃度を検討した結果、オリゴエーテルやイオン液体に少量の双性イオンを添加するという現在のスタイルに辿り着いたわけである。オリゴエーテル系電解液に双性イオンを添加したところ、酸化電位は 5.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以上となり、オリゴエーテルの耐酸化性が向上した。電位窓拡張効果の詳細なメカニズムは未解明であるが、双性イオンが電極近傍においてオリゴエーテルの酸化分解を抑制したものと推察される。守備力の優れた電解質材料は、実デバイスの高性能化に貢献できる。実際、電解液にオリゴエーテルを用いた Li/LiCoO<sub>2</sub> セルの充放電試験を行った結果、双性イオンを添加した系は、高電位において、未添加系よりも高い放電容量とクーロン効率を維持した<sup>19, 20</sup>。蓄電池の高容量化につながる知見である。充放電容量維持効果は、電解液にイオン液体を用いた Li/LiCoO<sub>2</sub> セルの充放電試験においても観測された。守備力の高い組み合わせが良いであろうと考え(野球においても、守備が安定している選手ほど監督も使いやすい。筆者は何者?)、ピロリジニウム系イオン液体にピロリジニウム系双性イオン(図 2)を添加した<sup>21, 22</sup>。しかし、ここで紹介した電位窓拡張効果や充放電容量維持効果は、イミダゾリウム系双性イオンでも観測されたため、オニウムカチオンには依存しないこと、双性イオンの構造そのもの

# Topics

が重要であることがわかった。かくして、双性イオンは添加剤としての立ち位置を確立するにいたった。

### 3. 柔粘性イオン結晶

固液中間相といえば、液晶を思い浮かべる方が大半であろう。実は、固液中間相にはもう一つある。それが柔粘性結晶である。液晶は表示素子として不可欠な材料であり、テレビをはじめとしたデバイスへの実装も進んでいる。スマホ、テレビ、街頭ディスプレイなど、もはや液晶無しでの生活など考えられない状況である。一方、社会一般での柔粘性結晶の認知度はといえば、液晶と比較して3周遅れぐらいの気分である(幸い、イオン液体研究会での柔粘性結晶の認知度は液晶と遜色ない、と思っている)。そのような柔粘性結晶にも社会実装のチャンスが巡ってきている。Li イオン二次電池の電解質としての可能性が見出されたためである。1999年、[C<sub>2</sub>mpyr][TFSA]が柔粘性結晶相を示し、Li イオン伝導体として機能することが、MacFarlane らによって報告された<sup>23</sup>。この報告を契機として、柔粘性イオン結晶は新奇固体電解質として注目され始めた。(余談第二弾。1986年には、アンモニウム塩からなる柔粘性イオン結晶がLi イオン伝導体として機能することがAngell らによって報告されている<sup>24</sup>。時代を先取りし過ぎたのかもしれない。筆者も、かくありたい。)その後、様々な構造の柔粘性イオン結晶が報告されている<sup>25, 26</sup>。後発組として、何か

面白い柔粘性イオン結晶を提案できないかと思案していたある日、ピロリジニウムカチオンと FSA アニオンの組み合わせが、ふと頭をよぎった。ピロリジニウムカチオン、特に [C<sub>2</sub>mpyr] カチオンは種々のアニオンと柔粘性結晶を形成すること、FSA アニオンは電解質材料として優れていることが知られていたため、これらを組み合わせたらどうなるかという単純な発想である。単純であるがゆえに、すでに先行例があるだろうと思い調べたところ、見つからない。誰かしら試していても良さそう

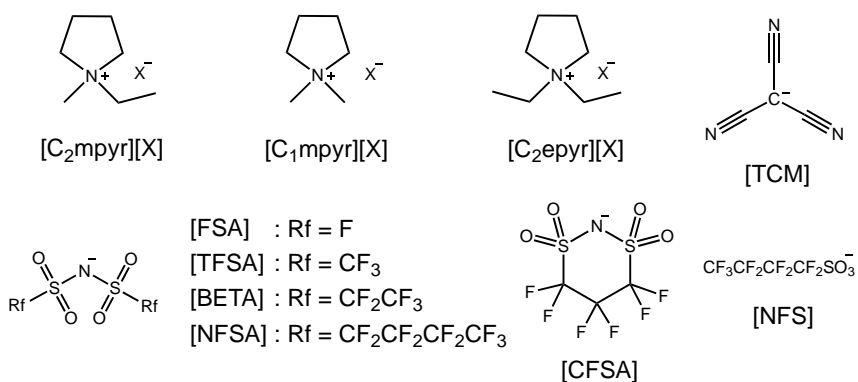


図 5. ピロリジニウム系柔粘性イオン結晶の例

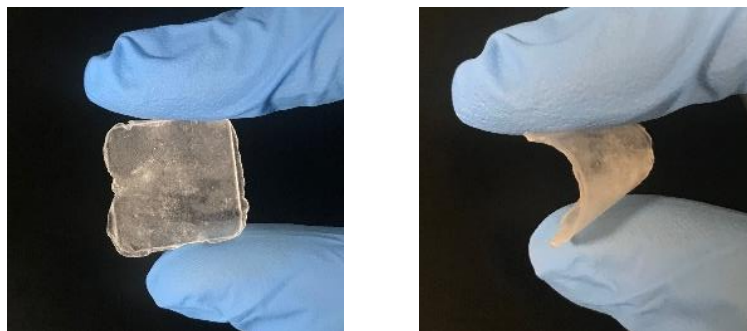


図 6. [C<sub>2</sub>mpyr][FSA]の外観

# Topics

だとノンビリしていた気持ちが、誰かしら試している最中ではと焦り始め、早速[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]を合成した(図 5)<sup>27</sup>。[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]は室温でネチネチの柔らかい白色固体として得られた(図 6)。扱いにくいこと、この上ない。さて、[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]の固相間転移温度は-70 と -22°Cであり、融点は 205°Cであった。融解エントロピー変化は 11 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>であり、柔粘性結晶の指標となる Timmermans の経験則(< 20 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>)を満たしている<sup>28</sup>。[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]は-22 から 205°Cという電解質材料としては理想的な温度範囲において、柔粘性結晶相を示すことがわかった。化学構造が類似している

[C<sub>2</sub>mpyr][TFSA]の融点は 109°Cである。予想に反して、[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]の融点は約 100°C上昇した。さらに、25°Cにおける[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]のイオン伝導度は  $1.23 \times 10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup>であり、[C<sub>2</sub>mpyr][TFSA]( $1.45 \times 10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup>)よりも 100 倍高い値であった。[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]に Li 塩を添加すると、室温で  $10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>を超えるイオン伝導度を示すこともわかり、[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]を用いた全固体型 Li イオン電池の開発も進めている<sup>29, 30</sup>。純粋な興味で取り組み始めたが、思わぬ成果を得ることができた。しかし、[C<sub>2</sub>mpyr][FSA]の柔粘性結晶相の温度範囲が広く、高イオン伝導性を示す理由については皆目見当がつかなかった。そこで、理解を深めるため系統的に構造を変化させることにした<sup>31-33</sup>。ピロリジニウム系柔粘性イオン結晶の構造を図 5 に示す。今回合成したピロリジニウム塩のカチオンとアニオンのイオン半径比( $\rho$ )は 0.73 より大きく、CsCl 型構造に帰属される。 $\rho$ が物性の指標になるのではと考え、イオン伝導度との相関を調べた。図 7 に 25°Cにおけるイオン伝導度と $\rho$ の関係を示す<sup>33</sup>。[C<sub>2</sub>epyr][NFSa]を除き、 $\rho$ の低下に伴いイオン伝導度が向上するという相関が得られた。徐々にではあるが理解は深まっており、構造と物性の相関について鋭意追跡中である。

#### 4. セルロース溶剤

ある種のイオン液体は難溶性天然高分子であるセルロースを溶解すること、セルロースの溶解(水素結合の切断)にはアニオンのルイス塩基性(電子供与性)が重要であることが知られている<sup>34, 35</sup>。例えば、セルロース溶解能を有するイオン液体として、[C<sub>4</sub>mim]Cl<sup>36</sup>、[C<sub>2</sub>mim][OAc]<sup>37</sup>、[C<sub>2</sub>mim][(MeO)(H)PO<sub>2</sub>]<sup>38</sup>などが報告されている(図 8)。これらイオン液体は、従来のセルロース溶剤に比べれば、温和な条件でセルロースを溶解できる。しかし、貧溶媒である水の存在下では、イオン液体といえどもセルロース溶解能が極端に低下する<sup>36, 39</sup>。水分を含むバイオマスの加工を考慮すれば、水存在下でセルロースを溶解できる溶剤も必要である。アニオンの塩基性を向上させれば、目的のセルロース溶剤が得られるであろうことは想像できる。問題は、オニウムカチオン

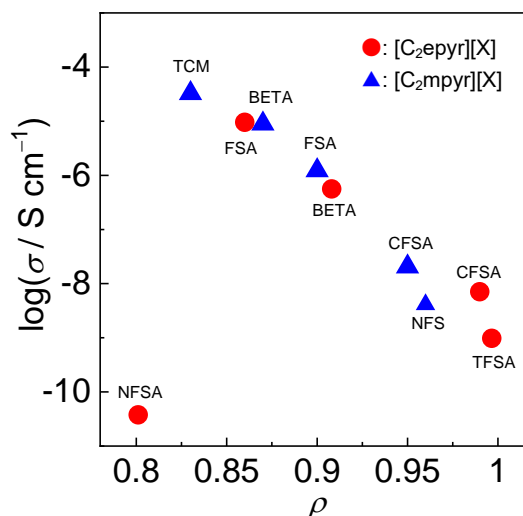


図 7. 25°Cにおけるイオン伝導度とイオン半径比の関係

# Topics

の耐塩基性が低いことである。アニオンのルイス塩基性向上は、オニウム塩の分解(Hofmann 分解)を促進する。実際、セルロース溶解能を有するイオン液体の熱分解温度は、電解質材料として使われているイオン液体と比べて、はるかに低い。耐塩基性に優れた構造として、ホスホニウム塩が Ohno らによって報告された<sup>40</sup>。TBPOH 水溶液は強塩基性であるが、常温で保存しても TBP カチオンは分解されない。さらに、セルロースを溶解できる<sup>40</sup>。これにて一件落着。ではあるものの、今後、セルロースをバイオマテリアルとして応用する場合には、オニウム塩の毒性も重要な因子となると考えた。*Vibrio fischeri* や *E. coli* を用いた評価において、ホスホニウム塩の毒性はアンモニウム塩やイミダゾリウム塩よりも高いとの報告もある<sup>41</sup>。アンモニウム塩系で、ホスホニウム塩の代替となる耐塩基性に優れた構造を探すことにしたが、記憶に留めておいた一つの論文がここで役立った。それは、[C<sub>1</sub>mpyr][OH] が四水和物で安

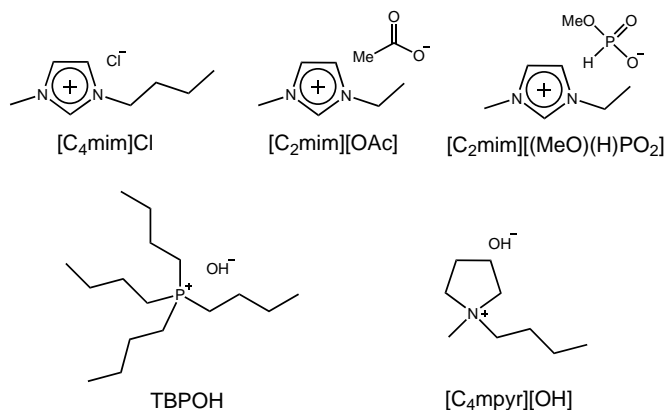


図 8. セルロース溶剤の例

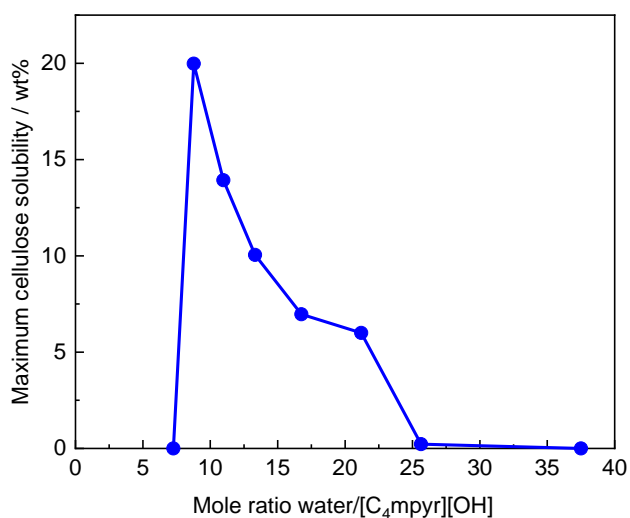


図 9. [C<sub>4</sub>mpyr][OH]水溶液のセルロース溶解性

定に存在し、水酸化物イオン伝導体となることを、MacFarlane らが 2001 年に報告したものである<sup>42</sup>。論文を読んだ当時、水酸化物イオンを組み合わせても分解しないオニウムカチオンがあるのかと驚いた記憶があるため、ワーキングメモリしか持たない筆者の脳でも憶えていることができたのであろう。早速、[C<sub>4</sub>mpyr][OH]水溶液を作製し(図 8)、セルロース溶解性を調べた<sup>43</sup>。水分量に応じてセルロース溶解性は変化するものの、[C<sub>4</sub>mpyr][OH]水溶液は 25℃において最大 20 wt%のセルロース(Avicel® CH-101)を溶解した(図 9)<sup>43</sup>。TBPOH 水溶液と同等の性能である。

## 5. おわりに

本稿では、ピロリジニウム塩に着目し、独断と偏見により、その魅力について述べた。筆者は、農工大において大野先生の指導の下、イオン液体(最初は PEO/塩ハイブリッド)の研究に取り組んだ。ポスドク時代は、Angell 先生と MacFarlane 先生に師事し、沢山の事を学んだ。本稿が師匠達へのオマージュとなり、筆者がピロリジニウム塩を好む理由が少しでも共有できたなら幸甚であ



# Topics

る。本来、無限とも思えるカチオンとアニオンの組み合わせの多彩さに魅力を感じて、新しいイオン構造の探索に時間を割いていた。そのような研究に対する興味は依然として持ち続けているが、現在は、臭いが便利なピロリジニウム塩に注力している。学生諸君の奮闘に心より感謝する。思いつきであるが、酒席などで各々お気に入りのオニウム塩や思い入れのあるオニウム塩について語り合うのも一興かもしれない(そう思うのは私だけ?)。新型コロナウイルス感染症(COVID-19)が落ち着いて欲しいと切に願う。さて、本稿を冷静に振り返ってみると、イオン液体研究会のサーキュラーで、イオン液体がほぼ出てこないではないかとお叱りを受けそうである。小心者の筆者は若干後悔している。さりとて、締め切りとの兼ね合いで書き直す時間もない。皆様の穏やかな笑顔と、COVID-19 の一日でも早い収束を祈念して本稿を締めくりたいと思う。

## 略号

PEO	: poly(ethylene oxide)
[C <sub>3</sub> mpyr][FSA]	: <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide
[C <sub>102</sub> mpyr][FSA]	: <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -methoxyethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide
[C <sub>101</sub> mpyr][FSA]	: <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -methoxymethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide
LiTFSA	: lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
C <sub>4</sub> pyrps	: 3-(1-butylpyrrolidinium)propane-1-sulfonate
EO2pyrps	: 3-(1-(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)pyrrolidinium)propane-1-sulfonate
[C <sub>2</sub> mpyr][TFSA]	: <i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
[C <sub>2</sub> mpyr][FSA]	: <i>N</i> -ethyl- <i>N</i> -methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide
[C <sub>2</sub> epyr][NFSA]	: <i>N,N</i> -diethylpyrrolidinium bis(1,1,2,2,3,3,4,4,4-nonafluoro-1-butylsulfonyl)amide
[C <sub>4</sub> mim]Cl	: 1-butyl-3-methylimidazolium chloride
[C <sub>2</sub> mim][OAc]	: 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate
[C <sub>2</sub> mim][(MeO)(H)PO <sub>2</sub> ]	: 1-ethyl-3-methylimidazolium methylphosphonate
TBPOH	: Tetrabutylphosphonium hydroxide
[C <sub>1</sub> mpyr][OH]	: <i>N,N</i> -dimethylpyrrolidinium hydroxide
[C <sub>4</sub> mpyr][OH]	: <i>N</i> -butyl- <i>N</i> -methylpyrrolidinium hydroxide

## 参考文献

1. Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B., *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 621-629.
2. Tsuda, T.; Hussey, C. L., *Electrochem. Soc. Interface* **2007**, *16*, 42-49.
3. Matsumoto, H.; Sakaebe, H.; Tatsumi, K.; Kikuta, M.; Ishiko, E.; Kono, M., *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1308-1313.

# Topics

- Ishikawa, M.; Sugimoto, T.; Kikuta, M.; Ishiko, E.; Kono, M., *J. Power Sources* **2006**, *162*, 658-662.
- Seki, S.; Kobayashi, Y.; Miyashiro, H.; Ohno, Y.; Mita, Y.; Terada, N.; Charest, P.; Guerfi, A.; Zaghib, K., *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16708-16713.
- Zhou, Z.-B.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1636-1637.
- Matsumoto, H.; Yanagida, M.; Tanimoto, K.; Nomura, M.; Kitagawa, Y.; Miyazaki, Y., *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 922-923.
- Zhou, Z.-B.; Matsumoto, H.; Tatsumi, K., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 886-887.
- Appetecchi, G. B.; Montanino, M.; Carewska, M.; Moreno, M.; Alessandrini, F.; Passerini, S., *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 1300-1307.
- Reiter, J.; Paillard, E.; Grande, L.; Winter, M.; Passerini, S., *Electrochim. Acta* **2013**, *91*, 101-107.
- Horiuchi, S.; Yoshizawa-Fujita, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M., *J. Power Sources* **2016**, *325*, 637-640.
- Zhou, Q.; Henderson, W. A.; Appetecchi, G. B.; Montanino, M.; Passerini, S., *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 13577-13580.
- Ohno, H.; Yoshizawa-Fujita, M.; Kohno, Y., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 10978-10991.
- Ohno, H.; Yoshizawa-Fujita, M.; Kohno, Y., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2019**, *92*, 852-868.
- Yoshizawa, M.; Narita, A.; Ohno, H., *Aust. J. Chem.* **2004**, *57*, 139-144.
- Ohno, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 1665-1680.
- Yoshizawa-Fujita, M.; Tamura, T.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M., *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2345-2347.
- Suematsu, M.; Yoshizawa-Fujita, M.; Tamura, T.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M., *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 248-258.
- Suematsu, M.; Yoshizawa-Fujita, M.; Zhu, H.; Forsyth, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M., *Electrochim. Acta* **2015**, *175*, 209-213.
- Yamaguchi, S.; Yoshizawa-Fujita, M.; Zhu, H.; Forsyth, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M., *Electrochim. Acta* **2015**, *186*, 471-477.
- Yamaguchi, S.; Yoshizawa-Fujita, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M., *J. Power Sources* **2016**, *331*, 308-314.
- Horiuchi, S.; Zhu, H.; Forsyth, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M., *Electrochim. Acta* **2017**, *241*, 272-280.
- MacFarlane, D. R.; Huang, J.; Forsyth, M., *Nature* **1999**, *402*, 792-794.
- Cooper, E. I.; Angell, C. A., *Solid State Ionics* **1986**, *18-19*, 570-576.
- Zhu, H.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Forsyth, M., *Trends Chem.* **2019**, *1*, 126-140.
- Pringle, J. M., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 1339-51.

# Topics

27. Yoshizawa-Fujita, M.; Kishi, E.; Suematsu, M.; Takekawa, T.; Rikukawa, M., *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1909-1911.
28. Timmermans, J., *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *18*, 1-8.
29. Wang, X.; Zhu, H.; Greene, G. W.; Zhou, Y.; Yoshizawa-Fujita, M.; Miyachi, Y.; Armand, M.; Forsyth, M.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C., *Adv. Mater. Technol.* **2017**, *2*, 1700046.
30. Zhou, Y.; Wang, X.; Zhu, H.; Yoshizawa-Fujita, M.; Miyachi, Y.; Armand, M.; Forsyth, M.; Greene, G. W.; Pringle, J. M.; Howlett, P. C., *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3135-3145.
31. Yamada, H.; Miyachi, Y.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M., *Electrochim. Acta* **2019**, *303*, 293-298.
32. Yamaguchi, S.; Yamada, H.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M., *New J. Chem.* **2019**, *43*, 4008-4012.
33. Yoshizawa-Fujita, M.; Yamada, H.; Yamaguchi, S.; Zhu, H.; Forsyth, M.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M., *Batteries & Supercaps* **2020**, *3*, 884-891.
34. Wang, H.; Gurau, G.; Rogers, R. D., *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1519-1537.
35. Ohno, H.; Fukaya, Y., *Chem. Lett.* **2009**, *38*, 2-7.
36. Swatloski, R. P.; Spear, S. K.; Holbrey, J. D.; Rogers, R. D., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4974-4975.
37. Vitz, J.; Erdmenger, T.; Haensch, C.; Schubert, U. S., *Green Chem.* **2009**, *11*, 417-424.
38. Fukaya, Y.; Hayashi, K.; Wada, M.; Ohno, H., *Green Chem.* **2008**, *10*, 44-46.
39. Zhao, H.; Baker, G. A.; Song, Z.; Olubajo, O.; Crittle, T.; Peters, D., *Green Chem.* **2008**, *10*, 696-705.
40. Abe, M.; Fukaya, Y.; Ohno, H., *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1808-1810.
41. Oulego, P.; Blanco, D.; Ramos, D.; Viesca, J. L.; Díaz, M.; Hernández Battez, A., *J. Mol. Liq.* **2018**, *272*, 937-947.
42. Sun, J.; MacFarlane, D. R.; Forsyth, M., *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2940-2942.
43. Seiler, E. R. D.; Takeoka, Y.; Rikukawa, M.; Yoshizawa-Fujita, M., *RSC Adv.* **2020**, *10*, 11475-11480.

# Meeting

## 2020 年度イオン液体研究会開催報告

新潟大学自然科学系  
梅林泰宏

2020 年度のイオン液体研究会は、2019 年度に引き続き「イオン液体における電気化学の進展 (Progress in Electrochemistry of Ionic Liquids)」というテーマで、2020 年 7 月 16 日(木)に開催されました。今回のイオン液体研究会の最大の特徴は、なんと言ってもオンライン開催です。当初、参加者の利便性を考え、多くの地方大学が東京オフィスを構える東京工業大学キャンパスイノベーションセンターで開催する計画でした。講演依頼や会場仮予約は早々に済ませてあったものの、プログラム作成や座長のお願い、懇親会会場の予約など具体的な計画を進める中、ご存知のように 3 月 24 日に東京オリンピック・パラリンピックの1年程度の延期が決定し、4 月 7 日から当面 5 月 6 日まで緊急事態宣言が発令されました。この時点で、所謂、対面での通常開催はほぼ絶望的な状況でしたが、オンライン開催を模索し、本学オンライン授業で採用されているリモート会議システムのテストを経て、ようやくオンライン開催の目処が立ちました。講演者や座長の先生方は、既にリモート会議システムに十分慣れていらっしや、運営の面で大変助かりました。

話を本題に戻しましょう。今回のテーマは昨年度と全く同じであることにお気づきの方も多いと思います。昨年度お世話くださった片山先生と私の興味が似ていることもさることながら、新しいイオン液体としての溶媒和イオン液体やそれから派生したとも言える超濃厚電解質溶液、イオン液体と同程度かそれ以上の古い歴史を持つ深共融溶媒は、従来の濃厚電解液と何が同じでどこが違うのだろうか？という素朴な学術的興味に加え、古くから重要性が認識されているものの実験法や理論的計算の方法論に制限の多い電極/電解液界面の科学に関する温故知新は、電気化学に携わる会員以外の方にも興味を持っていただけるものと考え、これらの最先端を切り拓いておられる、いずれも新進気鋭の 6 名の先生方にご講演いただきました。

獨古 薫先生(横浜国立大学)には、「非ワルデン的イオン伝導を示す溶液の基礎物性と電池への応用」と題し、溶媒和イオン液体から最新の成果にいたるまで極めて明快にご説明いただきました。次世代蓄電池の電解質には、固体電解質が有望視されるなか、液体電解質のアドバンテージを再認識させられた思いがします。電極/電解液界面の科学も温故知新ですが、溶液中のイオン伝導機構は、未だ ever green な課題と言えるでしょう。芹澤信幸先生(慶應義塾大学)は、「電気化学反応に伴う電極/イオン液体界面近傍での局所物性変化」について、EQCM による成果を中心にお話いただきました。片山イズムとも言うべき丁寧なお仕事には、いつも感服させられます。加えて、極めて論理的なご講演から芹澤先生の実直なお人柄がひしひしと伝わってきました。昼休をはさみ、午後には、本林健太先生(名古屋工業大学)に「イオン液体の電極界面構造：電位応答と電気化学反応への影響」と題してご講演いただきました。表面増強振動分光は、電極/電解液界面に極めて有力な手段であり、測定対象である界面の調製と測定手段である分光技



# Meeting

術の組み合わせには、本林先生はまだお若いのですが、匠の域に達していると言っても過言ではない研究者魂を感じさせられました。続いて、西直哉先生(京都大学)は、「イオン液体の電気二重層構造:実験とシミュレーション」についてご講演いただきました。実験だけでなく、MDシミュレーションを用いた界面の洞察と議論は、いつもながらとても深遠で明快でした。午後の休憩をほさみ、篠田渉先生(名古屋大学)には、「濃厚電解質溶液中のイオンダイナミクス:分子動力学法による検討」について、計算科学に不慣れな方にもわかりやすくお話いただきました。液体理論を基盤として非常に丁寧な力場構築に基づいたシミュレーションは、今回の実験を中心に仕事をしておられる他の講師の先生方とも共通する点であり、液体シミュレーションの醍醐味を感じるご講演でした。最後に、邑瀬邦明先生(京都大学)には、「超濃厚電解質水溶液を用いる電析プロセス」と題して最近のトピックをご紹介します。水から非水溶液、イオン液体という一連の歴史は、電気化学だけでなく他の化学や材料の分野でも共通していると思いますが、最も普遍的で安全な溶媒は、やはり水とあってよいでしょう。一方で、水は、未だ最も謎に満ちた液体でもあり、まさに今回の研究会のトリを飾るに相応しいご講演であったと思います。また、それぞれのご講演の座長を快く引き受けてくださった片山靖先生(慶應義塾大学)、関志朗先生(工学院大学)、上野和英先生(横浜国立大学)、木村佳文先生(同志社大学)、大内幸雄(東京工業大学)には、先生方の英知の一端が垣間見える円滑な質疑応答の進行に脱帽させられました。全ての講演者、座長の皆様にこの場を借りて深く感謝申し上げます。

オンライン懇親会についても触れておきます。今回のオンライン開催で最も悩ましかったのは、実は、懇親会といってもよいでしょう。研究会と同じリモート会議システムを利用することでできましたが、木村佳文先生に Remo を教えていただき、利用するシステムの比較・検討を含め、運営の一切を北田敦先生(京都大学)、本林先生、渡辺日香里先生(東京理科大)にお任せしました。私自身、もっと懇親会の時間を長くしてよかったと思えるほど、充実した企画と円滑な運営には、リモートやオンラインは、やはり若い力には到底及ばないのかと、全くもって脱帽でした。お世話くださったお三方にこの場をお借りして心より感謝申し上げます。また、手前味噌になりますが、陰になり日向になり本研究会と懇親会の運営に力を貸してくれた当研究室の学生諸君に感謝の意を表します。

ここまで本報告を書いてきて最大の反省点に気がつきました。迂闊にも研究会の雰囲気をお伝えする写真が全く残っておりません。皆さんご承知のように、今年度は、第11回イオン液体討論が2021年開催に延期され、実行委員長である大内幸雄先生をはじめ、実行委員の岩田耕一先生(学習院大学)、河合明雄先生(神奈川大学)、北田敦先生、本林健太先生のご尽力でイオン液体ワークショップ2020の開催が予定されています。小職の不手際を反面教師に、イオン液体ワークショップ2020が盛会となりますこと、その様子が写真に残りますことをお祈りして筆を置かせていただきます。

最後になりましたが、イオン液体研究会世話人の先生方、事務局の方々には、大変貴重なご助言、お力添えを賜りましたこと、厚くお礼申し上げます。

# Report

## 2020 年 電気化学会第 87 回大会 参加報告

横浜国立大学大学院 理工学府 化学・生命系理工学  
獨古・上野研究室 博士課程後期 1 年 重信 圭佑

2020 年 3 月 17 日～3 月 19 日の期間で開催された電気化学会第 87 回大会に参加致しました。本来であれば、名古屋工業大学での開催が予定されており、私はひつまぶしや味噌カツといった所謂「名古屋めし」も楽しみにしておりました。しかしながら、残念なことに新型コロナウイルス感染症(COVID-19)の影響により、Web 上での開催という電気化学会大会では初の試みが行われました。

電気化学会大会は春と秋の年 2 回開催されており、秋の大会では 4 年に 1 度日米韓の電気化学会が合同で主催する Hawaii で開かれる PRiME があります(2020 年は丁度 4 年に 1 度の年でしたが、残念ながらこちらも Web での開催となることが決定致しました)。大会では、化学系のみならず、物理やバイオを専門とする方も集い、分野の垣根を越えた特色豊かな学会となっております。

本大会では、「溶液化学」や「固体化学」、「電池」、「センサ」などセッションが 20 に分類されており、その中で私が参加したセッションは「熔融塩化学・技術の新展開」というイオン液体に関連する部門です。私はリチウム系二次電池の電解液に関する研究をしており、特に第 3 のイオン液体である「溶媒和イオン液体」とそれに類似した性質を示すリチウム塩熔融溶媒和物に着目して進めております。大会では、電解液中でリチウムイオンがどのように輸送されるのかまた、輸送は何によって支配されるのかといった内容で発表致しました。

大会の流れとしては、予め提出してあります要旨集を基にして、開催期間中に 1 コメント 140 字制限のチャット形式(なぜか Twitter と同じ文字数です)で質疑応答を繰り返すといった斬新なものでした(残念ながら保存期間終了後であったためスクリーンショットを載せることが出来ませんでした！)。正直なところ、私自身このようなシステムで大会が上手く回るのかなど些か疑問に感じておりました。しかしながら、チャット形式が功を奏したのか、先生方を含め皆さん気軽に質問をすることができ、非常にテンポよく白熱した議論が展開されておりました。私も興味のある研究をしている方に、気軽に質問したり、或いは自身の研究について議論を深めたりすることができました。

今回、ありがたいことに「優秀学生発表賞」を頂きましたが、どちらかといえばこれは「優秀チャット賞」だよなと内心思ったことはここだけの秘密です。勿論、賞を頂いたことで、それに見合う人にならなければならないという自身への戒めにもなったことは言うまでもなく、今後も一層研究に邁進していく所存です。

正直なところ、Web 形式での学会は従来の対面による学会と比較すると見劣りしてしまう部分と

# Report

いうのはあるかもしれませんが。しかし、寧ろ今回の大会で得た収穫としては、1 コメント 140 字という制限の中で自分の伝えたいことをどう簡潔に述べるかという「要約力」の訓練になったことだと思います。そういった意味でも今回参加した大会は新鮮で且つ有意義でありました。また、現在進行形の新型コロナウイルス感染症の感染拡大を踏まえると、今後の学会の在り方も変化してしまうのかと考えさせられ、ある意味思い出に残る大会になったなと感じております。

残念ながら、イオン液体研究会主催の 2020 年 11 月に開催予定であった第 11 回イオン液体討論会も 2021 年に延期となってしまう、もの寂しさを感じております。しかしながら、こうした状況であるからこそ、日々の生活や自分の研究をもう一度じっくりと見つめ練り直す良い機会なのではないかと思っております。

最後になりますが、1 日も早い新型コロナウイルス感染症の終息と皆様のご健康を心よりお祈り申し上げます。

# Laboratory

## 研究室紹介 新潟大学 梅林研究室

新潟大学 理学部理学科化学プログラム  
新潟大学 自然科学研究科 数理物質科学専攻 化学コース  
新潟大学 自然科学系 数理物質科学系列 梅林泰宏

### 【はじめに】

新潟大学の梅林研究室は、小職が新潟大学に着任した 2012 年 4 月発足の研究室で、溶液化学の研究室です。本研究会はイオン液体研究会であり、溶液化学はなじみ深い分野ですが、固体材料などの分野には不慣れな方もいらっしゃるようですので、少し説明させていただきます。ヨーロッパに古くからある大学では、鉱山から採掘された鉱物を強酸などにより溶解させ、有用な金属資源を回収することが重要な研究テーマだったようです。この化学さらに遡ると、Arrhenius の電離説に辿りつきます。NaCl のような塩を水に溶解するだけでイオンを生じるという電離説は、Faraday が電解によりイオンが生じることを明らかにしていた当時、『水に溶かす』だけでいとも簡単にイオンを生じさせることができる点で驚くべき大発見だったと言えます。溶液化学、特に、電解質溶液論は、Arrhenius 電離説を起源として始まったといってもよいでしょう。私どもが取り組んでいる溶液化学については、詳しく後述します。

新潟大学理学部は、昭和 24 年、国立学校設置法公布により、人文学部、教育学部、理学部、医学部、工学部、農学部の 6 学部からなる新潟大学として設置されました。平成 29 年からは、理学部理学科に改組し、旧化学科は、主専攻プログラムとしての化学プログラムとなりました。大学院は、五十嵐キャンパスの理・農・工が一つの自然科学研究科を構成し、化学プログラムからは主に数理物質科学専攻化学コースに進学します。旧化学科の定員は、35 名程度でしたが、現在の化学プログラムには厳密な定員はなく 45~55 名程度が各学年に在籍しています。理学科学生は、今年度初めて研究室配属され、先日、大学院入試に挑みました。多くの学部学生が公務員や教員を目指すため、大学院進学率は、55%程度と高くありません。一方で、同じ化学プログラムには、溶融塩に関する分子動



2017 年春満開の桜の下で

力学研究で著名な大鳥範和教授や液体構造の研究で著名な丸山健二教授、物理プログラムには溶液の理論研究で著名な吉森明教授が在籍しており、日本の“溶液化学のメッカ”の一つともいえる環境です。また、五十嵐キャンパスからは、夏は海に冬は山に車で 10~60 分でアクセスで



# Laboratory

き、海水浴やサマースポーツ、ウィンタースポーツを両方楽しめる点でも恵まれた環境といえるでしょう。

## 【研究紹介】

私どもの研究を一言で言えば、“溶液中のイオンの構造とダイナミクス、反応性”に関する研究です。上述の溶液化学の歴史から見ると、水溶液から非水溶液、さらにイオン液体ということになります。水溶液や非水溶液中のイオンの構造とダイナミクス、反応性に関する化学は、前世紀中にはほぼ確立したとも言えます。一方で、イオン液体は非水溶液に比べ複雑な分子構造を持っており、私どもが液体構造の研究に着手する以前は、中性子散乱や分子動力学シミュレーションによる論文がいくつか報告されていた状況に過ぎませんでした。

イオン液体を反応場として、或いは、材料として利用する点で、溶質と溶媒および溶媒間の分子間相互作用は極めて重要です。分子間相互作用は、分子間ポテンシャルに支配されています。この分子間ポテンシャルは、分子軌道計算を用いて見積もることもできますが、実験的に決定する方法は知られていません。唯一、中性子や X 線による散乱実験により“影絵”として分子間ポテンシャルを知ることができます。私たちは、経験的な力場と分子軌道計算を用いてイオン液体の分子間ポテンシャルを見積もり、これを X 線散乱実験により検証し、分子動力学シミュレーションを用いて解析するという立場でイオン液体の液体構造研究に取り組みました。

イオン液体の重要な利用法の一つに次世代電池電解液があります。不揮発性や難燃性といったイオン伝導性のイオン液体の特徴は、自動車用途に必要な高エネルギー密度で大型の蓄電池には魅力的です。電池電解液では、活物質のリチウムやナトリウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムの酸化還元反応や溶媒和・脱溶媒和反応、イオン対生成反応に加え、イオン伝導性が電池性能を左右します。これらは全て分子間ポテンシャルに支配されており、特に、金属イオンに関するポテンシャル、言い換えると、局所構造が重要になります。この目的には、Raman 散乱が有効です。私たちは、非水溶液に関する研究で溶媒の高さや柔らかさがイオンの局所構造と反応に及ぼす影響を調べる手段として Raman 散乱を得意としていましたので、金属イオンの溶媒和数を解析する程度であればイオン液体への展開は比較的容易でした。しかし、酸と塩基の中和



SPring-8 の共同研究者



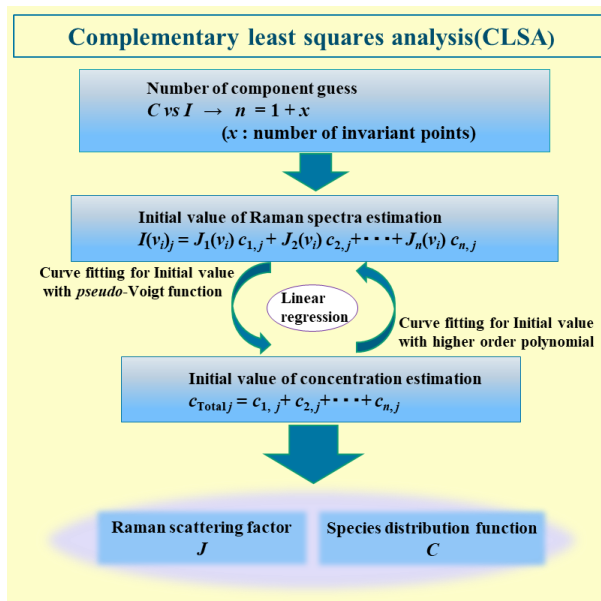
SPring-8 での実験風景

# Laboratory

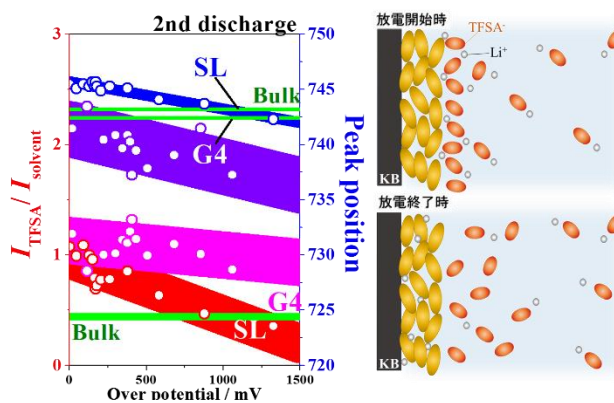
で得られるプロトン性イオン液体のうち、酸から塩基へのプロトン移動が不完全な擬プロトン性イオン液体や溶媒和イオン液体、および、これと類似の不揮発性を示す超濃厚溶液では、イオン対生成反応が共存し、かつ、この反応は平衡定数で表現できないといった問題があり、解析は困難を極めました。一方で、複雑な混合物解析には、経済学や臨床医学の分野で応用される多変量解析のような計量学を化学に応用した計量化学（ケモメトリクス）と呼ばれる分野が知られており、多変量曲線分離-交互最小自乗（MCR-ALS）という解析法が用いられています。私たちは擬プロトン性イオン液体や溶媒和イオン液体、超濃厚溶液を MCR-ALS で解析してみましたが、解析で得られた Raman 散乱因子は物理的意味に乏しいものでした。そこで、溶媒和数解析を多化学種に拡張した相補的最小自乗解析（CLSA）を考案し、解析したところ、共存化学種の数と生成分布を得ることができ、物理的意味を持つ Raman 散乱因子を決定することに成功しました。

溶液バルクのイオンの構造とダイナミクス、反応性についての方法論は、イオン液体や超濃厚溶液を含め、ほぼ完成したといえるでしょう。一方で、電極/電解液のような固液界面の溶液については、まだまだ大きな困難を伴うのが実情です。特に、極めて平坦な表面・界面に関する実験法はいくつか知られていますが、導電助剤に活物質を担持する合材電極では、これらの実験法でも難しいことが多いのです。私どもは、最近、電池を駆動させながら種々の

測定を行うオペランド分析に着手し、リチウム-硫黄電池のオペランド顕微 Raman 分光を行いました。電解液には、LiTFSA (TFSA=(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sup>-</sup>) を塩とするグライム系溶媒和イオン液体とスルホラン系超濃厚溶液を用いました。いずれの電解液でも TFSA の Raman バンドは、放電が進むにつれ低波数シフトし、溶媒に対する強度比が減少しました。従来から知られている電気二重層理論を用いて帯電表面に対イオンが濃縮される距離の目安である Debye 長を見積もると 2 nm



CLSA の解析スキーム



放電に伴う正極界面の Li<sup>+</sup> 濃度変化

# Laboratory

程度でした。私どもの顕微 Raman 分光の実験の視野は水平・垂直方向ともに約  $2\ \mu\text{m}$  でしたので、これは驚くべき測定結果です。なぜこのような変化を顕微 Raman 分光で観測できたのか？は、これから解かなければならない大きな問題です。一方で、詳細は割愛しますが、測定された結果は、放電に伴い正極界面近傍の  $\text{Li}^+$  が減少することを示しています。これは、放電に伴い電極電位が低下するため正極界面近傍に静電濃縮された TFSA が減少し、これに伴いイオン対や会合体を形成して共存する  $\text{Li}^+$  が減少すると考えれば、矛盾しません。現時点では、これがリチウム-硫黄電池の過電圧の要因の一つだと考えています。

## 【研究室の特徴】

私たちの研究室の特徴は、なんと言っても 4 年生でも学会で発表できる機会があることでしょう。国内の学会や討論会は勿論、海外の国際会議にも参加できることもあります。『よく学び、よく遊べ』は、昔からよく言われることですが、普段は研究に没頭し良い研究をして、学会で良い発表をして社会経験を積むことが大切です。時には、観光も大切な社会経験です。自らのアイデンティティである日本の歴史と文化を学び、海外ではその歴史的文化に触れることが本当の意味での国際化であり、国際的に活躍できる資質を養うと思います。2018 年夏、ヨーロッパの国際会議、シンポジウムを 3 連戦して帰途に着く予定でしたが、日本は生憎の台風で関西国際空港が事故で離着陸不能となり、急遽、ブリュッセルに 9 時間のトランジットで成田に降りることになってしまいました。まさに天の恵みとばかりにブリュッセル市街まで行き、本場のベルギーワッフルを堪能できました。こんなことは滅多にはありませんが、普段しっかりと仕事をして良い研究を積み重ねれば、たまに良いこともあるという例かもしれません。

## 【おわりに】

私たちの研究室の特徴の一つともいえますが、私たちの研究は共同研究者のお力添えにより支えられており、多くの共同研究者がいます。学生さんは、国内外の共同研究者の研究室を訪れ実験したり、彼らとメールで直接議論しながら論文執筆を進めることも少なくありません。共同研究者の方々にはこの場をお借りして厚くお礼申し上げます。



京都嵐山にて



最後の晩餐にて



ブダペストのディナークルーズ



ブリュッセルのワッフル



# Announcement

## イオン液体研究会関連行事のご案内

### イオン液体研究会主催

#### ■第11回イオン液体討論会■

イオン液体討論は2021年に延期となりました。

#### ■イオン液体ワークショップ2020■

日程: 令和2(2020)年12月4日(金)

会場: オンライン開催

ポスターセッション

エンカレッジ講演

ポスター賞実施

西川恵子 先生(豊田理化学研究所)

渡邊正義 先生(横浜国立大学)

URL: <http://www.ilra.jp/workshop2020/>

### イオン液体研究会共催

#### ■令和3(2021)年度イオン液体研究会■

日程: 7月予定

主催: 豊田理化学研究所

共催: イオン液体研究会

会場: [豊田理化学研究所 井口洋夫記念ホール](#)

### 関連国際会議

(延期)

-Physical Chemistry session of the ACS Meeting in March 20-24, 2021

2022年に延期

-The 9<sup>th</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL-9) in April 19-24, 2021

2022年に延期

-Gordon Conference in August 17-22, 2021

2022年に延期



# Editorial Note

## ■ 編集後記

コロナ禍の中ですが、イオン液体研究会サーキュラー15号をお送りいたします。先が見えないコロナウィルスとの戦いですが、今までとは異なった形でサイエンス業界も動きつつあるように思いますし、イオン液体研究も衰えることはないと確信しております。今回のサーキュラーは特別寄稿において、大野先生が研究者人生を振り返る大作をご執筆下さいました。誰もが研究者として取り組もうとするが、本当に難しい「個性のある研究」について、今一度考え直したいと思いました。梅林先生には研究会報告と研究室紹介と二つのご寄稿をいただき、誠にありがとうございます。重信様にはチャット形式の電気化学会についてご報告をいただき、ありがとうございます。ご受賞についてお慶び申し上げたいと思います。藤田先生とは、落ち着いたら「野球」についてお話しさせていただこうと思っています。

最後になりますが、皆様お体に気をつけていただきつつ、現状で可能な研究を続けていただければと思います。次号もよろしく願いいたします。

(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)

黒田 浩介 (金沢大学理工研究域・准教授)

岩橋 崇 (東京工業大学物質理工学院・助教)

## ■ 事務局からのお知らせ

2020年度より正会員年会費を4,000円に改定させていただきます。ご理解とご協力のほどよろしくお願いいたします。

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](mailto: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。