



イオン液体研究会

サーキュラーNo.18

CONTENTS

P1

特別寄稿

興味の糸を繋いで紡いで独自の領域へ ～しかし川の流れるように～
横浜国立大学先端科学高等研究院 渡邊正義

P21

Topics

イオン液体が拓くマグネシウム金属電池
物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 先進蓄電池研究開発拠点 万代俊彦

P32

開催報告

第11回イオン液体討論会開催報告
東京工業大学物質理工学院 大内幸雄

P34

第11回イオン液体討論会 受賞者

P37

学会参加

第53回 熔融塩化学討論会
慶應義塾大学大学院 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 加藤奨大

P39

研究グループ紹介

～京都大学 材質制御学研究室～

P43

事務局からの連絡

第12回イオン液体討論会、2022年度イオン液体研究会など

Looking back

興味の糸を繋いで紡いで独自の領域へ
～しかし川の流れのように～

横浜国立大学先端科学高等研究院
渡邊 正義

大学で研究する者の幸せな点は、興味の糸を繋いで紡げることである。私自身、「興味の糸を繋いで紡いで独自の領域を作ってきた」という気持ちはある。しかし同時に、時代の大きな流れがあり、その大きな流れが研究の方向を「川の流れのように」決めて来た気もする。また、大学での研究の大きな楽しみは、学生や博士研究員といった若く情熱のある方たちと、ある時は情熱を共有し、ある時はぶつかり、ある時は教え、またある時は教わるチャンスがある事である。「研究は人」と考え、学生にやる気を出させるのが一番大事であり一緒に研究を楽しむ事を心掛けてきた。一方「研究は自由、しかし能力以上の研究はできない」と言って学生を激励し、自分もそれを抛り所に過ごしてきた。ここでは長いようで短い、学生時代からの40年余りを振り返ってみたい^{1,2}。

研究の発端

早稲田大学の学部時代は、クラブ活動の登山に明け暮れた。将来の研究に関しては、何となくエネルギーや情報に係る材料の関係が面白そうだと思っていた。卒業研究で、篠原 功先生(高分子化学)の研究室に配属され、高分子電荷移動錯体という導電性高分子の研究を始めた。同研究室で大学院に進学、学部時代の反動もあって真剣に研究に取り組みたいと思った(1978年頃)。その頃研究室には、岡野光夫氏(東京女子医大名誉教授)や石原一彦氏(東京大学名誉教授)などもいて活気に溢れていた。

当時は、2000年にノーベル化学賞を受賞された白川英樹先生が、ポリアセチレンのドーピングによる金属的な導電性を、MacDiarmid 教授、Heeger 教授とともに発表した時期で、世界中がこのニュースでフィーバーしていた³。早稲田でも、白川先生がガラスアンプルに入ったポリアセチレンの実物を回覧した講演を拝聴した。私も π -共役高分子の研究を非常に魅力的に感じ、少し方向転換をしたいと思い指導教授とも相談したが、アドバイスは予想とは全く異なるものであった。提案されたのは「これからはエネルギーが大事になるからイオン伝導性高分子の研究をやってみないか？」だった。事実その頃、ポリエチレンオキシド(PEO)とアルカリ金属塩の錯体が比較的高いイオン伝導性を発現するという報告が出され、研究の萌芽はあった⁴。

私はその提案を受け入れ、イオン伝導体の研究を始めたが、早大にそのような研究の蓄積はまったく無かった。そこでイオン伝導性はどうやって測るのかという所から始めた。無機の固体電解質は長い研究の歴史があるのでその文献を参考にすると、複素インピーダンス法という方法で測るということは分かった。しかし、複素インピーダンス法を理解し、伝導性を見積もることができるまでに1年位格闘した。当時は今のような電気化学インピーダンスを測る装置などは高くて手が出

Looking back

ず、また Nyquist plot を作成するようなソフトもなかった。LCR メータを購入して何とか凌いだ。博士課程途中(2年終了時)で、上智大学の緒方直哉先生の研究室で助手の職を得、学位論文も早稲田に提出した。

当時、緒方教授は、現在の JST の ERATO「緒方ファインポリマープロジェクト」を始めていた。このプロジェクトは新しい機能性高分子の創製に関する内容で、その中に電子伝導性高分子の研究グループがあったため、緒方先生から「研究室ではイオン伝導性高分子の研究をやってくれ」と指示され本格的な研究が始まった。しかし、当時は装置もなく電気電子工学科の研究室と装置を借りての共同研究だった。イオン伝導性高分子の研究で興味を持ったのは、高分子を従来の水や有機溶媒に代わるイオン伝導性媒体として用いたとき、どのような違いが生じ、さらにどのような事が出来るかという事であった(図1)。特に、高分子構造とイオン伝導特性、イオンダイナミクスと高分子ダイナミクスの相関、キャリア移動度とキャリア数の分離、さらにイオン輸率の問題に興味を持った⁵。当時研究を支えてくれた学生の一人が、陸川政弘氏(上智大学教授)であった。サイズの小さなイオンの輸送が何故高分子のセグメント運動の緩和時間の温度依存性を示す WLF 式(VTF 式)に従うのか、どうやったらイオン移動度やイオン輸率を測定できるかなどの課題に取り組んだ。今でもよく覚えているのが、高分子中のイオン移動度の測定を電圧極性反転法という一種の time-of-flight 法を活用して行う研究であった⁶。この方法は、絶縁性高分子の絶縁破壊の原因となるイオン性不純物の移動度を測定する方法として、電気工学の分野で発表があった方法である。高分子を一度直流分極してイオン性キャリアを電極分極させ、その後反転させるという方法である。今考えると不十分な方法であるが、time-of-flight で電流ピークが観測されたときには、感激を覚えた。しかし、国内でこのようなテーマに取り組んでいる研究者は少なく、当時多くの発表をしていた高分子学会や電気化学会では閑古鳥が鳴いていた。しかし逆に多くの異分野の方と交流することができた。当時名大の高橋武彦先生は、無機固体電解質がご専門だったが、学会などでお会いすると「最近の有機系の進歩があったら論文を送って下さい」などとお声掛け頂き、励みになった。

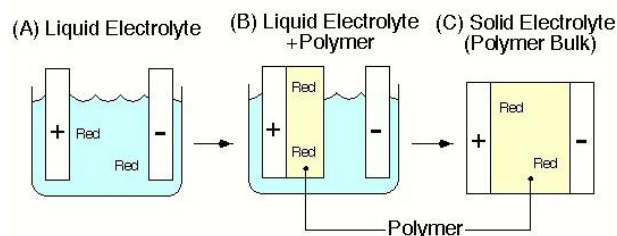


図1 これまでイオン伝導体として用いられてきた電解液の溶媒の代わりに高分子を用いたら、どうなり、何が出来るかを明らかにすることを研究目標に設定。

Looking back

研究が進むと、イオン伝導の WLF 型の温度依存性はイオンと高分子の強い相互作用のために、構造の緩和時間と伝導の緩和時間がカップリングしているためであると理解できた⁷。しかし多くの物質群の中には構造緩和時間と伝導緩和時間がデカップリングしている系も存在し、さらに T_g 以上の温度域での輸送特性の温度依存性は物質の fragility によっても変化することも分かってきた。ユニバーサルな WLF 式の意味するところは、多くの非晶性高分子の fragility は類似しているという事と理解できた。また、高分子を媒体にした固体電気化学も可能と考え、イオン伝導性高分子中にフェロセンのような分子を溶解させ、このレドックス応答をサイクリックボルタンメトリー (CV) で測定する研究を試みていた (図2)⁵。しかし、電解質溶液と比較すると抵抗が大きいため、なかなか綺麗な CV が得られないでいた。

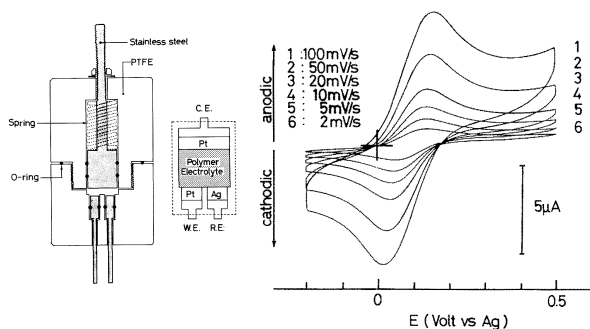


図2 イオン伝導性高分子中に溶解したフェロセンの電気化学応答を調べるために試作したセルの構造と CV (at 80°C)⁵ 電解液と比べると抵抗が大きいため室温では iR ドロップが大きくて綺麗な CV 測定できずに昇温して測定したが、それでも掃引速度が増すと iR ドロップの影響が出ている。

Chapel Hill への留学

たまたま関連文献を調べていると、米国 North Carolina 大学の Royce Murray 教授が、PEO 中に溶解したレドックス物質の電気化学応答を、マイクロ電極法を用いて調べるという研究を始めていることが分かった⁸。このときは、世界で同時に全く同じことを考えている研究者がいることに驚いた。今は当たり前と思うが、その当時はまだ30代初めで経験が浅かった。また Murray 教授は、1970~1980 年代、電気化学の世界では盛んに研究された修飾電極の権威であることも知っていた。そこでいっそのこと飛び込んで、電気化学を本格的に学ぼうと思った。早稲田も、当時在籍していた上智の研究室も、高分子化学の研究室であったため、電気化学の知識や技術は独学で培ってきたので自信がなかった。留学した Chapel Hill での米国生活 (1988-1990 年) は、楽しかった (図3)。私が行った研究テーマは、 iR ドロップを無視できるマイクロ電極法を用いて、イオン伝導性高分子を用いた電気化学測定を実現する方法論を確立すること、この測定から高分子中でのレドックス分子の拡散係数⁹や均一 (不均一) 電子移動速度¹⁰といった特性を明らかにすることであり、私の興味と完全に一致していた。レドックス分子を高分子にすることで高分子中の高分子の拡散の問題¹¹などにもチャレンジすることができた。

研究開始してまず行ったのが、pA レベルまで測定可能なポテンシオスタットを自作することであった。設計回路図はあったが、オペアンプを始めとする部品は全て電話で注文して揃えて、半

Looking back

田付けして作製した。半年近く掛かったがこれが動いたときは嬉しかった。また、pA レベルまでの測定という事で、ノイズを避けるための Faraday cage, XYレコーダ, そして自作のマイクロポテンシオスタットが私の研究の3種の神器となった。その後、研究は順調に進み、学生時代に取り扱ったこともある TCNQ 分子をレドックス分子に選ぶことにより、高分子相中での均一電子移動反応(電子ホッピング)に関し、興味深い結果を得た⁹。また、私と同時期に、西原 寛氏(東京大学名誉教授)も Murray 研に在籍していて、家族ぐるみのお付き合いをさせて頂き、現在も親交は続いている。

Murray 教授は JACS などに多くの論文を出し、US Academy of Science の会員でもある研究者であるが、メンバーそれぞれが自作(または学内の electric shop 作)のポテンシオスタットと XYレコーダを持っているだけで、研究室には大きな装置は殆ど無く、「研究は人」ということを強く実感した。また、英語を母国語にしている国では、英語論文作成が容易にできるのではと思っていたが、研究室にいた学生達(殆ど米国人であった)は、自分が論文草稿を書いても、最終投稿段階では殆ど自分の原稿は残らないとの事で、入念な論文作成が行われていることを実感した。この留学で、自分が独学で培ってきた電気化学に関する知識や方法論に自信が付いた。さらに、高分子中のイオン輸送だけでなく、高分子での物質拡散や電子移動などにも関心が高まり、研究の視野は著しく広がった。帰国後は次から次へとアイデアが浮かんで何でもやってみたいと思っ研究の幅を広げた時期だった。この頃は、大きな国際会議の帰りの飛行機の中で何故か多くの研究のアイデアが浮かんだ。会議での知的刺激と、日本語を使わないという非日常が頭を活性化させたのかもしれない。帰りの飛行機で浮かんだアイデアは必ずメモしてお土産に持って帰った。貰った学生は迷惑だったかも知れないが・・・。



図3 米国最古の州立大学である North Carolina 大学のシンボルである Old Well とバスケットボールの専用会場である Smith Center(人口 5 万人の Chapel Hill に 2 万人以上収容の会場)。

絶大な人気を誇った出身者の Michael Jordan

(<https://www.bing.com/images/search?q=Michael+Jordan&89f-7eb7-6f10>).

Looking back

研究の転機 -イオン液体との出会い-

米国から帰国し、その後、現在の横浜国大に職を得(1992年)、まず取り組んだのが高分子中(ガラス形成液体中)でのイオン伝導の支配因子の整理であった。その結果、構造緩和時間と伝導緩和時間がカップリングしている系では、アリゾナ州立大学の Austen Angell 教授が提唱していた fragility が大きくなると、 T_g 以上の温度域でのイオン伝導性も増大する(図4)¹²。また構造緩和時間と伝導緩和時間をデカップリングさせることが出来れば、 T_g 近くになっても高い伝導性を維持できるという事であった。ガラス状態でも高い伝導性を示す超イオン伝導性ガラスなどでは、 T_g 以上の温度域でも構造緩和時間と伝導緩和時間が大きくデカップリングしていることも知った。

横浜国大に異動して、「研究をやるぞ!」という気合は入っていたが、実験室は整備されていない、スタッフはいない、お金は無いところから始まった。しかしこちらの情熱が伝わったのだろうか、上智の修士から横浜国大の博士に入学してくれた長坂秀昭博士(元キヤノン)、博士課程まで進学してくれた異動2年目の学部生、西本 淳博士(Northvolt)、齋藤貴宏博士(三菱ケミカル)、中山大輔博士(富士フィルムビジネスイノベーション)らと一緒に、何とか研究室を立ち上げた。彼らの存在は、研究室立ち上げ期に非常に大きかった。

横浜国大では、主鎖セグメント運動より速い側鎖の運動とイオン輸送をカップルできないかという課題にまず挑戦した。色々な側鎖分岐ポリエーテルを合成し、現在でもポリエーテル系では最も高いイオン伝導体($> 10^{-4} \text{ Scm}^{-1} @ \text{ RT}$)を実現した¹³。 T_g が同一でも、分岐側鎖を導入すると伝導性が増大することから、速い側鎖の運動がイオン輸送に寄与した結果と結論した。この研究に大きく貢献してくれたのが、西本 淳博士や社会人博士であった河野通之博士(元第一工業製薬)である。今考えると、この結果は、高分子の fragility を変化(増大)させた結果とも考えられる(図4)。また、ポリエーテル中でのリチウムイオン輸率を増大させるため、ルイス酸性基を導入してアニオンの移動度を低下させたり、高分子リチウム塩とポリエーテルのポリマーアロイ電解質の検討を、田畑誠一郎博士(ソニー)を中心に行った。しかし、ポリエーテル系の高分子ではキャリアイオン数を増大させると T_g が上昇してキャリア移動度が低下する問題から脱却することができないため、イオン伝導性は溶液レベルに到達しないと結論していた。

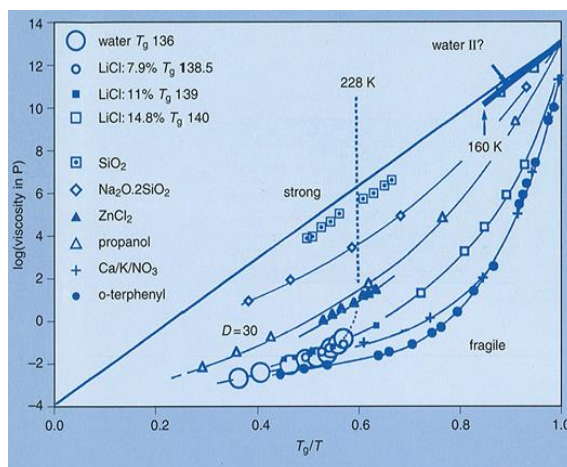


図4 ガラス形成液体の粘度の T_g で規格化した Arrhenius plot (Angell plot).¹² T_g で規格化することにより全ての物質の粘度の温度依存性が1つの図で比較できる。温度依存性が直線に近い物質を Strong, 撓みの大きな物質を Fragile な物質という。粘度とカップリングしたイオン輸送が起こる系では、より Fragile な物質が高い伝導性となる。

Looking back

一方、米国から帰国した年に参加した国際会議の帰りの北京空港で、その当時ガラスを専門としていた河村純一氏(東北大特任教授)と飛行機待ち時間に雑談した(1990年)。ガラスと高分子の比較の議論から「高分子に複合化すると T_g が低下するような塩はないかな?」という話をする。「室温で液体の常温溶融塩というものがあるらしいよ」との答えだった。早速調べてみると対アニオンがクロロアルミナート($AlCl_4^-$ や $Al_2Cl_7^-$)のイミダゾリウム塩やピリジニウム塩が室温で液体であると分かった。しかしこれらの原料となる $AlCl_3$ は、灰色でいかにも純度の低いものしか手に入らなかった。そこで、クロロアルミナート系常温溶融塩で実績のあったニューヨーク大学バッファロー校の Robert Osteryoung 教授を訪問し、直々に $AlCl_3$ の精製法をご教授頂いた(図5)。精製した $AlCl_3$ を用い、高分子との複合化を試みた。この研究は上智で開始し、山田心一郎氏(Dexerials)が頑張ってくれた。この系は常温溶融塩の組成が高くなるほど系の T_g が低くなり、キャリア濃度と移動度増加が同時に達成できるため、室温で 10^{-3} Scm^{-1} のイオン伝導性に到達したと1993年に報告した¹⁴。同時期に Angell 教授のグループから T_g の低いLi塩混合物とポリエーテルの複合系が、高いイオン伝導性を示す polymer-in-salt 電解質として報告され¹⁵、研究は活性化した。

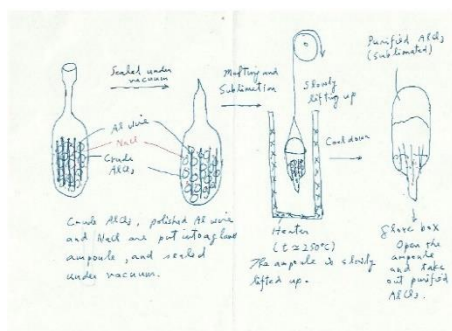


図5 Osteryoung 研究室を訪問したときにご教授頂いた $AlCl_3$ 精製法を記したメモ。

しかし、 $AlCl_4^-$ などをアニオンとするクロロアルミナート系溶融塩の泣き所は、水分に非常に敏感で分解し易いことであった。丁度その頃、水分にも酸素にも安定な常温溶融塩が見出され、イオン液体とも呼ばれ研究が活性化し始めていた。我々も自然に興味を持ち研究を進めた。クロロアルミナート系溶融塩との違いは、対アニオンがより安定な、 BF_4^- や $[N(SO_2CF_3)_2]^+$ などを用いる事であった。まずはイオン液体の基礎物性をきちんと見極めたいと思った。そんな時、パルス磁場勾配 NMR (PFG-NMR)法で有機電解液中のイオンの自己拡散係数を測定していた元産総研の早水紀久子博士の研究に出会った。これを是非イオン液体に適用したいと思った。電子伝導性物質でキャリア移動度を測る手法は種々あるが、イオン伝導性物質でキャリア移動度を正確に測る手法はなかった。自己拡散係数が計測できれば、イオン伝導性をキャリア移動度とキャリア数に分離できる。大学に PFG-NMR の装置は無かったので、つくばの産総研の装置をお借りし、学生に泊り掛けで拡散係数を測ってもらった。このとき大活躍してくれたのが、野田明宏博士(本田技研)や徳田浩之博士(三菱ケミカル)であった。その後、大型の科研費を獲得することができ、大学に PFG-NMR の装置を導入することができた。さらに早水先生が学生を丁寧に指導して下さい、イオン液体の研究を本格的に始める体制が整った。2000年を過ぎた頃の事である¹⁶。

Looking back

研究の幅を広げ研究室スタッフと協働

横浜国大に着任してからの研究テーマには、上記イオン伝導体以外に、高分子バルク中での均一電子移動、ハイドロゲルの膨潤収縮のダイナミクスや分子認識の可能性を取り上げた。

電子移動のテーマは、イオン伝導性高分子中に共有結合で固定化したレドックスサイト(フェロセン, フェノチアジン等)間をどのように電子移動反応が起こるかという興味に基づいていた¹⁷。すなわち、これが可能になれば低分子溶媒を用いない **all-in-one electrochemistry** が実現できると考えていた。これは長坂博士が担当してくれた。その結果、巨視的に動けないレドックスサイト間でも電子移動反応が起こり、電気化学の理論家であった **Jean-Michel Savéant** 教授が提案した、束縛拡散モデルで説明できることが分かった。レドックスサイトは高分子鎖に固定されていても局所的に分子運動(束縛拡散)可能であれば、その結果電子移動反応が起こるという内容であった¹⁷。従って、電子移動速度はレドックスサイトの濃度、高分子のダイナミクス(T_g との温度差)に大きく影響を受けることが分かった。この研究は、齋藤博士に引き継がれ、電子移動反応を用いて、酵素反応のメディエータとして用いる研究に発展した。

一方、高分子ハイドロゲルの研究は、中山博士が担当してくれた。マイクロディスク電極上にハイドロゲルを化学固定化し、これが膨潤収縮する際のレドックス物質のゲル相内の拡散係数や濃度を求めて、ゲルの膨潤収縮のダイナミクスを研究した。さらに、ハイドロゲルに分子認識能を持たせることが可能かなどの課題を検討した¹⁸。

1998年、教授に昇任させて頂き、今林慎一郎氏(芝浦工業大学教授)、竹岡敬和氏(名古屋大学准教授)と一緒に研究室を運営することになった。今林先生は、横浜国大の仁木克己先生の研究室ご出身で、生物電気化学関係に関心があった。そこで米国での研究が発端になった、レドックス活性基(フェノチアジン)を片末端に有する PEO を酵素や電極表面に修飾した生物電子移動反応の研究を共同で進めた。興味深かったのは、レドックス活性基を介した酵素反応のメディエーションが、PEO スペーサ長や修飾位置によって、メディエータ共存系より迅速になることであった(図6)¹⁹。この研究では、齋藤博士や修士時代の上木岳士博士(NIMS)が活躍してくれた。後述するが上木博士は修士修了後、企業に就職し、もう一度博士課程に入り直してくれて、イオン液体の研究で活躍してくれた。

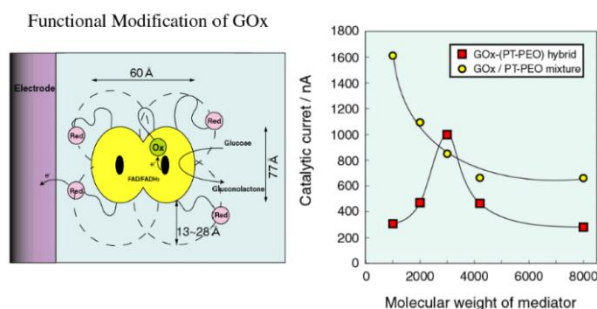


図6 グルコース酸化酵素のリシン残基に PEO 鎖を介したフェノチアジン(PT-PEO)を修飾したハイブリッド(左図)の触媒酸化電流の PT-PEO 分子量依存性(右図)。触媒反応に最適 PEO スペーサ長があり、そのときの活性は PT-PEO 混合系より高くなる。¹⁹

Looking back

竹岡先生は、上智の緒方先生の所で学位を取得した。博士課程の頃から、私との共同研究を始め、レドックス活性界面活性剤の分子集合状態とレドックス応答、さらにそれを薬物徐放に展開する研究を行っていた。学位取得後、高分子ゲルの研究で著名であった、MIT の田中豊一先生の所での留学から帰って来て、助手になって頂いた。初めは、研究室のゲル研究を手伝って頂いていたが、シリカ微粒子からなるコロイド結晶の隙間で合成し、シリカを除いたインバースオパール構造を有する多孔ゲルが構造色を示すことを発見し、ゲルの膨潤収縮によって構造色が変化することを報告した。この研究は、中山博士の研究と合流し、分子認識構造色センサーの研究へと発展した(図7)²⁰。

この時期(1992年～2002年頃)は、横浜国大に赴任してからの10年間で、研究室の整備とともに、米国留学で広げた関心に従って研究の幅を広げたとも言えるし、また自分の研究の方向性を模索して、もがいていた時期とも言える。

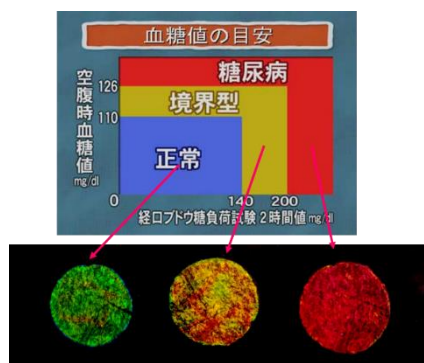


図7 フェニルボロン酸を導入したグルコースに応答して膨潤度変化するゲルに、インバースオパール構造を持たせることによる、グルコース濃度に応答した構造色変化。²⁰

イオン液体の本格的な研究

前述したイオン液体の基礎物性理解に関しては、イオン液体がどうして溶媒無しに電離液体として振舞うのかという点を解明したかった。そこで、PFG-NMR を利用してその輸送現象を調べた。イオン伝導率測定から求まるモル伝導率と PFG-NMR から測定されるカチオン、アニオンの自己拡散係数と Nernst-Einstein 式から求まるモル伝導率の比をイオン性 (ionicity) と定義して、多くの汎用イオン液体について系統的に調査した^{21,22}。その結果、ionicity は、カチオン、アニオン間のクーロン相互作用と、イオン間の van der Waals 力の微妙なバランスに影響されることを明らかにした(図8)。特に、van der Waals 力が関与するという特徴は、従来研究さ

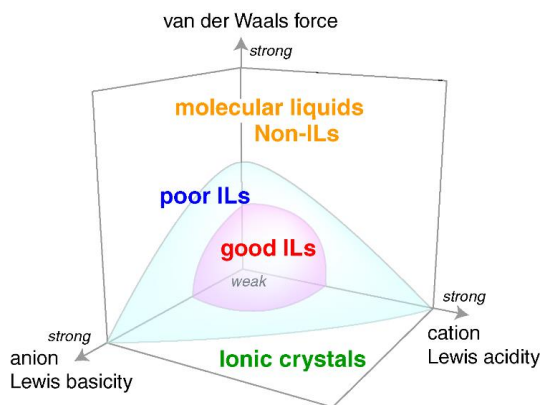


図8 イオン液体の ionicity を決めるアニオンの Lewis 塩基性、カチオンの Lewis 酸性、イオン間の van der Waals 力。²² Good ILs: ionicity が 1 に近い ILs ; poor ILs: ionicity が 1 より低い ILs.

Looking back

れていた高温熔融塩には無い事実であったので、注目された。この研究で中心的役割を果たしてくれたのが、徳田博士である。またこれらの研究は、都築誠二氏（産総研つくば）、篠田 渉氏（岡山大学教授）らによる計算結果とも対応させた。この関連の原著論文4本が1000回以上引用されている。

クロロアルミナート系イオン液体と高分子からなるイオン伝導体の研究は、水や酸素にも安定なイオン液体を用いた研究に発展した。特に、ビニル系モノマーをイオン液体に溶かし、そのまま重合してゲル化でき、重合後も相溶している系をイオンゲルと名付けて研究を進めた(図9)¹⁸。前述した野田博士や、M.A.B.H. Susan 博士(ダッカ大学教授)がこの研究を進めてくれた。さらに、イオン伝導性増大のためのもう一つの方法論と考えていた、構造緩和時間と伝導緩和時間のデカップリングはこの系で証明した。従来のポリエーテル系電解質と比較したときの顕著な違いは、イオン液体の高分子に対する可塑化効果とセグメント運動からデカップリングしたイオン輸送であった(図10)²⁴。この研究のためには広温度範囲(-70~130°C)でのイオン伝導性の精密測定が必要で、関 志朗博士(工学院大学准教授)が徹夜で頑張ってくれた。その結果、電解質溶液に匹敵するイオン輸送性が実現し、同時に不揮発性と熱安定性はイオン液体の特性から確保された。さらに高分子の化学構造は、イオン液体の ionicity に影響を与えることも見出した。

高分子以外でイオン液体を固体化する方法として、ナノ粒子の添加がある。その当時、イオン液体中でナノ粒子(金属、半導体、酸化物等)を合成したり、安定分散させたりという研究が散見された。しかし、イオン液体はイオン強度が高いため、常識的にはコロイド分散のための良い分散媒とは考え難かった。そこで上野和英博士(横浜国大准教授)の博士課程のテーマに、イオン液体中にナノ粒子を分散させた系の検討を提案し、彼が系統的に研究を進めてくれた²⁵。モデルとしてシリカナノ粒子を選択して検討を加えた。その結果、やはり一般的にはイオン液体中にナノ粒子は分散し難く、凝集してネットワークを形成してゲル化する。この現

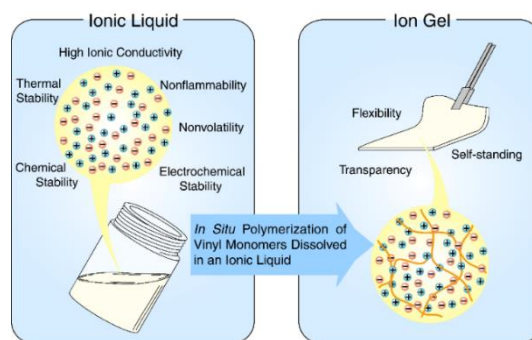


図9 イオン液体中のモノマーの in situ 重合によって得られるイオンゲル.¹⁸

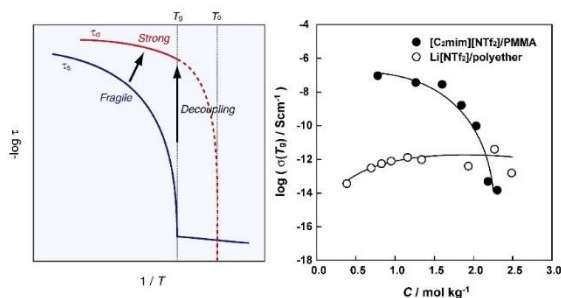


図10 構造緩和時間(τ_s)と伝導緩和時間(τ_σ)のデカップリングの概念(左図). ポリエーテル中のイオン伝導がカップリング輸送であるのに対し、イオンゲル中でのデカップリング現象.²⁴アメリカ化学会の許可を得て転載(右図).

Looking back

象を利用すると、5 wt%程度のシリカ粒子の添加でゲル化が始まり、15 wt%程度添加するとイオン液体が粉末になる事を見出した。しかし、このような大きな巨視的物性の変化に対し、系のイオン伝導性に殆ど変化がなく、イオン輸送と力学特性が大きくデカップリングしていることが分かった。この現象を利用すると、イオン液体を用いた固体電解質の創製が可能となり、ある企業による大型電池への展開も行われた。このような凝集現象が一般的であるが、ナノ粒子表面に対して特異的相互作用のあるカチオンあるいはアニオンがあると表面吸着し、さらにクーロン相互作用によって反対イオンが吸着し層状構造を形成して凝集し難くなる場合があることも分かった。溶媒和力と言われている分散機構である。さらにイオン液体に相溶性の高い高分子をナノ粒子上にグラフト化すると安定分散し、一定濃度以上でコロイドガラス化することも上野博士によって見いだされた。このコロイドガラスは、シリカ粒子径を上手く選択すると可視光を選択反射する構造色を呈することも見出された。

イオン液体の基礎物性および高分子やナノ粒子を複合化したイオンゲルのデカップリングしたイオン輸送を明らかにすることができたので、その後の研究は機能性イオン液体の創製に向かった²⁶。その一つが、プロトン性イオン液体の物性評価と無加湿中温型燃料電池への展開である²⁷。プロトン性イオン液体(PIL)とは活性プロトンをもつイオン液体で、最も広く用いられている方法は、ブレンステッド酸と塩基の間のプロトン移動反応による塩形成である。このプロトン移動反応は平衡反応であり、1 か 0 かという話でない事が面白かった。普段あまり気に留めないが、アンモニア水溶液は塩基性になるが、水酸化アンモニウムは単離できないことが良い例である。基本的には酸とプロトン化された塩基の間の ΔpK_a がプロトン移動の駆動力として重要な役割を果たすことが、梅林泰宏氏(新潟大学教授)らによっても指摘されている。実際に典型的な非プロトン性イオン液体(APIL)並みの耐熱性を備えるためには $\Delta pK_a > 15$ 、さらに酸・塩基の化学構造にも影響を受けるという結果を得ている。この研究は、M.S. Miran 博士(ダッカ大学教授)らによって進められた。さらにPILのionicityは、典型的なAPILのそれより低く、これまで検討した系では0.5程度が最大になる。構造異性体のPILとAPILを用いてカチオン・アニオン間の相互作用エネルギーを計算すると、10 kcal/mol程度PILの方が大きくなり、これはカチオンのNHとアニオンの間の水素結合が存在するためであることが都築博士らによって明らかにされている。このようなPILが、プロトン伝導体として機能するのはと着想し、野田博士らによって研究開始された。当初はH[NTf₂]とイミダゾール(Im)からなる二元系の相図や輸送特性を検討した。イオン伝導性の極大が、Im過剰な組成で認められ、これはGrotthuss型のプロトン輸送によることが分かった。また、これらの液体を電解質に用いて、液体型の水素・酸素燃料電池が無加湿下で作動することを見出した。しかし、中温型燃料電池(100~150°C程度)に展開するためには、耐熱性の観点から酸・塩基1:1の組成のPILでなければ中性分子が蒸発してしまうことも分かった。そこで100種以上のPILを合成して、その特性、特に水素酸化、酸素還元といった燃料電池反応の特性を調べてくれたのが中本博文博士(トヨタ自動車)であった。この探索研究のなかには、濱口宏夫氏(東京大学名誉教授)との共同研究もある²⁸。その結果、[(C₂H₅)₂CH₃NH][CF₃SO₃][(dema)[TfO]]が優れた特性を

Looking back

示すことを見出した。現在、この物質が燃料電池適用を目指した PIL の世界標準になっている。この結果を得て、[dema][TfO]を何とか膜型燃料電池に展開できないかと模索した。イオン液体を担持できて、かつ膜型燃料電池に適用できるような力学強度を備える膜は中々得られない。試行錯誤の結果、スルホン化ポリイミドが相溶性、力学強度、電気化学特性などの特性を備える事を見出した。スルホン化ポリイミドは他のアイオノマーと同様に、イオン部分と非イオン部分が相分離した構造を形成し、イオン液体はイオン部分に選択的に取り込まれ、かつイオン部分と非イオン部分が共連続構造を形成することが、輸送特性と力学特性を両立させる鍵と分かった。この複合膜を用いることにより、無加湿中温型燃料電池が構築できることを示した(図11)²⁹。この研究は、博士研究員の安田友洋氏(三菱マテリアル)、李承烈博士(釜山大学)が頑張ってくれた。スルホン化ポリイミドの薄膜成型性は、最近の CO₂ 選択透過膜の研究にも発展している。

また PIL を新しい材料創製の原料にする研究も進んだ。PIL の熱重量分析をすると、中には高温での残渣の量が著しく多い系が存在することは Miran 博士の研究で分かっていた。この点に着目し、新しい炭素材料の研究に展開したのが博士研究員の張世国氏(湖南大学教授)、Mahfuzul Hoque 博士(U. British Columbia)であった。PIL、特に硫酸水素塩、を無酸素下で炭化すると種々の高電子伝導性 N-doped Carbon が得られ、酸素還元触媒能、電気二重層キャパシタ特性、CO₂ 吸着能などの優れた材料創製に繋がった³⁰。

二番目の機能性イオン液体として、電子輸送性イオン液体の研究を行った。この研究は、柳田祥三氏(大阪大学名誉教授)と(株)フジクラと共同で色素増感太陽電池(DSSC)構築を目的に行われた。DSSCは Grätzel セルとも呼ばれる湿式太陽電池で、色素増感された TiO₂ フォトアノードで酸化反応が、対極で還元反応が起こる。光励起されてできた色素のホールによって酸化反応が起こる必要があるため、電子輸送を担うレドックス対としては電位の観点から、I⁻/I₃⁻が良く用いられる。これらは電解液中を迅速に輸送されることが重要であると同時に、電解液は揮発性が低く熱安定性に優れることが要求された。そこでイオン液体を研究していた私にお呼びが掛かった訳である。マイクロ電極を用いて I⁻/I₃⁻ のイオン液体中での輸送特性を測定したところ、このレドックス対の濃度増大に伴い、拡散係数が増大することを見出した³¹。すなわち、レドックス対の濃度を上げると電子輸送性が高くなるということである。一方、分子性溶媒中ではこのような現象は現れな

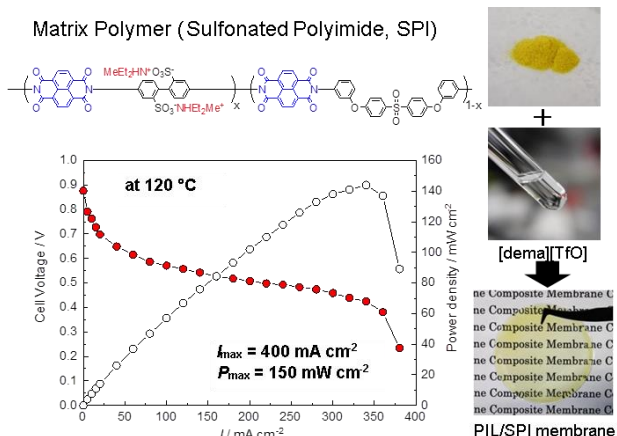


図11 プロトン性イオン液体([dema][TfO])とスルホン化ポリイミドからなる複合膜と、これを用いた無加湿中温形燃料電池の分極曲線。²

Looking back

かった。イオン液体中でのこの現象は、 I^- と I_3^- の間で I_2 の交換反応による構造拡散が起こっているためと考えられた。 I^- と I_3^- の間の二次反応であるこの交換反応は、アニオン同士の静電反発のため、一般的には起こり難い。しかし、イオン強度の高いイオン液体中では静電遮蔽が起こるために、促進されると結論した。一種の kinetic salt effect と考えられる。この研究で中心的に活躍してくれたのは、川野竜司博士(東京農工大学教授)、片伯部 貫博士(エプソン)である。イオン液体電解質は粘度が高いが、DSSC に適用すると、汎用の有機電解液に匹敵する特性が発現した。このイオン液体中での kinetic salt effect に関しては、高橋憲司氏(金沢大学教授)とも放射化学を使った研究で共同させて頂いた³²。川野博士は、ヒューマンメディアータ能力が高かった。柳田先生の研究室とは、スメクチック構造を有するイオン液体液晶を電解質に用いると I^-/I_3^- がスメクチック層間に濃縮されるため、構造拡散がさらに効率的に進むことを共同研究で進めてくれた³³。また、イオン液体電解質にシリカナノ粒子を添加すると、ゲル化するとともに I^-/I_3^- の輸送速度も速くなることを、片伯部博士が見出した。 I^-/I_3^- がシリカ表面にカチオンを介して特異吸着し、構造拡散のハイウエーを形成した結果と考えた。さらに、高分子イオン液体を用いた電解質を用いてフレキシブル電池が構築できることを Grätzel 先生と共同で発表することができた(図12)³⁴。

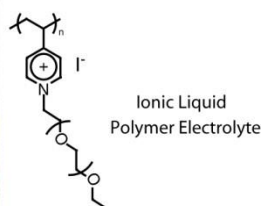


図12 高分子イオン液体を用いたフレキシブル色素増感太陽電池の構築³⁴

三番目の機能性イオン液体として、リチウムイオン伝導性イオン液体の研究を進めた。イオン液体の研究が活発化した当初から、イオン液体をリチウム電池電解質に適用することは世界中の多くの研究者の関心の的であった。現在、最高のエネルギー密度を有する二次電池はリチウムイオン電池 (LIB)であるが、その使用範囲や規模の増大に伴って、有機電解液を用いることによる安全性への懸念があるためである。また、LIB よりさらにエネルギー密度を増大させるために金属リチウム負極の利用が期待されているが、安全性の問題は LIB より深刻になる。我々も含め多くの研究者は、イオン液体中にリチウム塩を溶解した電解質の研究を始めた(図13(a))。同時に、リチウムイオンをカチオンとするイオン液体が出来ないかという課題に挑戦した。その結果、ボレートアニオンに電子求引基と PEO を導入する事によって、リチウムイオン液体を実現することができた(図13(b))。この研究は、菖蒲川 仁博士(旭化成)が頑張ってくれた。しかしその輸送特性は、通常の有機電解液と比較すると遥かに劣っていた。

その結果生まれたのが、トリグリム(G3)やテトラグリム(G4)などのグリム類と $Li[NTf_2]$ などの 1:1 混合物である溶媒和イオン液体である(図13(c))^{35,36}。この混合物が、イオン液体類似の性

Looking back

質を表すためには, $[\text{Li}(\text{G})]^+$ が安定で寿命が長く, 独立したイオンとして振る舞う必要がある (図14)。この混合物中では, Lewis 酸である Li^+ に対する, Lewis 塩基であるグライム(G)とアニオンの配位競合がある。溶媒和イオン液体が形成されるためには, グライムの配位による安定化が, Li^+ とアニオン間相互作用より優位になる必要がある。従って, アニオンの構造, グライムの構造によって溶媒和イオン液体が形成されるか否かは大きな影響を受ける。この研究には多くの博士課程学生が貢献してくれ, 田村 崇博士(ソニー), 吉田和生博士(BASF ジャパン), 張 策博士(CAST)などが中心となり進めた。また研究室内外の共同研究者の貢献も大きかった。研究室のスタッフになって頂いた上野博士には PFG-NMR を用いた, 梅林先生にはラマン散乱を用いた, 都築先生には計算科学を用いた, 溶媒和イオン液体形成判定に関して貢献頂いた。溶媒和イオン液体は海外の研究者も注目してくれて, J. N. C. Lopes 氏 (Tech. Univ. of Lisbon 教授), Rob Atkin 氏 (Univ. Western Australia 教授) などとの共同研究も進んだ。我々が, グライム錯体と呼んでいたこの液体に, 溶媒和イオン液体の命名をしてくれたのは Angell 教授であり³⁷, 世界的に広く市民権を得た感があり, 感謝している。

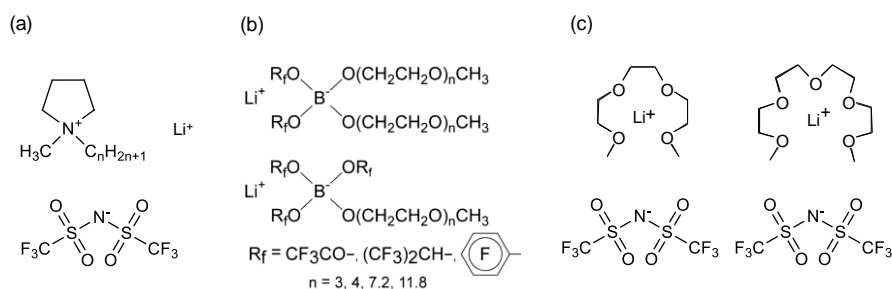


図13 リチウムイオン伝導性イオン液体創製の方法論。

グライム系溶媒和イオン液体には多くの興味深い特徴があることを見出した。

- 1) イオン液体類似の性質
- 2) 配位子であるグライム類の酸化安定性の増大
- 3) 他の電解液には見られないイオン性化合物の低溶解性(弱配位性)
- 4) 自由溶媒の活量低下さらには溶媒和イオンの不安定化による特異な電気化学反応

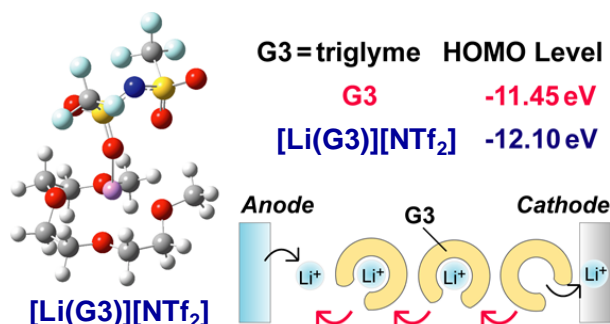


図14 グライム系溶媒和イオン液体の構造, 電子状態, および輸送機構の概念図。³⁶

Looking back

1)に関しては前述のように、この液体が基本的に、 $[\text{Li}(\text{G})]^+$ カチオンとアニオンから成ることに由来する。2)はグライムの酸素原子の孤立電子対が Li^+ に配位し、その強い電場効果を受けるために起こる。グライムの酸化はこの孤立電子対から電子が引き抜かれることによって開始するが、 Li^+ の強い電場効果によって引き抜かれ難くなる(HOMO レベルの低下)ため酸化安定性が増大する(図14)。この事実を端的に示したのが、グライム錯体を電解質に用いた、 LiCoO_2 の充放電の可逆性の提示であった。 LiCoO_2 はLIBでも用いられているカソード材料で、通常4.2 V vs. Li/Li^+ まで充電される。グライム等のエーテル類は還元には強いが、酸化には弱いため、これまで LiCoO_2 等の4 V級カソードを用いる電池の電解液には用いられてこなかった。グライム錯体を用いて、 LiCoO_2 の可逆的充放電を示した訳である。この可逆な充放電が起こるためには LiCoO_2 放電反応(Li^+ 挿入反応)に伴って生成した自由なグライムが配位子交換をして伝導に寄与することも見出した(図14)。3)もイオン液体類に見られる興味深い性質である。通常電解液に用いる溶媒は、電解質塩を十分に溶解・解離させるため、高誘電率溶媒が用いられる。従って、他のイオン性物質に対する溶解性も高い。しかし、イオン液体を構成する多くのイオンは、カチオンのLewis酸性もアニオンのLewis塩基性も低いいため、イオン性溶質の溶解性は低くなる。溶媒和イオン液体の場合には、グライムが全て Li^+ に配位し、自由な溶媒が殆ど無いためイオン性溶質の溶解性は低くなるとも考えられる。この事を利用して、放電生成物の溶解が深刻な問題であるリチウム硫黄電池やリチウム空気電池といった次世代二次電池電解質に適用することを着想した。リチウム硫黄電池の研究には、片山靖氏(慶應義塾大学教授)の研究室で学位を取った立川直樹氏(香川高専)が博士研究員として、さらに朴俊佑博士(KERI)、Zhe Li博士(GM)などが貢献してくれた。リチウム硫黄電池に適用する研究は、JSTのプロジェクトにも取り上げられ、現在も継続している。また、リチウム空気電池の研究には、Morgan L. Thomas氏(上智大准教授)が博士研究員として、また多々良涼一博士(東京理科大助教)、権會旻博士(現代自動車)が頑張ってくれた。4)の例は、グラファイトの電気化学インターカレーション反応に見られる。この反応は現在LIBの負極反応にも用いられているが、電解液中の溶媒和イオンがそのままインターカレートする(共挿入反応と言われる)とグラファイトの層間剥離が進行してしまい、負極として機能しなくなる。この共挿入反応を抑制するためには、溶媒の還元分解で生成する不働態膜が不可欠と考えられ、これを生成するためには炭酸エチレン等の溶媒が必要と考えられてきた。ところが、グライム錯体を用いると、グラファイトの可逆的な電気化学インターカレーション反応が進行した。興味深いことに、グライムの $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ に対するモル比が1を超えると(グライム過剰)共挿入反応が起こってしまうことが分かった。我々以外のグループでも、濃厚電解液を用いるとグラファイトの可逆的な電気化学インターカレーション反応が起こることが報告された。この研究は、今林先生の後継として研究室のスタッフになって頂いた獨古薫氏(横浜国大教授)が、文善俊博士(LGエレクトロニクス)や多々良博士らと検討を進めてくれた。グライム錯体のように濃厚電解液となり自由溶媒の活量が低下すると、溶媒和イオンが不安定になり、脱溶媒和しやすくなることが一因と考えられている。また獨古先生は、 Li^+ 以外の Na^+ 、 K^+ や Mg^{2+} などのイオンの溶媒和イオン液体の研究を、西川恵子氏(千

Looking back

葉大学名誉教授)の元で学位を取得して博士研究員となった万代俊彦氏(NIMS)や、寺田尚志博士(パナソニック)などとともに発展させた。

イオン液体と高分子を用いた刺激応答材料

イオン液体と高分子の複合化に関しても興味深い研究方向が見つかった。元々イオン液体への関心は、高分子との複合化にあったので、イオン液体中への高分子の溶解性については広範に検討した³⁸。イオン液体と相溶する高分子の研究展開に関し、前述のスルホン化ポリイミドを用いた複合膜は、無加湿燃料電池の電解質膜をきっかけに、アクチュエータやCO₂分離膜の研究に発展した。また溶媒和イオン液体を用いたイオンゲルは、耐熱性、難燃性の固体電解質として、リチウム系二次電池に展開可能であることを示した。ここでは、イオン性高分子アクチュエータの研究について少し詳しく述べる。この研究は日本にオリジナリティーがあり、Nafion膜の両側に無電解メッキで白金を析出させた膜が、加湿下で電圧印加によって屈曲運動することが報告された³⁹。構造としては、高分子の電解質膜を用いた電気二重層キャパシタと同じということになる。しかし、このようなイオン性アクチュエータはイオンが電場下で泳動することを運動の原理としているために、水中や十分に加湿した条件では可動するが、乾燥雰囲気や真空中では機能しない。そこで蒸発しないイオン液体の活用が始まった。我々は、ABAブロック共重合体を用い、Aブロックにイオン液体に不溶な高分子、Bブロックにイオン液体と相溶する高分子を選択して研究を開始した(図15)⁴⁰。この系は、Bブロックに選択的にイオン液体が溶解してイオン伝導パスを形成し、Aブロックが凝集して架橋点として働く熱可塑性弾性体となる。また電極には活性炭とイオン液体を含有する高分子を用いた。さらに屈曲運動機構を調べるために、イオン液体相溶ブロックにポリエーテルを選択し、ドーピングする電解質としてイオン液体に加えて、Li塩を用いた。この選択は、それまでの研究を大いに反映していて、Li塩でカチオン輸率が0.5以下であるのに対して、イオン液体では0.5以上であることが分かっていた。さらにイオンの大きさもこの両者で違う。その結果、電場印加によって屈曲運動する方向の異なるアクチュエータを実現できた。アクチュエータの屈曲運動は、イオン輸率とイオンの大きさの違いによる、電極層の体積変化に非対称が現れるためであることを証明した。この研究には、今泉 暁博士(広栄化学)が大きな貢献をしてくれた。その後、電極層に用いる炭素種の影響や、poly(ionic liquid)の活用の研究に発展し、竹岡先生のあとに着任した、小久保 尚氏(横浜国大特別研究教員)が、これらの研究も含め高分子合成の係る研究に貢献した。

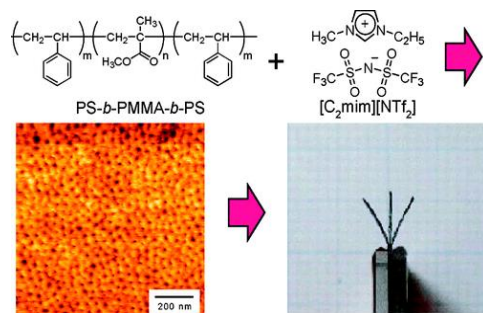


図15 イオン液体と polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate)-*b*-polystyrene ABA ブロック共重合体の複合膜を用いた高分子アクチュエータ。⁴⁰ アメリカ化学会の許可を得て転載。

Looking back

上記のような、イオン液体と高分子の相溶系のみならず、温度を上げると溶けたり(上限臨界溶液温度型, UCST 型), 逆に溶けなくなったり(下限臨界溶液温度型, LCST 型)という現象を見出した(図16)⁴¹。この研究の基盤を作ってくれたのが、博士課程に入り直してくれた上木博士である。特に LCST 型は、構造形成性溶媒和 ($\Delta H_{\text{mix}} < 0, \Delta S_{\text{mix}} < 0$) を伴い、水以外の溶媒中の高分子で観測されることは極めて珍しいので興味を持った。イオン液体中で LCST 型の相分離を示す高分子として、ポリベンジルメタクリレート(PBnMA) およびこの誘導体である側鎖にフェニル基を有するメタクリレート類、ポリエーテル等を見出した。この溶媒和による構造形成は興味深く、PBnMA 類ではイオン液体のイミダゾリウム系カチオンと高分子側鎖のフェニル基との間のカチオン- π 相互作用, ポリエーテルでは、芳香族カチオンの酸性プロトンとエーテル酸素の間の水素結合が、構造形成性溶媒和を形成していることが分かった。藤井健太氏(山口大学教授), 柴山充弘氏(東京大学名誉教授)らと共同で、高エネルギーX線回折と分子動力学シミュレーションにより PBnMA の溶媒和構造を検討した結果、イミダゾリウムカチオンはフェニル基を挟むように規則配列しているのに対し、[NTf₂]⁻アニオンはフェニル基のエカトリアル位に幅広く分布していることが示された⁴²。また、LCST の相分離温度(T_c)は、高分子構造、イオン液体構造、さらにイオン液体ブレンドによって敏感に変化することを見出した。この理由を探る目的で、西川先生と共同で、PBnMA のイオン液体溶液の高感度 DSC 測定を行った。その結果、溶解に伴う $\Delta H_{\text{mix}} < 0, \Delta S_{\text{mix}} < 0$ を証明することができ、さらにこれらパラメータの絶対値が、典型的な LCST 型相分離を起こす水溶性高分子などと比較して、1/10 程度と非常に小さいことが分かった⁴³。その結果、 $\Delta H_{\text{mix}}/\Delta S_{\text{mix}}$ で決まる T_c が、高分子構造、イオン液体構造の微小な変化で大きく変化すると結論された。高分子の化学構造やイオン液体構造と T_c の関係については、小玉康一氏(埼玉大学准教授)が博士研究員として系統的に研究を進めてくれた。

高分子の UCST および LCST 型の相分離の T_c が高分子やイオン液体の構造の僅かな変化で大きく変わる現象は、新規刺激応答材料の創製に使えると着想した。まず初めに取り組んだのが、高分子を三次元網目構造にしたゲルの膨潤・収縮応答である。PBnMA を用いたゲル(非イオン性ゲル)の体積相転移を、イオン液体中で初めて示すことができた。ゲルの膨潤・収縮は基本的に高分子鎖の共同拡散で起こるため、粘度が通常の溶媒より高いイオン液体中では変化が非常に遅い。この体積相転移を見出した上木博士は、2 晩位泊り掛けで実験してくれた。

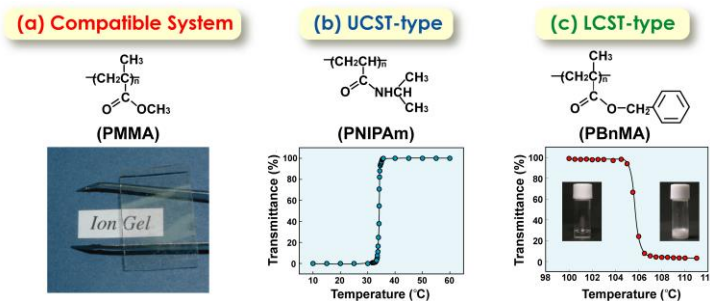


図16 イオン液体 ([C₂mim][NTf₂]) 中に完全相溶する PMMA, UCST 型相分離をする PNIPAm, LCST 型相分離をする PBnMA.⁴¹ アメリカ化学会の許可を得て転載。

Looking back

このイオン液体と高分子を用いた刺激応答材料の研究は、Timothy Lodge 氏(ミネソタ大学教授)が注目してくれた。当時 Lodge 先生は ACS の *Macromolecules* の Editor-in-Chief をして、我々にイオン液体と高分子のレビューを書くことを薦めてくれた⁴¹。これがきっかけでお付き合いが始まった。当時 Lodge 先生は、イオン液体中でブロック共重合体を作る自己集合の研究を始めていて、我々が発見した UCST および LCST 型の相分離と組み合わせることに興味を持ったと考えられる。丁度、博士号を取った上木博士が、ポスドク先として Lodge 研を選び、共同研究を進めるに至った。上述したゲルと異なり、ブロック共重合体は大きさが nm レベルなので、相転移にもなる応答の速さも好都合であった。ABA ブロック共重合体を例にとると、A ブロックに UCST あるいは LCST 型相挙動を示す刺激応答性高分子、B ブロックに相溶性ブロックを用いると、希薄系ではユニマーとミセルの間の転移を、濃厚系ではゾルとゲルの間の転移を温度でコントロールできることを示した(図17)⁴⁴。北沢侑造博士(日本ゼオン)、小林優美博士(広栄化学)などが貢献してくれた。相分離の T_c が高分子やイオン液体の構造の僅かな変化で大きく変わることに着目して、高分子中にフォトクロミック化合物を導入することを着想した。アゾベンゼン基を導入するとその光異性化状態に依存して、UCST あるいは LCST の T_c が大きく変化することを見出した。このようなセグメントを A ブロックに有する ABA ブロック共重合体/イオン液体系では、ある温度域で光によるユニマー・ミセル転移、ゾル・ゲル転移の誘起が可能となった。この研究にも上木博士が貢献してくれた。さらにこの現象を、光治癒材料に展開することを思いついた⁴⁵。傷のある部分に紫外光をあてて、その部分のゲルを一部ゾル化して傷を埋め、その後可視光をあててゲルをゾルに戻せば光治癒ができることを示した(図18)⁴⁵。馬 暁峰博士(南京林業大講師)が力学特性や治癒特性に優れる高分子の創製を行った。この研究はさらに発展して、アゾベンゼン基を高分子でなくイオン液体中に導入した系でも光による分子集合状態の可逆的变化が実現できることを、王彩虹博士(四川大准教授)が見出してくれた⁴⁶。最近のイオン液体を用いた刺激応答材料の研究に関しては、玉手亮多氏(NIMS)、橋本 慧氏(東京大学特任助教)が博士研究員として活躍してくれた。

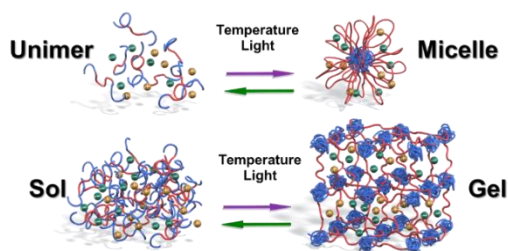


図17 イオン液体とブロック共重合体からなる自己組織体の温度や光による集合状態の可逆的制御。⁴⁴

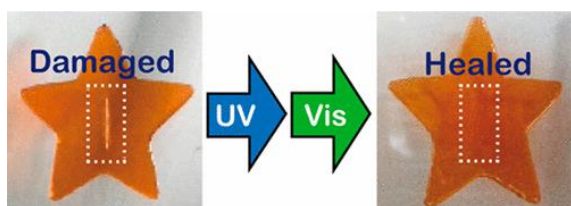


図18 アゾベンゼン基を有するブロック共重合体の光誘起ゾルゲル変化を利用した光治癒材料の提案。⁴⁵

Looking back

川の流れるように

自分の研究領域を自分で切り拓いて来たという自負はある。また「自分の発表論文が世界の研究を動かしている」と感じられるような研究者としての醍醐味も味わうこともできた。一方で、これまで述べて来たような研究を行えたのも、一緒に研究を進めてくれた大学院生、博士研究員や共同研究者が優秀で、その力を借りて来ただけかなと思うこともある。本文中で、学生に関しては博士号を取得した方を中心に記したが、名前は記せなかったが修士までで立派な研究をしてくれた多くの学生がいる。ここに謝意を表したい。また、特にイオン液体を用いた研究に関しては、2005～2010年に実施された科研費の特定領域研究「イオン液体の科学」やさらにその後発足した本会「イオン液体研究会」の先生方と、多くの共同研究をさせて頂いた。また海外の共同研究者は、イオン液体の国際会議「Congress on Ionic Liquids (COIL)」がきっかけで知り合った方も多い。これら諸々に感謝したい。一方、大きくズームアウトして観ると、私が関係した分野では、研究を始めた頃の白川先生の研究から2019年の吉野 彰先生のノーベル化学賞の研究に繋がる潮流が、時代の要請もあり脈々と流れていた気がする。時代が研究の流れを作り、その流れに乗ってきたのかなと思う事もある。「川の流れるように」である。

Looking back

References

- 1) M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2021**, *94*, 2739.
- 2) M. Watanabe, *Electrochemistry*, **2016**, *82*, 642.
- 3) H. Shirakawa, E. J. Lous, A. G. MacDiamid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 578.
- 4) M. B. Armand, J. M. Chabagno, M. J. Duclot, In *Fast Ion Transport in Solids*, P. Vashishta, J. N. Mundy, G. K. Shenoy, Eds. North-Holland, New York, 1979, pp. 131-136.
- 5) M. Watanabe, N. Ogata, *Br. Polym. J.* **1988**, *20*, 181; 渡邊正義, *高分子* **1993**, *42*, 702.
- 6) M. Watanabe, K. Sanui, N. Ogata, T. Kobayashi, Z. Ohtaki, *J. Appl. Phys.* **1985**, *57*, 123.
- 7) M. Watanabe, M. Itoh, K. Sanui, N. Ogata, *Macromolecules* **1987**, *20*, 569.
- 8) R. A. Reed, L. Geng, R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **1986**, *208*, 185.
- 9) M. Watanabe, M. L. Longmire, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2614.
- 10) M. Watanabe, T. T. Wooster, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4573.
- 11) M. J. Pinkerton, Y. Le Mest, H. Zhang, M. Watanabe, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3730.
- 12) *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, Number 20, C. Austen Angell 特集号表紙.
- 13) A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, M. Watanabe, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1541; 渡邊正義, *高分子* **1995** *44*, 312.
- 14) M. Watanabe, S. Yamada, K. Sanui, and N. Ogata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 929.
- 15) C. A. Angell, C. Liu, E. Sanchez, *Nature* **1993**, *362*, 137.
- 16) 渡邊正義, 野田明宏, 金子健人, 川野竜司, *化学と工業* **2001**, *54*, 281.
- 17) M. Watanabe, H. Nagasaka, N. Ogata, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12294.
- 18) M. Watanabe, T. Akahoshi, Y. Tabata, D. Nakayama, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5577.
- 19) S. Imabayashi, K. Ban, T. Ueki, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 8834.
- 20) D. Nakayama, Y. Takeoka, M. Watanabe, K. Kataoka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4197.
- 21) H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 19593.
- 22) K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1649.
- 23) M.A.B.H. Susan, T. Kaneko, A. Noda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4976.
- 24) S. Seki, M. A. B. H. Susan, T. Kaneko, H. Tokuda, A. Noda, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 3886.
- 25) K. Ueno, M. Watanabe, *Langmuir* **2011**, *27*, 9105.
- 26) M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 7190.
- 27) T. Yasuda, M. Watanabe, *MRS Bull.* **2013**, *38*, 560.

Looking back

- 28) H. Nakamoto, A. Noda, K. Hayamizu, S. Hayashi, H. Hamaguchi, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1541.
- 29) S.-Y. Lee, A. Ogawa, M. Kanno, H. Nakamoto, T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9764.
- 30) S. Zhang, M. S. Miran, A. Ikoma, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1690.
- 31) R. Kawano, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2005**, 2107.
- 32) K. Takahashi, S. Sakai, H. Tezuka, Y. Hiejima, Y. Katsumura, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B.* **2007**, *111*, 4807.
- 33) N. Yamanaka, R. Kawano, W. Kubo, N. Masaki, T. Kitamura, Y. Wada, M. Watanabe, S. Yanagida, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4763.
- 34) R. Kawano, T. Katakabe, H. Shimosawa, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, H. Matsui, T. Kitamura, N. Tanabe, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1916.
- 35) M. Watanabe, K. Dokko, K. Ueno, M. L. Thomas, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1660.
- 36) K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13121.
- 37) C. A. Angell, Y. Ansari, Z. Zhao, *Faraday Discuss.* **2012**, *154*, 9.
- 38) T. Ueki, M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2012**, *85*, 33.
- 39) K. Asaka, K. Oguro, Y. Nishimura, M. Mizuhata, H. Takenaka, *Polym. J.* **1995**, *27*, 436.
- 40) S. Imaizumi, H. Kokubo, M. Watanabe, *Macromolecules* **2012**, *45*, 401.
- 41) T. Ueki, M. Watanabe, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3739.
- 42) M. Matsugami, K. Fujii, T. Ueki, Y. Kitazawa, Y. Umabayashi, M. Watanabe, M. Shibayama, *Anal. Sci.* **2013**, *29*, 311.
- 43) T. Ueki, A. Ayusawa Arai, K. Kodama, S. Kaino, N. Takata, T. Morita, K. Nishikawa, M. Watanabe, *Pure & Appl. Chem.* **2009**, *81*, 1829.
- 44) R. Tamate, K. Hashimoto, T. Ueki, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 25123.
- 45) T. Ueki, R. Usui, Y. Kitazawa, T. P. Lodge, and M. Watanabe, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5928.
- 46) C. Wang, K. Hashimoto, R. Tamate, H. Kokubo, M. Watanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 227.

イオン液体が拓くマグネシウム金属電池

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 先進蓄電池研究開発拠点
万代俊彦

1. はじめに

凝り性なくせに堪え性がない。やり始めると細部まで徹底しないと気が済まない。にもかかわらず情熱を維持できない。キッチン収納には謎の調味料と謎のリキュールが所せましと並び、ただでさえ狭いキッチンをよりコンパクトな空間としていた。そんな自分が飽きもせず、6年以上も同じ研究テーマに挑戦している。どこにその魅力が、と問われても即答できない。そんな不思議な、好奇心をちょうど良い具合にかきたてる存在、それがマグネシウム金属電池(電解液)である。マグネシウム金属電池とは、負極活物質にマグネシウム金属を用いた蓄電池である。マグネシウムを電池利用する利点としては、主に材料コストと安全性が挙げられる。マグネシウムの地殻埋蔵量はリチウムの1700倍、海水からも採取できることから昨今懸念されている外交的なリスクが小さく、価格もアルミニウムに比肩する¹⁾。またリチウムをはじめとしたアルカリ金属とは異なり、マグネシウム金属は空气中で安定な酸化被膜を表面に形成するため安全に取り扱いが可能である。さらには2価の酸化還元反応を利用することができるため、グラム当たりの容量密度はリチウムイオン電池で用いられている炭素材料の約6倍にも上る(図1)。このようなマグネシウム金属の地質学的、化学的特長からマグネシウム金属電池は、コスト性・安全性・蓄電容量を備えた蓄電池として、例えば減災や防災に資する大容量エネルギー貯蔵デバイスへの展開が期待されている。

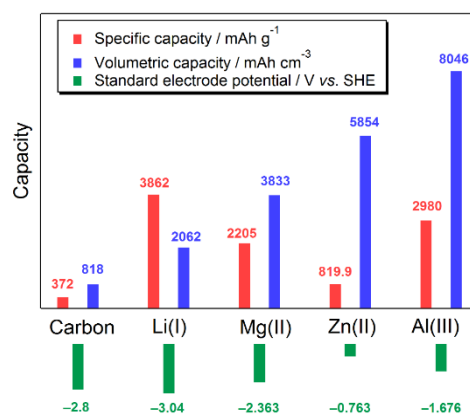
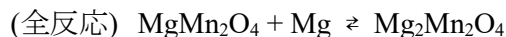
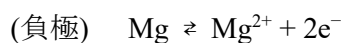


図1. 各種負極活物質の容量密度および電極電位

電池は大きく分けて正極・負極・電解質の3要素から構成されており、容量や出力など電池の理論性能を直接決定づけるのは、正極および負極である(言い換えれば容量や出力の計算に電解質は関与しない)。しかし実電池において、電池性能は電解質の種類に強く依存する。電解質は、正極と負極を物理的に隔て、キャリアイオンの授受および輸送をもって正負極間における電極反応を仲介する。すなわち、電極と電解質の界面におけるキャリアイオンの授受および電解質中のイオン輸送のしやすさが電極反応に多大な影響を与え、電池の実効性能が変化する。そのため既に商用化されているリチウムイオン電池でさえも、その性能を最大限引き出すために、より良い電解質を見つけ出すべく多くの企業で研究開発が精力的に行われている。MgMn₂O₄ 正極を例として、マグネシウム金属電池の電池式は下記のように表される(係数は省略)。

Topics



マグネシウム金属の電気化学的溶解析出反応が、負極の基礎反応であることがお分かりいただけるかと思う。式で表すと非常に簡単なこの負極反応こそが、マグネシウム金属電池実現における最大の障壁なのである。本稿ではまず、マグネシウム金属電池電解質に求められる要件を整理したい。厳しい現実が待っている。しかし厳しくともどこかに活路はあると信じ研究を続けた結果、幸運にも筆者はそれを馴染みのあるイオン液体に見出した。イオン液体の優しさ(包容力)が染みだ。残念ながら現在は非イオン液体の電解液系にシフトしつつあるが、イオン液体電解質はマグネシウム金属負極の学理の深化に著しく貢献し、マグネシウム金属電池研究ステージを躍進させた立役者であることに疑いの余地はない。ここではイオン液体が拓いたマグネシウム金属電池のサイエンスについて、具体例を交えながら解説する。

2. マグネシウム金属電池電解質開発の難しさ

電解質への要件はいくつか挙げられるが、中でも『マグネシウム析出溶解活性を有すること』が難しく、電解質構成要素の選択肢がかなり絞られる。図 2 に筆者がこれまで検討してきた成果に文献情報を加えてまとめた、電解液組成とマグネシウム析出溶解活性の関係図を示す(busyな図で申し訳なく思う)。矢印の多くが不活性・低活性に向かっている。まさに死屍累々である。溶媒の選択肢としては、エーテルと一部のジアルキルスルホンに限定される²⁾。マグネシウム塩の対アニオンに関して、イオン液体でも馴染みのある BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- はマグネシウム金属との親和性が低く、電解液成分として好ましくない³⁻⁷⁾。近年電池分野でホットな bis(fluorosulfonyl)amide (FSA)に至っては、マグネシウム金属をほぼ完全に不活化してしまう^{8,9)}。その点リチウム金属はニトリルやアミドなど含窒素溶媒とは相性が悪いが、多種多様な溶媒・アニオンを許容でき、包容力に圧倒的な差がある。マグネシウム系電解質の多くは、支持塩+溶媒から成る電解質にさらにハロゲン化物を添加すると活性が発現あるいは向上する(図2参照)。活性発現/向上の原理については後述するが、ハロゲン化物の添加は同時に腐食問題をもたらす。電池は構成材の多くが金属であるため、電解質は非腐食性である必要がある。このようにマグネシウム電池電解液開発においては、極めて限定された探索領域からマグネシウム塩および溶媒を選び出さなければならず、幅広い知見に加え、折れない精神力・忍耐力・柔軟性が試される。

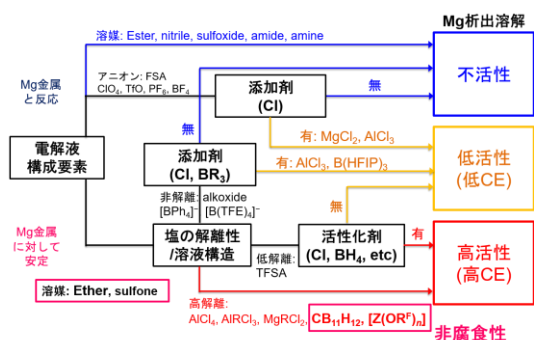


図 2. 電解液構成要素とマグネシウム析出溶解活性の関係図

3. イオン液体×マグネシウム金属電池

3.1 補助溶媒としてのイオン液体

そんな気難しいマグネシウム電解質にあつて、イオン液体とは比較的良好な関係を構築している(ように思う)。次節で少し説明するが、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA)系イオン液体はマグネシウム金属との親和性に優れる。そのためテトラヒドロフランなどの低沸点エーテルを主成分とする典型的なハロゲン系マグネシウム電解質と[TFSA]系イオン液体を混合することで、マグネシウム析出溶解活性を維持しながら耐熱性の大幅な向上が見込める。詳細は森田らの包括的な検討を参照されたい¹⁰⁻¹²。Mg[TFSA]₂をグライム(glyme; Gn = CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃)に代表されるオリゴエーテルに溶解した電解液は、マグネシウム析出溶解活性を示す数少ない非腐食性電解液である¹³⁻¹⁶。北田らは Mg[TFSA]₂/glyme/イオン液体で構成される電解液からのマグネシウム電析を報告している^{17,18}。汎用マグネシウム電解液へのイオン液体混合は、耐熱性もさることながらイオン伝導度の向上にも寄与しており、マグネシウム電析にかかる電流密度が 1 桁程度増大する効果も認められている。

3.2 主溶媒としてのイオン液体

3.2.1 イオン液体とマグネシウム金属の親和性

エーテル-イオン液体混合溶媒は電解液特性改善に一定の効果はあるものの、エーテルの揮発性は依然課題として残る。高エネルギー密度のマグネシウム金属電池を実現するには遷移金属酸化物を正極活物質とする必要があり¹⁹、酸化物の結晶格子中でマグネシウムイオンを円滑に拡散させるためには高温条件が必須となる²⁰。また高温では遷移金属イオンのアノード溶解が促進されるため、それを抑制する機能も求められる(実はこの機能こそがイオン液体をマグネシウム電解液に適用した最たる動機である)。特定物質(イオン)の溶解抑制と聞いて想起されるのが、イオン液体の異常溶解特性である。渡邊らはカチオン、アニオンともに弱配位性のイオンのみで構成されるイオン液体が、リチウム硫黄電池における往年の課題であった多硫化物(ポリスルフィド)の溶解を抑制するキーマテリアルであることを見出し、液体電解質を用いたリチウム硫黄電池のコンセプトを実証するに至った²¹⁻²⁴。耐熱性、不揮発性、さらに異常溶解特性を備えたイオン液体は、マグネシウム金属電池電解質としてこれ以上ない適切な溶媒と言える。[TFSA]を始め、アミドアニオンを対アニオンとしたイオン液体は熱安定性に優れる。そこでまず、これらアミドアニオン系イオン液体とマグネシウム金属の親和性を系統的に評価した。カチオンには電気化学的な安定性に優れる脂環式の *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium [PYR₁₃]⁺を選択した。マグネシウム片を各種イオン液体に 25 °C あるいは 100 °C で 24h 浸漬し、洗浄・乾燥後の表面の化学組成をエネルギー分散型 X 線分析(EDX)および X 線光電子分光法(XPS)により分析した。EDX 分析結果を図 3 に示す。明確なアニオン依存性が認められ、[PYR₁₃][TFSA]に浸漬したマグネシウム片では Mg 元素比率が高い水準を維持していたのに対し、bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide [BETA] や [FSA]、dicyanoamide [DCA] に浸漬したマグネシウム片にはマグネシウム以外の元

Topics

素(FやS、N)が多量に検出された。ページ数の都合で詳細は省くが、[BETA]⁻、[FSA]⁻、[DCA]⁻それぞれ還元的に弱い結合があるらしく、還元剤であるマグネシウムにより結合が切れ、マグネシウム表面に分解物が堆積することが XPS スペクトルから分かった([FSA]⁻、[DCA]⁻については大方の予想がついていたが、化学的性質が[TFSA]に類似した[BETA]も分解してしまう点は興味深い)。[PYR₁₃][TFSA]は、マグネシウム電析を阻害しないことも Grignard 試薬を含む混合電解液からの電析試験から分かっており、マグネシウム電解液の溶媒として最適なイオン液体の一つであることが伺える(詳細は拙著参照⁹)。

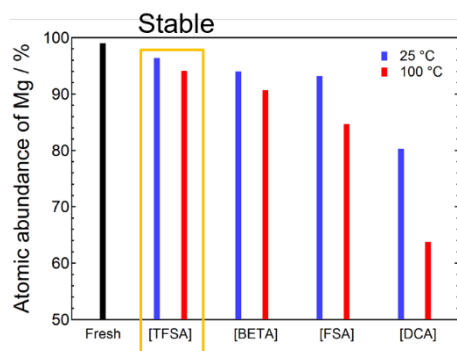


図 3. [PYR₁₃][amide]に浸漬したマグネシウム片表面におけるマグネシウム元素存在比率。

3.2.2 溶媒和構造制御: 反応の原理解明と電解液設計による副反応抑制

以上の予備検討を踏まえて、[PYR₁₃][TFSA]を溶媒に、Mg[TFSA]₂を支持塩とした電解液で電気化学的マグネシウム析出溶解が可能かと言うと、そうは問屋が卸さないのがマグネシウム金属負極のつれないところである。(ごく一部例外はあるものの)イオン液体+マグネシウム塩からのマグネシウム電析は極めて困難である。Mg(II)は強ルイス酸であるためルイス塩基であるアニオンを強く引き付ける。例えば Mg[TFSA]₂/[PYR₁₄][TFSA]中には [Mg(TFSA)₃]⁻や[Mg(TFSA)₄]²⁻が、Mg[TFSA]₂/[PYR_{1,201}][TFSA]から構成される結晶には $n[Mg(TFSA)_3]^n$ というポリアニオンが存在することが示されている^{25,26}。マグネシウムを電気化学的に析出させるためには Mg(II)からアニオンを引きはがす必要があるが、2 価の正電荷からアニオンを取り払うのは困難であろう。そこで高解離度を期待して Mg[B(HFIP)₄]₂ (HFIP = hexafluoro-iso-propoxy)を支持塩として [PYR₁₃][TFSA]に溶解させてみたところ、残念なことに [PYR₁₃]₂[TFSA][B(HFIP)₄]で表されるイオン性固体が即座に析出した...(図 4。忍耐力が試された場面の一つ)。見方を変えて活性な電解液に目を向ける。前述のように、Mg[TFSA]₂/glyme は電気化学的マグネシウム析出溶解活性を発現する。つまり溶媒である glyme が活性を決定づける鍵であることが推察される。Mg[TFSA]₂と glyme は、glyme 鎖長や組成比によって様々な溶媒和物を形成する。例えば Mg[TFSA]₂と tetraglyme (G4)はモル比 1:1 で安定錯体を形成する^{16,18}。この錯体は融点が約 140 °C であり、融解後も 220 °C 程度まではその構造が維持される¹⁶。錯体の融液を電解液としたところ(広義の溶媒和イオン液体)、予想通りマグネシウム析出溶解活性を発現した(図 5)。このことからマグネシウム-エーテル溶媒和物が、電気化学活性種であることが分かる。そこで Mg[TFSA]₂ではなく、[Mg(G4)][TFSA]₂を支持塩として改めて [PYR₁₃][TFSA]に溶解した電解液について電気化学試験を実施すると、マグネシウム析出溶解活性を示した(図 5)⁹。溶液のラマン分光分析および溶液から析出した固体の結晶構造解析から、溶媒和構造[Mg(G4)]が溶液中でも保持されていることが示唆され、これらの結果もマグネシウム-エーテル溶媒和物が活性種であることを支持している。

Topics

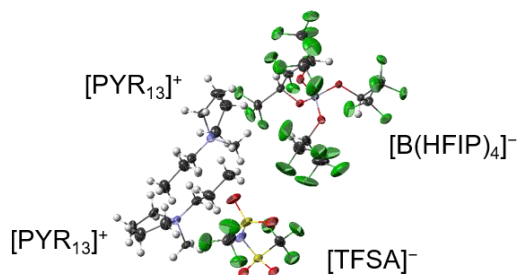


図 4. $[\text{PYR}_{13}]_2[\text{TFSA}][\text{B}(\text{HFIP})_4]$ の結晶構造。
 $\text{Mg}[\text{B}(\text{HFIP})_4]_2/[\text{PYR}_{13}][\text{TFSA}]$ から析出。

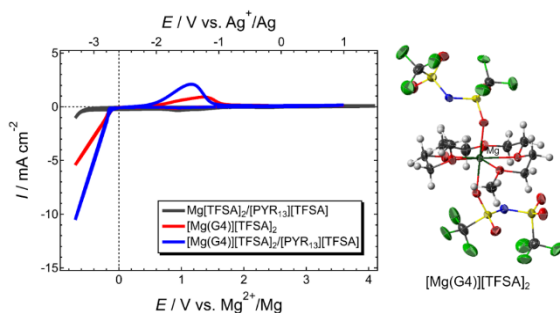


図 5. (左) $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ 融液および
 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2/[\text{PYR}_{13}][\text{TFSA}]$ 中における Pt
電極のサイクリックボルタモグラム。
 $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2/[\text{PYR}_{13}][\text{TFSA}]$ の測定結果も併せ
て掲載。(右) $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ の結晶構造。

さて、晴れて電気化学的マグネシウム析出溶解活性なイオン液体電解液が誕生したわけだが、析出溶解の効率は 20%程度であり、析出反応の大部分を副反応が占めていることが分かる。電析物の元素分析の結果、 $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2/[\text{PYR}_{13}][\text{TFSA}]$ 電解液では $[\text{TFSA}]^-$ の還元分解が析出反応と同時に進行していることが判明した。他方、同じ Mg 塩を支持塩とする $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2/\text{glyme}$ にハロゲン化物を添加すると活性および効率が劇的に改善し、高純度のマグネシウム析出すら可能である²⁷⁻²⁹。ハロゲン化物添加は $[\text{TFSA}]^-$ 分解を抑制する効果がある。それでは $[\text{TFSA}]^-$ の還元耐性を決定づける物理化学的な因子は何だろうか。答えは $[\text{TFSA}]^-$ の配位状態にあった。前述したように、イオン液体電解液中において $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ 構造は維持されている。すなわち、 $[\text{TFSA}]^-$ は Mg(II)に対して直接配位しているのである(図 5)。一方、ハロゲン化物含有電解液ではハロゲン化物による配位交換が起こり、 $[\text{TFSA}]^-$ が解離している²⁷⁻²⁹。 $[\text{TFSA}]^-$ の解離状態と還元安定性は量子化学計算によりその関係性が示されており^{9,30}、端的に言うと Mg(II)に配位した $[\text{TFSA}]^-$ は Mg(II)の電場により大きく分極し、還元耐性が著しく低下する(図 6)。言い換えれば $[\text{TFSA}]^-$ を非腐食性かつ耐酸化性に優れた配位子により解離させることができれば、活性のみ向上させることも可能となる。そこで $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ に 2 当量の適当な分子を加え、溶媒和構造の制御を試みた。図 7 に $[\text{Mg}(\text{G4})(\text{DPSO}_2)_2][\text{TFSA}]_2$ および $[\text{Mg}(\text{G4})(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の結晶構造を示す(DPSO₂: dipropylsulfone, MIm: methylimidazole)。結晶中で $[\text{TFSA}]^-$ に替わりこれらの有機分子が Mg(II)に直接配位しており、狙い通り $[\text{TFSA}]^-$ を解離させることができた。尚、過剰量の MIm を添加すると $[\text{Mg}(\text{MIm})_6][\text{TFSA}]_2$ が生成することから、『2 当量』というのが重要なのであろう。これらの新規溶媒和物を支持塩としたイオン液体電解液の電解液特性を評価した結果、配位子依存性が確認された(図 8)。 $[\text{Mg}(\text{G4})(\text{MIm})_2][\text{TFSA}]_2$ の場

Topics

合は還元電流のみが観測され、対応する酸化電流は一切観測されなかった。 $[\text{Mg}(\text{MIm})_6][\text{TFSA}]_2$ がマグネシウム析出溶解不活性であることから、MIm により電析 Mg が即座に不活化されることが考えられる。一方 $[\text{Mg}(\text{G4})(\text{EPSO}_2)_2][\text{TFSA}]_2$ を支持塩とするとマグネシウム析出溶解活性が著しく向上した。析出溶解効率は 50% 超にも達した。電析物に含まれる $[\text{TFSA}]^-$ 由来の成分が著しく減少していることから、 $[\text{TFSA}]^-$ を $\text{Mg}(\text{II})$ から完全に解離させることが電解質の耐還元性を高めることに有効であることが実証された⁹。

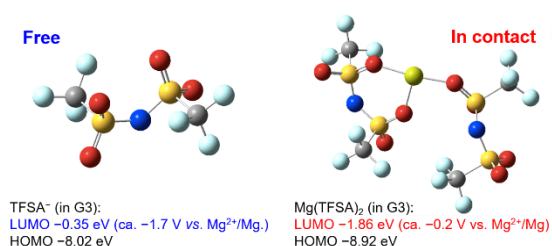


図 6. $[\text{TFSA}]^-$ の配位状態による HOMO-LUMO 準位の違い。

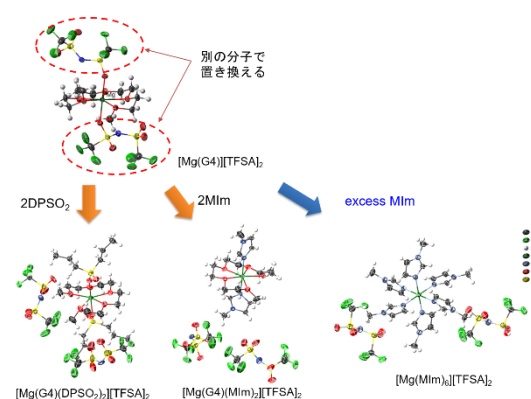


図 7. 各種 Mg 錯体の結晶構造

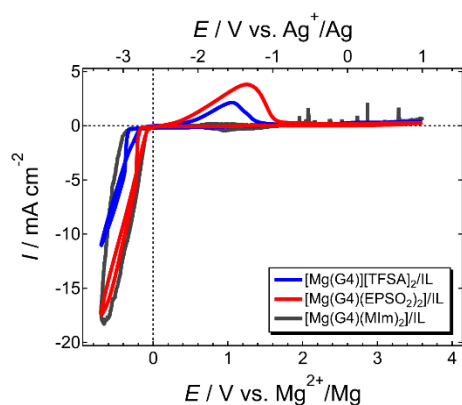


図 8. $[\text{Mg}(\text{G4})(\text{L})_2][\text{TFSA}]_2/[\text{PYR}_{13}][\text{TFSA}]$ の電気化学特性

イオン液体の”デザイナー性”を利用することで、分子性溶媒フリーなイオン液体電解質も創製できる。本質的なコンセプトは Mg 錯体/イオン液体電解液と同じである。ピロリジニウムカチオンや 4 級アンモニウムカチオンにエーテル結合(オリゴエーテル)を導入することで側鎖にエーテル性配位子能を付与、さらに $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ を支持塩とすることで、イオン液体電解液中でもマグネシウムの電気化学的析出溶解が可能となる(BH_4^- は $[\text{TFSA}]^-$ よりもルイス塩基性が強く、また $\text{Mg}(\text{II})$ に直

Topics

接配位してもマグネシウムの酸化還元電位で分解されない耐還元性を持つ)^{8,31}。ただオリゴエーテル基の導入は粘性の大幅な上昇を招くため、円滑なイオン輸送が求められる電解質においては不利である。さらに BH_4^- は耐酸化性に乏しく電池の高電圧化が困難なこともあって、カチオンのみならずアニオンの設計に対してもさらに深く踏み込む必要がある。

3.3 無機(中温)イオン液体(熔融塩)

無機塩のみから構成される無機イオン液体(熔融塩)からもマグネシウムの電気化学的析出溶解が可能である。例えば $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2$ と $\text{Cs}[\text{TFSA}]$ からなる中温イオン液体(融点 $> 100^\circ\text{C}$) はそれぞれ単独ではマグネシウム析出溶解不活性であるが、 $\text{Li}[\text{TFSA}]$ を少量加えると活性を発現する^{32,33}。この無機イオン液体は 150°C 付近で安定な液体として取り扱いができ、さらに耐酸化性に優れる。室温で固体であるが故の電池作製におけるテクニカルな面に目をつづれば、耐熱性・耐酸化性が強く求められるマグネシウム金属電池に適した電解液の一つである。

3.4 電池適用: イオン液体が拓く 3 V 級マグネシウム金属電池

最後にイオン液体系電解質の電池適用性について述べる。高電位作動正極の一つであるスピネル構造の酸化物を安定に充放電するためには $3.7\text{ V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$ 以上の耐酸化性(E_{ox})が求められており、一般的なエーテル系電解液($E_{\text{ox}} = 3.3\text{ V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$)は充電過程で分解してしまう。さらに遷移金属イオンのアノード溶解も競合するため、充電反応は満足に進まない。一方、 Mg 錯体/ $[\text{PYR}_{13}][\text{TFSA}]$ の酸化端(E_{ox})は $4.1\text{ V vs. Mg}^{2+}/\text{Mg}$ であり、世界最高水準の耐酸化性を誇る。イオン液体を溶媒とすることでアノード溶解も劇的に抑制でき、 MgCo_2O_4 正極の安定な充放電を達成した(図 9)。支持塩を $[\text{Mg}(\text{G4})(\text{EPSO}_2)_2][\text{TFSA}]_2$ とすることで、充放電特性はさらに向上した(図 10)。アニオンを完全に解離させたことにより $\text{Mg}(\text{II})$ のイオン輸送特性や活量が上昇したことが、優れた充放電特性の要因と考えられる。

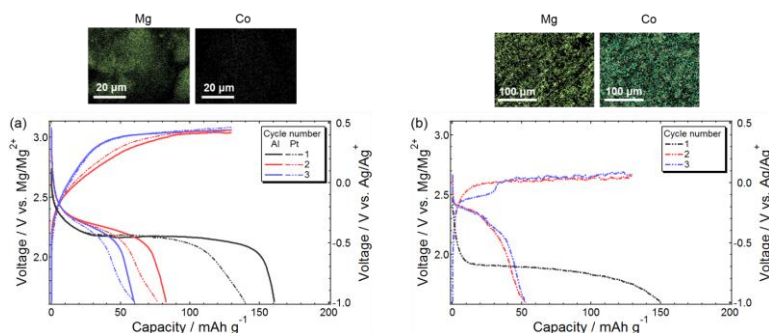


図 9. (a) $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2/[\text{PYR}_{13}][\text{TFSA}]$ 、(b) $\text{Mg}[\text{TFSA}]_2/(\text{G4}+[\text{PYR}_{13}][\text{TFSA}])$ (1:1 v/v) 中における MgCo_2O_4 正極の充放電挙動および、サイクル後の Mg 負極表面の EDX 分析結果。Reproduced from Ref. 9 with permission from the PCCP Owner Societies.

Topics

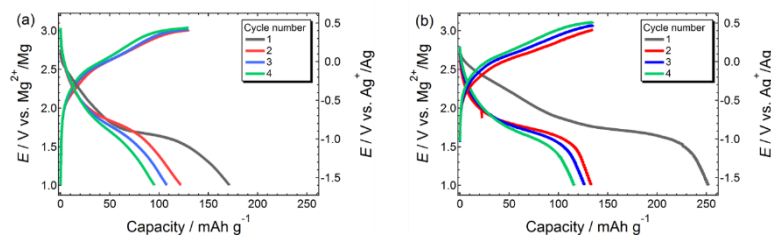


図 10. MgMn_2O_4 正極の充放電特性。電解液の支持塩として、(a) $[\text{Mg}(\text{G4})][\text{TFSA}]_2$ 、(b) $[\text{Mg}(\text{G4})(\text{EPSO}_2)_2][\text{TFSA}]_2$ を使用。Reproduced from Ref. 9 with permission from the PCCP Owner Societies.

Mg 錯体/[PYR]₁₃][TFSA]電解液は室温から 200 °C まで安定な液体として取り扱いできるため、特殊なセットアップや専門技術がなくとも簡単に電池を組むことができる。さらに耐酸化性のおかげで、これまで充電することすらできなかった正極の充放電ができるようになり、正極材料の研究開発が著しく活発化した。特に正極特性を最大限引き出す微細構造の理解が劇的に進展し、電池電圧約 3 V のマグネシウム金属電池の動作実証に至った。繰り返しになるが、耐熱性・耐酸化性・異常溶解特性のどれが欠けてもこれを達成することは不可能に近く、まさにイオン液体だからこそ切り拓けた地平だと強く思う。

4. おわりに

本稿では、マグネシウム金属電池の特に電解液にフォーカスし、筆者が直面していた開発課題を述べるとともに、イオン液体を武器に切り拓いてきたマグネシウム負極・電解液のサイエンスを紹介した。イオン液体電解液の恩恵はここで述べたものに留まらず、特に正極開発は飛躍的に進展し、ついには室温でも円滑に Mg^{2+} の挿入脱離が可能な活物質も見出されてきている^{34,35}。作動温度低下に伴い電解液もイオン液体系から弱配位性アニオンを用いたエーテル溶媒系にシフトしつつあるが^{36,37}、室温作動の 3 V 級マグネシウム金属電池実現も夢ではなくなってきた(図 11)。マグネシウム金属電池は次々世代電池の一つであり、実現にはこの先も沢山のブレイクスルー、パラダイムシフトが求められる。最終的な電池の構成は想像もできないが、失敗と成功ひっくり返るめたこれまでの研究のすべてが実電池化の礎となると信じて、引き続き情熱を持って取り組んでいきたい。

思えば人生の岐路にはイオン液体があった。何を隠そう、妻との出会いはイオン液体討論会の懇親会である。新型コロナウイルスの感染拡大が、そうした男女の出会いの場を奪っているというのは由々しき事態である。一日でも早く落ち着き、対面での研究会および討論会が再開することを心から願う。イオン液体がもたらした個人的な”えん”はさらに続き、千葉大学西川恵子教授の下で学位取得後は横浜国立大学・渡邊正義教授の研究室に産学連携研究員として採用いただいた。渡邊教授にはさらに海外留学も後押しいただいた。帰国後、マグネシウム金属電池分野での躍進を支えてくれたのもイオン液体であり、私の人生を形作ってきたのはイオン液体と言っても

Topics

過言ではない。などと調子いいことを言いながら、ここ最近では年間通して 20 時間程度しかイオン液体と戯れておらず、つかず離れず(若干離れ気味)の距離感に留まっている。そこは長距離相互作用を持つイオン液体である。多少離れても戻ってきたいと思わせる魅力がある。今後も適度な距離感で末永いお付き合いを続けていければと、イオン液体への一方的な慕情を吐露したところで本稿を締めたい。

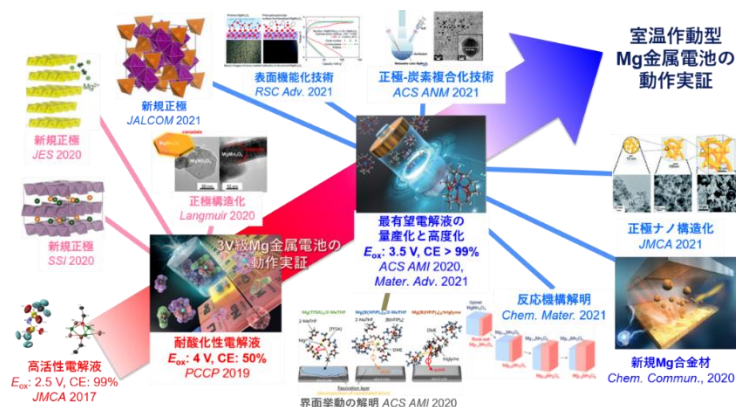


図 11. 主要な研究成果とそれによってもたらされた当該分野の発展 (E_{ox} : 耐酸化性, CE: 負極反応効率)

謝辞

本稿で取り上げた筆者の研究成果は、筆者が首都大学東京(現東京都立大学)、岩手大学、物質・材料研究機構在籍中に得られたものである。これらの研究は先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池(JST ALCA-SPRING; Grant No. JPMJAL1301)および先進蓄電池研究開発拠点(JST COI-NEXT; Grant No. JPMJPF1601)の支援を受けて実施された。関係各位に謝意を表す。

参考文献

1. Mineral commodity annual report 2019, https://www.mineralcommodities.com/wp-content/uploads/2020/04/LCM752_Annual-Report-2019_vFs.pdf
2. S.-J. Kang, S.-C. Lim, H. Kim, J. W. Heo, S. Hwang, M. Jang, D. Yang, S.-T. Hong, H. Lee, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 3174–3180.
3. G. Vardar, A. E. S. Sleightholme, J. Naruse, H. Hiramatsu, D. J. Siegel, C. W. Monroe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 18033–18039
4. Z. Zhang, Z. Cui, L. Qiao, J. Guan, H. Xu, X. Wang, P. Hu, H. Du, S. Li, X. Zhou, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, *Adv. Energy Mater.*, 2017, 1602055
5. E. N. Keyzer, H. F. J. Glass, Z. Liu, P. M. Bayley, S. E. Dutton, C. P. Grey, D. S. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 8682–8685

Topics

- I. Shterenberg, M. Salama, Y. Gofer, D. Aurbach, *Langmuir*, 2017, **33**, 9472–9478
- Y. Yang, W. Wang, Y. Nuli, J. Yang, J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2019, **11**, 9062–9072.
- M. Kar, Z. Ma, L. M. Azofra, K. Chen, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 4033–4036
- T. Mandai, K. Tatesaka, K. Soh, H. Masu, A. Choudhary, Y. Tateyama, R. Ise, H. Imai, T. Takeguchi, K. Kanamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **21**, 12100–12111
- 吉本信子, 森田昌行, *Electrochemistry*, 2012, **80**, 104–108.
- T. Kakibe, N. Yoshimoto, M. Egashira, M. Morita, *Electrochem. Commun.*, 2010, **12**, 1630–1633.
- N. Yoshimoto, M. Matsumoto, M. Egashira, M. Morita, *J. Power Sources*, 2010, **195**, 2096–2098.
- T. Fukutsuka, K. Asaka, A. Inoo, R. Yasui, K. Miyazaki, T. Abe, K. Nishio, Y. Uchimoto, *Chem. Lett.*, 2014, **43**, 1788–1790.
- Y. Oriksa, T. Masese, Y. Koyama, T. Mori, M. Hattori, K. Yamamoto, T. Okado, Z.-D. Huang, T. Minato, C. Tassel, J. Kim, Y. Kobayashi, T. Abe, H. Kageyama, Y. Uchimoto, *Sci. Rep.*, 2014, **4**, 5622.
- S. Y. Ha, Y.-W. Lee, S. W. Woo, B. Koo, J. S. Kim, J. Cho, K. T. Lee, N.-S. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 4063–4073
- S. Terada, T. Mandai, S. Suzuki, S. Tsuzuki, K. Watanabe, Y. Kamei, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 1353–1365.
- A. Kitada, Y. Kang, Y. Uchimoto, K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, D102–D106.
- A. Kitada, Y. Kang, K. Matsumoto, K. Fukami, R. Hagiwara, K. Murase, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, D389–D396.
- I. D. Johnson, B. J. Ingram, J. Cabana, *ACS Energy Lett.*, 2021, **6**, 1892–1900.
- M. Liu, Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, A. Jain, G. Ceder, K. A. Persson, *Energy Environ. Sci.*, 2015, **8**, 964–974.
- J.-W. Park, K. Yamauchi, E. Takashima, N. Tachikawa, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 4431–4440.
- K. Ueno, J.-W. Park, A. Yamazaki, T. Mandai, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 20509–20516.
- K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J.-W. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 2013, **160**, A1304–A1310.
- H. Moon, R. Tatara, T. Mandai, K. Ueno, K. Yoshida, N. Tachikawa, T. Yasuda, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 20246–20256.
- G. A. Giffin, A. Moretti, S. Jeong, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 9966–9973.

Topics

26. G. A. Giffin, J. Tannert, S. Jeong, W. Uhl, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 5878–5887.
27. M. Salama, I. Shterenberg, L. J. W. Shimon, K. K. Adamsky, M. Afri, Y. Gofer, D. Aurbach, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 24909–24918.
28. Y. Cheng, R. M. Stolley, K. S. Han, Y. Shao, B. W. Arey, N. M. Washton, K. T. Mueller, M. L. Helm, V. L. Sprenkle, J. Liu, G. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, *17*, 13307–13314.
29. T. Mandai, Y. Akita, S. Yagi, M. Egashira, H. Munakata, K. Kanamura, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 3152–3156.
30. F. Tuerxun, K. Yamamoto, M. Hattori, T. Mandai, K. Nakanishi, A. Choudhary, Y. Tateyama, K. Sodeyama, A. Nakao, T. Uchiyama, M. Matsui, K. Tsuruta, Y. Tamenori, K. Kanamura, Y. Uchimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 25775–25785.
31. T. Watkins, A. Kumar, D. A. Buttry, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 641–650.
32. M. Oishi, T. Ichitsubo, S. Okamoto, S. Toyoda, E. Matsubara, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, 2014, **161**, A943.
33. S. Okamoto, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi, Y. Kumagai, F. Oba, S. Yagi, K. Shimokawa, N. Goto, T. Doi and E. Matsubara, *Adv. Sci.*, 2015, **2**, 1500072.
34. K. Sone, Y. Hayashi, T. Mandai, S. Yagi, Y. Oaki, H. Imai, *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 6851–6860
35. H. Kobayashi, K. Samukawa, M. Nakayama, T. Mandai, I. Honma, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, **4**, 8328–8333.
36. T. Mandai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 39135–39144.
37. T. Mandai, Y. Youn, Y. Tateyama, *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 6283–6296.

第 11 回イオン液体討論会開催報告

東京工業大学物質理工学院
大内幸雄

2021 年 11 月 18 日(木)、19 日(金)の二日間にわたり、第 11 回イオン液体討論会を Web 開催致しました。当初の目論見では「ワクチン接種も済み、コロナ禍も落ち着くだろう」と考えておりましたが、中々どうしてコロナウイルスもしぶとく、紆余曲折を経て「対面」から「Web」へと再変更した次第です。現地実行委員会メンバーは、昨年開催の「イオン液体ワークショップ 2020」を仕切って下さった岩田先生(学習院大)、河合先生(神奈川大)に若手会の本林先生(名工大)、北田先生(京大)、岩橋先生(東工大)を加え総勢 6 名。本討論会でスタートさせる新しい試みもあり、実行委員の先生方にはフル回転で作業に携わっていただきました。デルタ株やオミクロン株の陰がチラつく中、「イオン液体研究会」を支えて下さる皆様方・事務局の方々、実行委員会からの突然の依頼、特に顕彰・評価を快くお引き受け下さった諸先生方、面倒な環境設定を乗り越え、ポスター発表に果敢にチャレンジしてくれた学生諸氏にも紙面をお借りして改めて感謝申し上げます。

第 11 回討論会は特別講演 2 件、口頭講演 24 件、ポスター講演 55 件で構成され、参加者総数は 161 名を数えました。初日の特別講演では名古屋大学の阿波賀邦夫先生に「界面分極を利用した有機エレクトロニクス」という題目で、二日目の特別講演では神奈川大学の堀久男先生に「亜臨界水を用いたフッ素系イオン液体の完全分解反応の開発」という題目でご講演頂きました。阿波賀先生はイオン液体を含む様々な有機積層系において、巨大過渡光電流や電気二重層トランジスタ、電気二重層光電セルが、界面分極の高度な制御によって達成出来る事を基礎学術の観点から丁寧に説き起こされました。堀先生には、我々が普段利用しているイオン液体が廃処理過程で様々な問題を引き起こしている事、また自身のご研究で効果的な分解処理法を確立しつつあることを実例に則して講じて頂きました。何れの先生も分野外の研究者にも臍落ちする大変貴重かつ有益な視点を提供され、学生や若手研究者にも学ぶ所の大きなご講演だったかと思えます。お二人の先生にはご多用の中、ご講演をお引き受けいただき誠に有難うございました。

本討論会では新しい企画を 2 件取り入れました。一点目は顕彰事業です。本討論会開催当初から続いておりますポスター講演賞に加え、今回から新しく口頭講演賞を設けました。栄えある最初の受賞者は ChemComm 賞に北田敦さん(京大)、GreenChemistry 賞に舟浴佑典さん(和歌山工業高専)が選出されました。また、ポスター講演賞には最優秀ポスター賞に鎌田健太郎さん(鳥取大)、優秀ポスター賞に春名開友さん(同志社大、東工大)、森崇裕さん(京大)、濱田滉之さん(同志社大)、長坂昌憲さん(名工大)がそれぞれ選出されました。7 名の受賞者の皆様、誠にありがとうございます。尚、審査に当たり、数多くの先生方にご協力を頂戴しましたことを此処に付記し、改めて感謝申し上げます。ポスター講演には昨年のワークショップと同じく Remo を使いました(図 1)。担当時間を A,B で仕切りましたが、ポスター 1 件当たりに割り当てられる 8 席の枠に

Meeting

入り切れず、周囲で待ち状態の方もチラホラおられました。また、前回好評だった「1分動画」へのリンクや「Abstract」へのリンクも貼りましたので利便性も向上したのではと思います。

2点目の新機軸はディスカッションセッションです。当日のプログラムを見て、「何、これ？」とお感じになられた方も多かったのではないのでしょうか。実は6月下旬の実行委員会で「Web開催」に舵を切った際、「Zoomだと質疑応答が今一つですね」という問題提起から出てきたアイデアでした。対面式討論会の休憩時間や食事時間の一コマ、ここかしこで講演者を囲んで質問やコメントの遣り取りがある、回りでは何となくその議論の行方を見守っている、そのような味わいをWeb討論会でも設けたい、、、といった狙いがありました。そこで、直前の3~7件の講演を一まとめにして講演者に再登壇をお願いし、会場からでも講演者同士でも質問・コメント何でも有りの時間枠をディスカッションセッションとして設けました。座長をお務め下さった先生方の絶妙な語り口と導入で講演者同士がコメントし合う、それを受けて会場からも質問が出る、座長も議論に加わる、、、といった密度の高いセッションが出来たように思います。講演者の「生の声」が参加者にも共有できたのは大きな収穫だったのではないのでしょうか。討論会後に前向きなコメントを沢山頂戴しましたし、SlackやZoomのチャットでは味わえない手法として、今後の検討に値する試みになったものと考えます。ご協力いただいた座長の先生方、講演者の皆様方、本当に有難うございました。

昨年の「イオン液体ワークショップ 2020」の開催報告で対面方式に向けて努力する旨のメッセージを記載させて頂きましたが、年が改まりましてもコロナ禍の状況はそれを許しませんでした。第12回イオン液体討論会は中村暢文先生(東京農工大)を実行委員長として2022年11月24日(木)、25日(金)に開催される運びとなっております。コロナ禍が収束し、対面式の開催が実現することを心から願うものですが、対面・Webを問わず、イオン液体研究が益々盛んになることを祈念して「第11回イオン液体討論会」の開催報告とさせていただきます。



図 1 Remo を使ったポスター会場(あるフロア、前半担当時間)の様子。右側にプログラム、アブストラクト、1分動画のリンクを貼り、利便性を向上させました。1件おきに duty ポスターが配置されます。ポスター1件当たりの客席数を8席に増やしたのですが、それでも席を確保できなかった方が周りにチラホラおられました。

Award

第 11 回イオン液体討論会 受賞者

2021年11月18日-19日に開催された第11回イオン液体討論会口頭講演において、口頭講演総数24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2022年3月31日現在で年齢が37歳以下の方です)。また、ポスター講演において、ポスター講演総数55件のうち、ポスター講演賞への応募が52件ありました(賞審査対象者は2022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5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 於オンライン(Zoom)

● Green Chemistry 賞 舟浴 佑典さん (和歌山工業高等専門学校)

2003: Photochromic Behavior of Ionic Liquids and Films Containing Cationic Diarylethenes

○舟浴 佑典¹、森 恵祐²、長濱 佑美²、小西 将平²、井口 眞²

(1.和歌山高専、2.市立山口東理大工)

本討論会では学術的・応用的に非常に興味深い講演が多数報告されておりましたが、その中から栄えある口頭講演賞に選出いただき、誠に光栄に思います。これからも、皆様に興味を持っていただけるような機能性イオン液体の開発研究に邁進していく所存です。改めて、発表共著者の皆様および関係各位に御礼申し上げます。

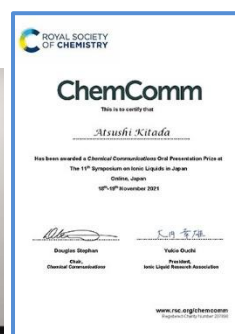


● Chemical Communications 賞 北田 敦さん (京都大学)

2010: プロトン性溶媒和イオン液体のイオン伝導

○北田 敦、川田 稀士、深見 一弘、邑瀬 邦明 (京大院工)

このたび口頭講演賞(Chem. Comm.賞)を賜り、誠にありがとうございます。共著者で卒業生の川田氏や研究室のスタッフ、学生にも感謝申し上げます。川田氏には何かいいものを送っておきます。また、研究室の森君もポスター賞を受賞することができ、大変うれしく思います。これからもイオン液体研究の発展に微力ながら貢献できればと思っておりますので、皆様今後ともどうぞ宜しくお願い申し上げます。



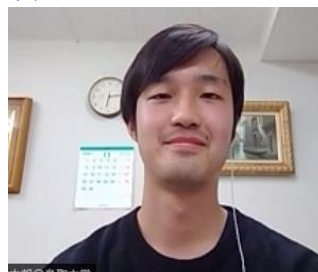
Award

ポスター講演賞 於オンライン(Remo)

●最優秀ポスター賞 鎌田 健太郎さん (鳥取大学)

2P16B: Synthesis and electrochemical property of dicationic ionic liquids equipped with an ether linker

○鎌田 健太郎¹、中島 秀人²、島野 哲³、乾 直樹³、安部 武志³、野上 敏材⁴(1.鳥取大院持続性社会創生、2.住友化学株式会社、3.京大院工、4.鳥取大学術研究院)



まずこのような賞をいただき光栄に思います。二日間の講演を拝聴し、イオン液体の用途や物性には、私の知らないことが多くあり、イオン液体の可能性を再認識させられました。今後もより一層研究に力を入れ、今までないような物性を示すイオン液体の発見ができるように努めたいです。今回協力していただきました担当教員の野上先生、住友化学の中島さん、京都大学の島野さん、乾さん、安部さん、共同研究者の岡田くんに対してこの場をお借りして、お礼申し上げます。

●優秀ポスター賞 春名 開友さん (同志社大学、東京工業大学)

1P24B: Formation of Novel Complexes in Photo-Excited Proton Transfer Reactions in Alkyl Sulfate Ionic Liquids

○春名 開友^{1,2}、木下 絵里加¹、野村 庄之介¹、藤井 香里¹、遠藤 太佳嗣¹、木村 佳文¹
(1. 同志社大理工、2. 東工大物質理工)



このような賞を頂けて大変光栄に思います。今回の発表内容は同志社大に所属していた時のもので、木村先生をはじめとする物理化学研究室の皆さんには感謝しかありません！実行委員の先生方や、発表を聞きに来てくれた方々のおかげで、とても楽しい学会になりました。来年度も現所属の研究内容で発表できるように頑張りたいと思います！

●優秀ポスター賞 森 崇裕さん (京都大学)

2P07A: グライム系銀溶媒和イオン液体の熱的性質と疎水性

○森 崇裕、北田 敦、深見 一弘、邑瀬 邦明 (京大院工)



今回このような賞をいただき、非常に嬉しいです。自分の研究成果に対して「面白い結果ですね」と言ってもらって、モチベーションにつながります。これからも研究活動を頑張っていきたいと思います。

Award

●優秀ポスター賞 濱田 滉之さん (同志社大学)

2P10B: Liquid that stably holds positive ions

○濱田 滉之¹、木村 佳文^{1,2}、遠藤 太佳嗣²
(1.同志社大院理工、2.同志社大理工)



この度は、優秀ポスター賞に選出していただき、誠に光栄に存じます。新たな概念のイオン液体を提案することを目標とし、研究を行ってききましたが、成果をなかなか上げることができませんでした。そんな中でも、辛抱強く、そして温かくご指導いただいたお陰で研究が進み、受賞することができました。この賞は、皆さまのご協力があってこそこの賞とっております。最後になりましたが、このような栄誉ある賞を頂いたことを心から感謝するとともに、今後とも、多くの人たちにお力添えを頂きながら、研究に邁進していきたいと思っております。

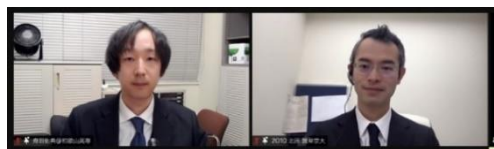
●優秀ポスター賞 長坂 昌憲さん (名古屋工業大学)

2P23A: In-situ Observation of the Potential-dependent Structure of a Superconcentrated Electrolyte/Electrode Interface

○長坂 昌憲、池田 勝佳、本林 健太
(名工大院工)



この度は、このような賞をいただくことができ大変光栄に思います。熱心にご指導いただいた本林先生、池田先生に厚く御礼申し上げます。卒業までの時間は限られていますが、最後まで研究に尽力したいと思います。



口頭講演賞受賞のお二人



ポスター賞受賞の皆さん



左：大内先生（実行委員長） 中央：河合先生（実行委員） 右：岩田先生（実行委員）

第 53 回 熔融塩化学討論会 参加報告

慶應義塾大学大学院 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 加藤 奨大

2021 年 11 月 18 日および 19 日に開催された第 53 回熔融塩化学討論会に参加しました。新型コロナウイルス感染症の状況から、本会は東京大学生産技術研究所とオンラインのハイブリッド開催となりました。現地会場が近いことから私は現地会場で参加しましたが、現地参加者の割合は少なく、比較的にリモートで参加や発表している人が多い印象でした。

熔融塩化学討論会ではイオン液体を含めた常温熔融塩、高温熔融塩やガラスなどを対象とした構造、物性、反応などの幅広い分野の研究発表が行われる、電気化学会熔融塩委員会主催で年 1 回開催される討論会です。イオン液体に関連した講演では二酸化炭素の電解還元、ナトリウム硫黄電池やアルミニウム電析に関する報告がされていました。1 人あたり発表 15 分、質疑応答 5 分の時間が設けられ、オンライン参加者の質問は Zoom の挙手機能を用いて受け付けられました。オンライン併用の開催ということで現地発表者の音声の問題(反響や顔の向きによる聞き取りにくさなど)が懸念されましたが、ピンマイクを使用することでそれらの問題を解決していました。1 日目の講演後には特別講演として神戸大学の水畑先生と東邦チタニウム株式会社の堀川様が講演されました。異相系における水の活量や熔融塩電解を活用した新しいチタン薄膜製造プロセスといった大変興味深いお話をお聞きすることができました。

私はアミド系イオン液体中におけるフェロセンの電極反応について測定し、拡散係数や速度定数とそれらの活性化エネルギーを報告しました。また、イオン液体中における銀-銀イオンの酸化還元反応や平衡電位を測定し、イオン液体を構成するアニオンのドナー数についても報告しました。

電池、電析や CO₂ 還元など非常に広い分野に関連する熔融塩化学討論会に出席し、自身が研究対象とするイオン液体とは温度や測定方法が異なる高温熔融塩の発表を聴くことで知見の幅を広げることができました。特に、私の後に発表された京都大学の Wang さんは英語での発表に加えて熔融塩奨励賞(熔融塩委員会役員および討論会座長の投票により選出される、優れた講演を行なった 40 歳未満の若手研究者に贈られる賞)を受賞され、私自身の英語力の乏しさを再認識したと同時に発表の仕方や立ち振る舞いについて非常に参考になりました。



図 1 発表の様子
(発表者：加藤奨大)

Report

私にとってこれが初めての学会発表であり、オンサイト特有の緊張感や雰囲気を感じる事ができたことは非常に貴重な経験になりました。また、オンサイト開催の利点として発表後に他の発表者や参加者とディスカッションできる点が挙げられます。新型コロナウイルス感染症が収束し、今後の国内・国際学会がオンサイトで開催できることを期待しております。

Laboratory

研究室紹介 ～京都大学 材質制御学研究室～

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻
北田 敦、邑瀬 邦明

【はじめに】 このたびは、私どもの研究室を紹介する機会をいただき、編集委員をはじめとするご関係の方々に感謝申し上げます。本稿では、『研究室』と『研究』に分けて紹介いたします。前者では所属、立地、陣容ならびに日常生活について述べます。後者では、イオン液体研究の発端となった、あるいはそれに端を発した他のテーマにも触れつつ、現在のイオン液体関連研究に至る経緯を振り返るようなかたちで、筆を進めます。

【研究室】 材質制御学研究室(以下、単に研究室と表記)が所属する材料工学専攻は、京都大学の吉田キャンパス本部構内にあり、五山送り火で有名な大文字山が近くにそびえます。ちなみに同じ構内の隣の建物には世話人の萩原理加先生や前編集委員の松本一彦先生がおられます(研究科は別)。また、現編集委員の西先生のラボは桂キャンパスにあります。

2021年度の研究室の陣容は、教員4名(邑瀬邦明教授、深見一弘准教授、北田敦助教、張澤磊(ZHANG, Zelei)特定助教)と事務補佐1名、学生22名(博士後期課程8名うち社会人3名)の計27名です。研究室は2012年1月の発足で(今年で10周年!)、2012年4月に北田助教が着任し、2013年10月に深見准教授が着任しました。張特定助教は、南京航空航天大学の博士課程留学生として2017年から研究室に所属し、学位取得後にPDを経て2021年5月に着任しました。邑瀬教授は電析全般を、深見准教授はアノード酸化を、北田助教は新規電解液探索を、張特定助教は金属めっきを研究の柱としています。これらをまとめますと、図1のように電気化学、溶液化学、化学熱力学をベースとし、各種電解液を用いて、製錬・電気めっき・電池などへの応用を志向して、日々の研究をエンジョイしています。

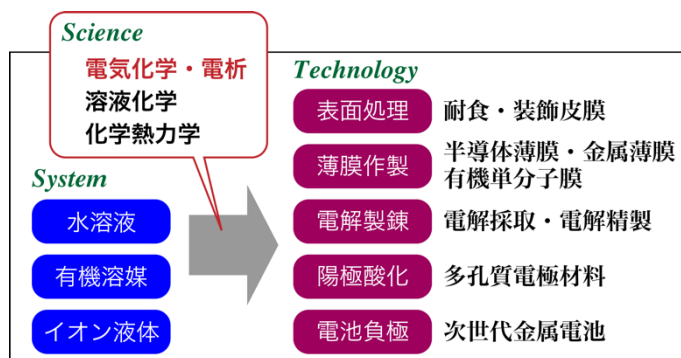


図1 研究相関図

コロナ禍の現在、研究室にはコアタイムがありません。在宅等々の報告はウェブカレンダーへの書き込みで対応しています。ゼミは週1回、Zoom会議で行っています。ゼミでは学生からの意見や質問を優先させ、教員はあとから控え目に発言するよう心がけています。社会人博士課程の方もいるので遠隔会議のゼミはかえって都合がよく、もし都合が合わない場合も録画視聴で対応

Laboratory

しています。対面のときよりも学生からの質問が出にくいのが気掛かりだったのですが、どうやら学生はゼミ後の雑談でフィードバックを行なっているようです。また、学生のみで行う輪講では自由闊達な議論がなされているようです。今年は気づいたら甲種危険物取扱者になっている学生が2名いました。夜ご飯後の少人数の自主ゼミで勉強したそうです。研究室の特徴、雰囲気について学生に聞いたところ、「基本まとまりがないが、かといって全くないわけでもない」ということでした。なるほどこの集団のイズムは、さながらイオン液体の構造を地で行くものなのですね。

【研究】 この項では、研究を主に北田目線で紹介します。着任する前の北田は遷移金属酸化物の固相イオン交換反応を扱っていました(溶液、電気化学は未経験でした。ちなみに呂瀬先生も京都大学に着任するまで溶液、電気化学は未経験だったそうです)。 $AB + CD \rightarrow AC + BD$ で表されるこの反応はイオン液体合成にも共通しますので、自ずとイオン液体に親近感が湧きました。当時、呂瀬先生がイオン液体からの合金形成を行なっていたので、その電池負極特性を調べるところから研究をスタートしました。ちなみに呂瀬先生は日本でイオン液体が扱われはじめた頃、この新規電解液に興味をもち、1990年代後半にイオン液体からの金属電析の研究をスタートさせたうちの一人です。話によると、塩化アルミニウム蒸気を使って希土類を乾式分離する研究を博士課程でしていた呂瀬先生は、普段から塩化アルミニウムをキーワードとする論文を検索しており、クロロアルミナート系の室温熔融塩なるものの存在を知っていて、それをベースに研究を始めたとのこと。研究を始めるにあたっては、大阪大学で同期だった松本 一先生(産総研)ともいろいろ相談されたそうです。

また、北田は着任まで量子磁性体の研究をしており、量子効果の強い(スピン量子数が $1/2$ と小さい)超酸化物イオン(O_2^-)にも興味がありましたので、「超酸化物イオン液体」の合成に着手しました。超酸化物のうち試薬で購入できるものは超酸化カリウム(KO_2)のみです。はじめ KO_2 を出発原料とするイオン交換反応による合成を目指しましたが、分離精製が難しいのでやめにしました。ちょうどその頃、渡邊正義先生のグループ発のオリゴエーテル(主にグライム類)とリチウムアミド塩の等モル混合物が「溶媒和イオン液体」として脚光を浴びました。そこでカリウムイオンのサイズと同程度のポアサイズをもつ 18-クラウン-6(18C6)と、 KO_2 の等モル混合物を作製したところ、 38°C 以上の温度でイオン液体状態となりました。この研究を行った石川大佑君は第4回イオン液体討論会優秀ポスター賞を受賞しました。着任以降の北田自身の研究テーマでは初の受賞で、あまりに嬉しかったので会場でよし！と叫んでしまいました。

ところで、研究室であつかう電解液は、実は水溶液がメインです。というのも、電析技術が活躍する金属の製錬やめっきにおいて用いられている電解液の大半は水溶液だからです。何らかのかたちで水とイオン液体をリンクさせられたらなあ、とぼんやり考えながら、北田は着任3年目をエジンバラ大学でのサバティカルで過ごしていました。あるとき、Wikipedia 日本語版の「クラウンエーテル」の項を見ていたのですが、英語版をクリックしたところ、クラウンエーテルに H_3O^+ (ヒドロニウムイオン)が溶媒和した構造が載っていました。これは日本語版には載っておらず(恥ずかしな

Laboratory

がら当時は日本語版と英語版とでこんなに情報に差があるとは知りませんでした)、水とイオン液体がつながる、と思いました。調べてみるとヒドロニウム錯体は 1980 年代にブームだったようで、 BF_4^- や PF_6^- などのイオン液体でも馴染みのあるアニオンを用いた塩がたくさん報告されていましたが、いずれも融点が 100°C 以上で、熔融状態の性質は報告がありませんでした。またその頃知られていなかったビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドアニオン (Tf_2N^- ; $\text{Tf} = \text{CF}_3\text{SO}_2$; TFSA^- あるいは TFSI^- と称)を用いた塩は合成されていませんでした。そこで当時 4 回生の竹岡 駿君の卒業研究としてリモートで(メールベースですが)指導しながら取り組んでもらいました。これが「ヒドロニウム溶媒和イオン液体」の研究のはじまりです。

水 (H_2O)、18C6、およびイミド超強酸 (HTf_2N) の三元系等モル混合物は、ヒドロニウムイオン (H_3O^+) がオリゴエーテルで溶媒和された「ヒドロニウム溶媒和イオン液体」 $[\text{H}_3\text{O}^+\cdot 18\text{C6}][\text{Tf}_2\text{N}^-]$ となります。大きなイオン強度をもつプロトン反応媒体であるこの系では、フリー(配位していない状態)の中性分子が含まれないにもかかわらず、 H_3O^+ と 18C6 配位子の自己拡散係数の比 ($D_{\text{cation}}/D_{\text{ligand}}$) が 1 より大きいという、特異な高速プロトン伝導が発現します。フリー溶媒を介する従来のプロトンジャンプ機構とは異なるこの伝導機構の理解と、新しいプロトン伝導媒体の設計指針の提示のため、関連物質群を合成しそのイオン伝導特性をプロットしたのが図 2 です。カチオンと配位子の自己拡散係数比 ($D_{\text{cation}}/D_{\text{ligand}}$)

およびイオンシティ ($\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$) という 2 つの無次元数をパラメータとしてマッピングしています。ここで Λ_{imp} はモル導電率、 Λ_{NMR} は Nernst-Einstein の式 ($\Lambda_{\text{NMR}} = (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}})F^2/RT$) に基づく仮想的なモル導電率です。イオンシティはイオンの自己拡散が実際の導電率にどの程度寄与するかの指標となります。詳細は第 11 回イオン液体討論会で発表しましたが、このプロットは原料の酸と塩基の ΔpK_a の違いや、配位子形状の違いを反映します。これに対して Walden プロットはこうした違いを反映しません。プロトン性溶媒和イオン液体という超分子において、要素(分子構造)と系(巨視的物性)の相関を見る上では図 2 のプロットに分があるといえます。

最後に、研究室であつかっている電解液のイメージ図を図 3 にまとめました。ヒドロニウム溶媒和イオン液体は「水を原料とするイオン液体」ですが、より積極的に水を用いるイオン強度の大きな液体(溶液)は濃厚電解質水溶液です。このうち室温付近に融点をもつ水和物は水和物熔融体(ハイドレートメルト)と呼ばれ、その溶液構造は水和カチオンとアニオンのみで構成されると大

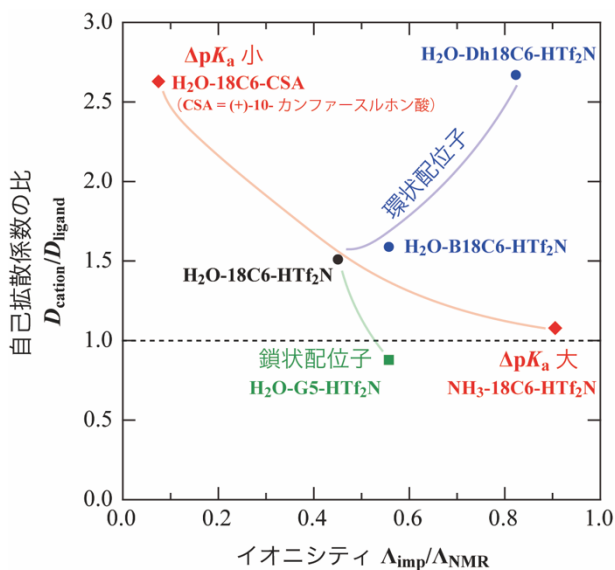


図 2 プロトン性溶媒和イオン液体(原料で表記)の自己拡散係数比とイオンシティによるプロット

Laboratory

雑把に近似されます。水和物溶融体はいわゆる溶媒和イオン液体ほどには溶媒(水)の活量が低下しないため区別する必要がありますが、それでも速度論的に水の分解が抑えられることや高粘性のためにイオン伝導特性が通常濃度の「普通の」水溶液とは明らかに異なります。これにより金属電析挙動が従来の水溶液と全く異なることが我々の研究でわかってきました。これは、新しい3価クロムめっき浴などとして実用化の方向にあります。濃厚水溶液を用いる電析の研究に端を発して、最近では濃厚水溶液中でのシリコン材料のアノード酸化というテーマも、深見准教授を中心に進展しています。

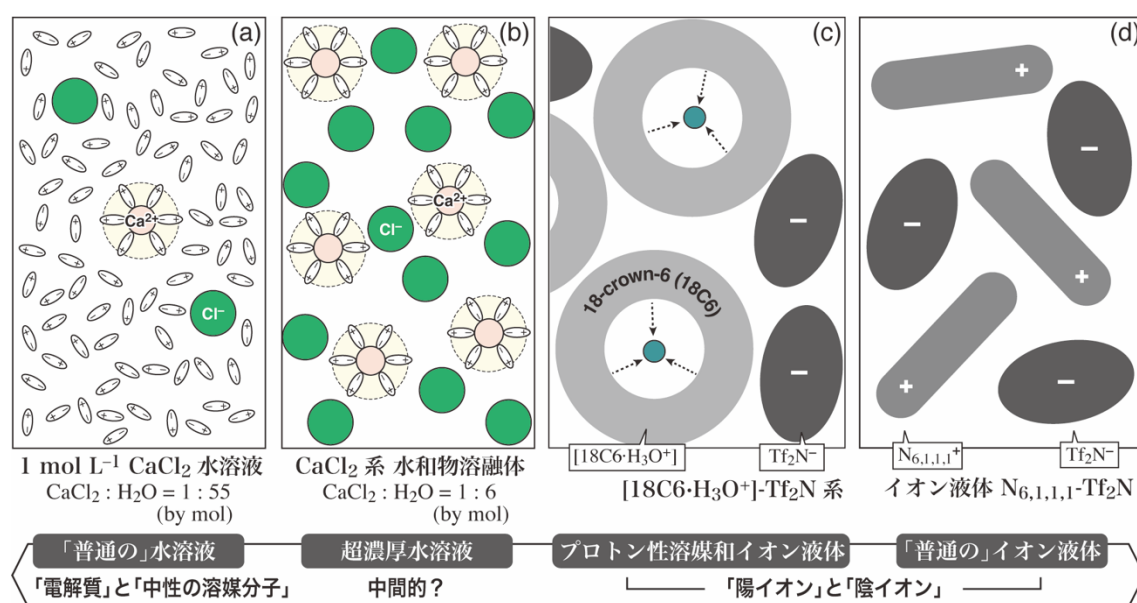


図3 各電解液のイメージ図(実際のモル体積をほぼ反映させて描画)

【おわりに】 ご存知の方もおられるかとは思いますが、北田助教は2022年4月に異動します。今後もイオン液体や濃厚電解液などの研究を続ける所存ですが、研究室は新たなステージに向かいます。皆様方におかれましては今後ともご指導、ご鞭撻を賜りますよう、よろしくお願い申し上げます。よろしければ研究室の[ウェブサイト](#)(QRコード↓)や紹介動画もご覧ください。



材質制御学研究室に興味があれば
 QRコードからウェブサイトへアクセス!

Announcement

イオン液体研究会関連行事のご案内

イオン液体研究会共催

■令和4(2022)年度イオン液体研究会■

日程:令和4(2022)年9月30日(金)

主催:豊田理化学研究所

共催:イオン液体研究会

会場:[公益財団法人豊田理化学研究所 井口洋夫記念ホール](#)

長久手市横道 41-1

実行委員:伊藤敏幸、西川恵子

イオン液体研究会主催

■第12回イオン液体討論会■

日程:令和4(2022)年11月24日(木)、25日(金)

主催:イオン液体研究会

共催:東京農工大学機能イオン液体研究拠点

会場:[宮地楽器ホール](#) 東京都小金井市本町 6-14-45

実行委員長:中村暢文(東京農工大学)

関連国際会議

-The 9th International Congress on Ionic Liquids (COIL-9)

2023年に延期

-Gordon Research Conference

2022年開催予定

Editorial Note

■編集後記

18号におきましては特別記事として、渡邊先生のこれまでの研究人生についてご寄稿いただきました。10号では西川先生、13号では伊藤先生、15号では大野先生にも同様の記事をご寄稿いただきました。いずれもイオン液体科学の偉大な先生方ですが、共通するところがありながらも異なるところが沢山あるようで、博士号というのはつくづく **Doctor of "Philosophy"** なのだと感じました。先達の **Philosophy** を受け継ぎながら、微力ながら私もイオン液体科学に貢献していきたいと思えます。

本号では他にも、万代先生によるマグネシウム電池の詳細な解説、大内先生による第11回イオン液体討論会の開催報告、加藤様による学会参加報告、北田先生・邑瀬先生による研究室紹介が行われました。素晴らしい原稿の数々、どうもありがとうございました。万代先生や北田先生らの記事では、特に言い回しが柔らかくとても読みやすい記事になっていると感じました。本サーキュラーは web で無料公開している雑誌ですので、そういった工夫によってより多くの人に届くと大変嬉しく思います。また、大内先生の記事にもございましたように、本年はたいへん工夫の凝らされた討論会となりました。特に「ディスカッションセッション」では、私は講演者側としても楽しませていただきました。運営はご苦労なされたと拝察いたしますが、参加者としてはとても有意義なものでした。

最後になりますが、私は本号をもちまして編集委員を任期満了となります。2017年の9号からお手伝いをさせていただきまして、数々の玉稿を一番に読めることが毎回楽しみでした。コロナ禍においても、こういった文章ベースの媒体ではそれほど影響を受けておりません。学会で討論を交わし、懇親会で親交を深めることには遠く及ばないかもしれませんが、イオン液体界の相互作用の維持・強化に少しでも貢献できていたならば幸いです。

(金沢大学 黒田 浩介)

■編集委員

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)
西 直哉 (京都大学大学院工学研究科・准教授)

■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。