- J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 7264 (2000).
- 8) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
 - 9) J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatoski, A. E. Visser, and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **1998**, 1765.
 - 10) V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L116 (1995).
 - 11) (a) N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pettersson, A. Azam, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3099 (1996); (b) H. Matsumoto, T. Matsuda, T. Tsuda, R. Hagiwara, Y. Ito, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, **2001**, 26.
 - 12) M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 34 (2000).
 - 13) M. Hirao, K. Ito, and H. Ohno, *Electrochim. Acta*, **45**, 1291 (2000).
 - 14) M. Hirao, H. Sugimoto, and H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4168 (2000).
 - 15) M. Yoshizawa, W. Ogihara, and H. Ohno, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **4**, E25 (2001).
 - 16) H. Ohno and M. Yoshizawa, *Solid State Ionics*, in contribution.
 - 17) M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1057 (2001).
 - 18) (a) J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L67 (1997); (b) J. Fuller, A. C. Breda, and R. T. Carlin, *J. Electroanal. Chem.*, **459**, 29 (1998).
 - 19) J. Sun, L. R. Jordan, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, **46**, 1703 (2001).
 - 20) A. Noda and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **45**, 1265 (2000).
 - 21) H. Ohno and N. Nishimura, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, E168 (2001).
 - 22) H. Ohno and K. Ito, *Polymer*, **36**, 891 (1995).
 - 23) K. Ito, Y. Tominaga, and H. Ohno, *Electrochim. Acta*, **42**, 1561 (1997).
 - 24) K. Ito, N. Nishina, and H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1357 (1997).
 - 25) Y. Tominaga, K. Ito, and H. Ohno, *Polymer*, **38**, 1949 (1997).
 - 26) Y. Nakai, K. Ito, and H. Ohno, *Solid State Ionics*, **113-115**, 199 (1998).
 - 27) H. Ohno and K. Ito, *Chem. Lett.*, **1998**, 751.
 - 28) M. Yoshizawa and H. Ohno, *Chem. Lett.*, **1999**, 889.
 - 29) M. Yoshizawa and H. Ohno, *Electrochim. Acta*, **46**, 1723 (2001).
 - 30) H. Ohno, *Electrochim. Acta*, **46**, 1407 (2001).

●著者プロフィール

氏名：大野 弘幸 Hiroyuki OHNO
 所属：東京農工大学工学部生命工学科（〒184-8588 小金井市中町 2-24-16）
 役職：教授
 趣味：コリドラス，ワイン

氏名：吉澤 正博 Masahiro YOSHIZAWA
 所属：東京農工大学工学部生命工学科（〒184-8588 小金井市中町 2-24-16）
 役職：日本学術振興会特別研究員
 趣味：日本酒，カラオケ，野球

4 イオン性液体中のイオン輸送現象

野田 明宏，渡邊 正義

1 はじめに

イオン性液体と呼ばれる物質は，室温付近に融点を有するイオンのみで構成される液体状態の塩（常温溶融塩）であり，広い温度範囲において蒸気圧が無視できるほど小さい液体として存在する．イオンのみで構成されることから予想されるように，イオン性液体は本質的にイオン伝導体であり，電気化学の分野に適用可能な新しい電解質として期待されている．イオン性液体は，電解質溶液に代表される既存のイオン伝導体と比較し，以下のような多くの優れた特性を有している．

- 1) イオンのみからなる新しい溶媒
- 2) 液体でありながら蒸気圧がない（不揮発性），またそのために不燃性
- 3) 耐熱性が高く液体温度範囲が広い
- 4) 化学的に安定
- 5) イオン導電性が高い
- 6) 分解電圧が高い（電気分解しにくい）

これらの特性に着目し，電気化学デバイスへの適用を試みる多くの報告がある．代表的な研究例を挙げる．イオン性液体を電解質に用いた二次電池の研究¹⁾では，エネルギー密度

の高い高起電力電池を実現するために，分解電圧の高いイオン性液体，特に還元耐性の優れたイオン性液体の開発が期待されている²⁾．またイオン性液体と電極との界面における電気二重層容量は，有機電解液系より高く，水溶液系に近い値を示す．一方その分解電圧は水溶液よりはるかに高い．これらの特徴を生かし，イオン性液体を電解質とし比表面積の大きな活性炭を電極に用いた電気二重層キャパシターが検討されている³⁾．酸化チタン微粒子上に Ru 系色素を吸着させた光電極を用いた色素増感型太陽電池は，高エネルギー変換効率を示すため近年多くの注目を集めている⁴⁾．これは湿式型の太陽電池であるため電解液の蒸発や耐久性に問題があり，その電解質としてイオン性液体を用いる研究の報告がなされている⁵⁾．また，燃料電池用のフッ素系イオン交換膜にイオン性液体を取り込ませ，高温プロトン伝導膜を得る研究⁶⁾など注目すべき研究は多い．

さらに最近のイオン性液体の研究は電気化学の分野だけではなく，イオン性液体を水や有機溶媒などの分子性液体とは全く異なる溶媒として，有機合成や高分子合成における溶媒や触媒として用いた研究などが盛んに行われている^{7,8)}．これらはイオン性液体を揮発性有機化合物（Volatile Organic

Compounds, VOC) にかわる Green Solvents として用いた Green Chemistry 実現も視野に入れた研究である。また目的に合わせたイオンの組み合わせにより、イオン性液体は無限に創造できることから Designer Solvents とも呼ばれている。合成化学における代表的研究者である北アイルランド、クイーンズ大学の Seddon 教授は、理論的には 1 兆種類以上のイオン性液体が考えられ、そのうち数百万種類は極めて安定で不揮発性であるとしている。今が黎明期の夢の多い研究と言える⁹⁾。

以上のような研究は 1992 年 Wilkes らにより空気と水に対して安定なイオン性液体の報告がなされて以来¹⁰⁾、加速度的な広がりを見せ、新規なイオン性液体の報告もなされてきている。しかしながらイオン性液体をイオン伝導体として利用するにあたっては、物質そのもの、さらにそのイオン伝導現象を理解する必要がある。イオン性液体の融点に関しては、アニオンとカチオンの組み合わせを変えること¹¹⁾、さらにはカチオンに付加しているアルキル鎖長の変化¹²⁾により著しく変化することが知られている。しかし、なぜ融点が室温付近まで低下し液体として存在するのかといった素朴な疑問に対する定量的な答えはまだない。定性的には、カチオンへ非対称構造を導入する、構成イオンを大きくしさらに非局在構造の導入により電荷密度を減少させる、溶融状態のイオン種のコンフォメーションの自由度を増大させる、などにより融点が低下することが知られている。また、イオン性液体が極限濃厚電解質溶液でもあるから、イオン伝導現象に関する理解は非常に難しい。イオン性液体中での個々のイオン挙動、イオン間相互作用は定量的に理解されていないという現状にある。

本稿では、イオン性液体を構成するカチオン、アニオンの自己拡散係数を個別に測定可能な磁場勾配 NMR 法を用い、イオン拡散係数を個別に測定した結果を示す。導電率や粘性率と比較考察することにより、イオン性液体中のイオンの状態、イオン間相互作用、イオン輸送現象に関して検討を加えた結果を紹介する¹³⁾。

2 イオン性液体の調製

ここでは、Fig. 1 に示す 4 種類のイオン性液体を用いた。合成法は一般的に用いられている方法であるが、十分に純度の高いイオン性液体を得るためには注意が必要である。まずイミダゾール、ピリジンに対してアルキルハライドを用いた 4 級化を行い、繰り返し再結晶により精製し 4 級塩を得る。一般に 4 級塩は吸湿性が強いので、十分な乾燥やドライボックス中での操作が必要である。この 4 級塩の対イオンである

ハロゲン化物イオンを目的のアニオンとイオン交換することによりイオン性液体を得る。アニオン種が BF_4^- の場合は、イオン性液体が親水性のため 4 級塩と等モル量の銀塩を用いてイオン交換する。生成するハロゲン化銀の十分な除去が純度を決める。アニオン種が TFSI の場合は、イオン性液体が疎水性のため、4 級塩と LiTFSI の水溶液を混合し、相分離するイオン性液体を繰り返し純水で洗浄することにより純度の高い目的物を得ることができる。目的物からの水の除去は、イオン性液体が蒸気圧を持たないことを利用し、加熱真空乾燥によって行うことができる。構造の同定には、NMR, FAB-MAS, 元素分析が有効である。ここでイミダゾール系においては 1-エチル-3-メチル、ピリジニウム系においては 1-ブチルのアルキル鎖を用いているのは、アニオン種がクロロアルミナート系において最もよく研究されてきた組み合わせであるためである。アルキル鎖長の異なるイオン性液体の調製¹²⁾は論文を参照されたい。合成に関する一般的注意点は、イオン性液体生成後の精製は困難であるので、イオン交換前の段階で十分に精製された試薬を用いることであろう。

これらの方法以外にも、対アニオンが CF_3SO_3^- の場合には $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{R}$ を用いた直接 4 級化^{11,14)}、4 級塩と HBF_4 などのプロトン酸を混合しハロゲン化水素を気体として除去する方法¹⁵⁾、3 級アミンを直接 HBF_4 などのプロトン酸で 4 級化する方法¹⁶⁾などが報告されている。

3 熱的性質

DSC および TG/DTA を用いてイオン性液体のガラス転移温度 (T_g)、結晶化温度 (T_c)、融点 (T_m)、10% 重量減少温度 (分解温度, T_d) を求めた結果を Table 1 に示す。これらの測定は、一度融点よりも十分に高い温度まで昇温させ、その後液体窒素温度まで冷却、さらにその温度から昇温させ、そのときの結果を示したものである。昇温、降温とも 10 K/min で行った。融点と分解温度の結果より広い温度範囲で液体として安定に存在していることが分かる。これがイオン性液体の魅力の一つである。またイオン性液体の熱的性質を低温から測ろうとすると、急冷してしまう可能性がある。イオン性液体の多くは結晶化速度が遅く、過冷却液体状態が安定な場合が多いため注意が必要である。Table 1 中で T_g , T_c が観測されているのはこのためである。測定したイオン性液体では EMIBF₄, BPBF₄ が特に過冷却状態になりやすい。したがって、熱測定はもちろん、他の測定においても熱履歴による影響に十分に留意しなければならない。

Table 1 Thermal properties for EMIBF₄, EMITFSI, BPBF₄ and BPTFSI.

	$T_g/^\circ\text{C}^{1)}$	$T_c/^\circ\text{C}^{1)}$	$T_m/^\circ\text{C}^{1)}$	$T_d/^\circ\text{C}^{2)}$
EMIBF ₄	-87	-51	15	391
EMITFSI	-87	-55	-16	417
BPBF ₄	-71	-22	-1	342
BPTFSI	-	-49	26	394

1) Onset temperatures of a heat capacity change (T_g), an exotherm peak (T_c) and an endotherm peak (T_m) during a heating scan from -150°C by using differential scanning calorimetry.

2) Temperature of 10% weight loss during heating scan from room temperature by using thermo-gravimetry.

Fig. 1 Molecular structures of EMIBF₄, EMITFSI, BPBF₄ and BPTFSI.

Table 2 Density and molar concentration for EMIBF₄, EMITFSI, BPBF₄ and BPTFSI.¹⁾

$T/^{\circ}\text{C}$	EMIBF ₄	EMITFSI	BPBF ₄	BPTFSI
	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
40	1.266	1.502	1.208	1.436
35	1.271	1.507	1.212	1.440
30	1.275	1.512	1.216	1.444
25	1.279	1.518	1.220	1.449
20	1.283	1.523	1.224	1.453

T/K	EMIBF ₄	EMITFSI	BPBF ₄	BPTFSI
	$M/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$M/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$M/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$M/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$
40	6.39	3.84	5.42	3.45
35	6.42	3.85	5.43	3.46
30	6.44	3.86	5.45	3.47
25	6.46	3.88	5.47	3.48
20	6.48	3.89	5.49	3.49

1) Molecular wt./g·mol⁻¹; EMIBF₄ 197.97; EMITFSI 391.32; BPBF₄ 223.01; BPTFSI 416.36.

4 密度とモル濃度

固有振動式密度計を用いて測定したイオン性液体の密度の結果と、これと分子量から見積もられる式量あたりのモル濃度の結果を Table 2 に示す。密度は、EMI 系あるいは BP 系においても TFSI 系の方が BF₄ 系よりも大きい値である。一方、モル濃度は BF₄ の方が TFSI よりも大きな値を示す。単位体積当たりのイオン濃度は 3.5–6.5 M という極めてイオン雰囲気の高いイオン濃厚液体であることが分かる。

5 イオン性液体中でのイオン拡散挙動

パルス 磁 場 勾 配 NMR (Pulsed-Gradient Spin-Echo NMR: PGSE-NMR) 法を用いることによってイオンの自己拡散係数を測定することができる。Fig. 2 に示すように、PGSE-NMR のパルス系列は T_2 (スピン-スピン緩和時間) 測定用のスピン・エコー法 (Hahn のパルス系列) に二つの等価なパルス磁場勾配を挿入することによって構成され、核スピンの空間的に移動する効果だけをパルス磁場勾配を照射することによって、回転運動から切り離して測定できる原理になっている。

イオン性液体での測定は、カチオンについては¹H、アニオンについては¹⁹F をそれぞれ個別に測定した。見たい核種を別々に測定できることがこの測定法のメリットの一つである。イオン性液体のように、カチオンとアニオンからなるよ

Fig. 2 A schematic illustration of the PGSE-NMR pulse sequence for measuring self-diffusion coefficients. A gradient pulse of duration δ and magnitude g is inserted into each t_1 delay in a Hahn spin-echo pulse sequence. The separation between the gradient pulses is denoted by Δ .

Fig. 3 Arrhenius plots of self-diffusion coefficients of anion and cation for (a), EMIBF₄ and EMITFSI; and for (b), BPBF₄ and BPTFSI.

うな二成分系においてそれらの拡散係数が分離して測定できることになる。しかしながら測定で得られることのできる拡散係数は、NMR で測定可能なスケールでの時間と空間の平均で、さらにイオン性液体中で仮に会合体や凝集体が存在した場合には、解離したイオンとそれら両方の拡散係数の平均として観測されることに注意が必要である。

イオン性液体のカチオンとアニオンの拡散係数を 100℃ から -10℃ の温度範囲で測定した結果を Arrhenius プロットの形で Fig. 3 に示す。これら拡散係数の温度依存性は Arrhenius 式には従わず、上に凸の挙動を示したため、Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) 式

$$D = D_0 \exp[-B/(T - T_0)]$$

にフィッティングした曲線もあわせて示してある。30℃ における拡散係数はカチオン、アニオンとも 10^{-7} – 10^{-6} cm² s⁻¹ であり通常の電解質溶液中の拡散と比較するとかなり遅いことが分かる。また同じカチオン構造を有しているものでも、アニオン種が異なればカチオン種の拡散係数は異なっていること、逆にカチオン種が異なればアニオン種の拡散係数は異なってくるのが理解できる。拡散係数から求められる見かけのカチオン輸率を Fig. 4 に示す。測定温度範囲において温度依存性は見られず、温度によらずほぼ一定のカチオン輸率を示している。また 0.5 以上の値を示していることから、アニオン種よりもカチオン種の方が拡散しやすいことも伺える。特にアニオンが BF₄ の場合にはカチオンと比較して明らかに体積が小さいにも係わらず、カチオン輸率がほぼ 0.5 であることは興味深く、イオン性液体の中でイオンの大きさと拡散係数は直接の相関は低い。カチオンとアニオンの拡散係数の和は Fig. 5 のようになり、これより EMITFSI >

Fig. 4 Temperature dependence of apparent cationic transference number for EMIBF₄, EMITFSI, BPBF₄ and BPTFSI.

EMIBF₄ > BPTFSI > BPBF₄ の順に拡散係数が大きい。拡散係数はEMI系の方がBP系よりも大きく、アニオン種についてはTFSI系の方がBF₄系よりも拡散しやすい。

6 粘性率との関係

コーンロータ式粘度計を用いて測定した80℃から0℃までの粘性率の温度依存性をFig. 6に示す。粘性率はEMITFSI < EMIBF₄ < BPTFSI < BPBF₄ の順番となり、先ほどの拡散係数の値 (Fig. 5) と反比例する。ミクロな性質であるイオン拡散とマクロな性質である粘性率との相関が良いことが理解できる。一方、イオン個々の拡散係数とイオン性液体の粘性率の関係はStokes-Einstein式を満足するが、その傾きはイオンの大きさを直接反映しない。

Fig. 5 Arrhenius plots of simple summation of cationic and anionic self-diffusion coefficients ($D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}$) for EMIBF₄, EMITFSI, BPBF₄ and BPTFSI.

Fig. 6 Arrhenius plots of viscosity for EMIBF₄, EMITFSI, BPBF₄ and BPTFSI.

7 導電率

複素インピーダンス法により求められた導電率をモル濃度で補正したモル導電率の温度依存性をFig. 7に示す。導電率の測定はステンレス電極を用い、100℃から-10℃の温度範囲で測定した。一般にBF₄系アニオンを有するイオン性液体が高イオン伝導率を示すことは知られている。密度測定の結果からも単位体積当たりのイオン数が多いことにより (Table 2), それらのイオンがイオン伝導に寄与しているであろうことは想像される。しかしながら濃度で補正したモル導電率においてもBF₄系のイオン性液体はTFSI系よりも高い値を示している。注目すべきなのは、イオン拡散係数 (Fig. 5) ではより大きな値を示すTFSI系のモル導電率がBF₄系より低い点である。そこで拡散係数とモル導電率を関連付けるNernst-Einstein式を導入した。

$$\Lambda_{\text{NMR}} = N_A e^2 (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}) / kT = F^2 (D_{\text{cation}} + D_{\text{anion}}) / RT$$

ここで N_A : アボガドロ数, e : 電荷, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度, F : ファラデー定数, R : 気体定数である。ここで求められるモル導電率は、すべてのイオンがNMRより見積もられる拡散係数で伝導に寄与していると仮定したモル導電率である。したがってイオン性液体中のイオンの伝導への寄与を、複素インピーダンス法から求められるモル導電率と比較することで見積もることができる。その結果がFig. 8である。検討した全てのイオン性液体において $\Lambda / \Lambda_{\text{NMR}}$ (いわゆる Haven Ratio) は1より小さく、イオン性液体のなかにイオン伝導に寄与していないイオンが存在することが確かめられる。またイオン性液体の種類により、その

Fig. 7 Arrhenius plots of molar conductivity for EMIBF₄, EMITFSI, BPBF₄ and BPTFSI. Λ was experimentally obtained from conductivity and molar concentration.

Fig. 8 Molar conductivity ratios ($\Lambda / \Lambda_{\text{NMR}}$) plotted against temperature for EMIBF₄, EMITFSI, BPBF₄ and BPTFSI.

割合が大きく異なることがこの結果より分かる。特にアニオン種である TFSI あるいは BF_4 の相違による $\Lambda/\Lambda_{\text{NMR}}$ を見てみると、TFSI 系において 0.3 から 0.5、 BF_4 系においては 0.6 から 0.8 となり大きく異なる。この主な原因は TFSI 系において拡散係数が大きいにも関わらず、そのなかにイオン伝導に寄与していない割合が大きいためであることが見出された。その結果、 BF_4 系よりも小さな導電率として現れたということになる。何故このような結果になるのか。TFSI 系においてはカチオンとアニオンが会合体や凝集体を形成し、分子性の成分が多いためにイオン間相互作用が減少した。そのため粘性率は減少し拡散係数は大きくなり、そのかわりイオンのキャリアー密度が減少して導電率の低下に繋がったと考えられるが、詳細は今後の研究に託されている。

8 おわりに

現在イオン性液体の研究は世界中で急速に、かつ大きな広がりを見せている。我々の研究グループにおいても高分子を用いてイオン性液体を固体化する研究¹⁷⁾、特にイオン性液体中でモノマーをその場合合して得られる「イオンゲル」の研究¹⁸⁾や、イオンゲルにおけるイオン伝導機構の解析¹⁹⁾、色素増感型太陽電池用の電解質としてヨウ素レドックスカップルを含むイオン性液体における電子ホッピング機構の解析²⁰⁾、燃料電池用プロトン伝導媒体としてのイオン性液体の可能性について検討を行っている²¹⁾。また種々の反応の反応場として、イオン性液体は濃厚なイオン雰囲気有していることから既存の溶媒である水や有機溶媒とは異なる性質を示す可能性がある。カチオンとアニオンの組み合わせによりイオン性液体を形成させ、さらに機能性を発現できる部位を導入することによる新しい機能性イオン性液体の報告も必ず出てくるであろう。イオン性液体の可能性は無限であり、今後の新しい分子（イオン）設計において大きな飛躍が期待される。そのためにもイオン性液体における伝導現象の基礎研究が重要と思われ、本稿で紹介した基礎データが幅広くイオン性液体の研究に役立てれば幸甚である。最後に、PGSE-NMR 測定において産業総合技術研究所の早水紀久子博士のご指導を仰ぎ、測定結果に関する議論をして頂いたことを感謝いたします。

文 献

- 1) R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L 73 (1994).
- 2) (a) D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, and M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 4164 (1999); (b) H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, **2000**, 922.
- 3) C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- 4) (a) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 727 (1991); (b) A. Hagfeldt and M. Grätzel, *Chem. Rev.*, **95**, 49 (1995).
- 5) N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Patterson, A. Azam, and M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3099 (1996).
- 6) M. Doyle, S. K. Choi, and G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*,

147, 34 (2000).

- 7) (a) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999); (b) P. Wasserscheid and W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 3772 (2000).
- 8) J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *Clean Products and Processes*, **1**, 223 (1999).
- 9) M. Freemantle, *Chem. & Eng. News*, May 15, 2000, p.37.
- 10) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- 11) (a) P. Bonhôte, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996); (b) D. W. Armstrong, L. -K. Zhang, L. He, and M. L. Gross, *Anal. Chem.*, **73**, 3679 (2001).
- 12) J. D. Holbrey and K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2133.
- 13) (a) A. Noda, K. Hayamizu, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B.*, **105**, 4603 (2001); (b) A. Noda and M. Watanabe, *Molten Salts XII*, edited by P. C. Trulove *et al.*, Electrochem. Soc., Pennington, NJ, 2000, p.202.
- 14) T. Kitazume, F. Zulfiqar, and G. Tanaka, *Green Chemistry*, **2**, 133 (2000).
- 15) Y. Katayama, S. Dan, T. Miura, and T. Kishi, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C 102 (2001).
- 16) M. Hirao, H. Sugimoto, and H. Ohno, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4168 (2000).
- 17) (a) M. Watanabe, S. Yamada, K. Sanui, and N. Ogata, *Chem. Commun.*, **1993**, 929; (b) M. Watanabe, S. Yamada, and N. Ogata, *Electrochim. Acta*, **40**, 285 (1995); (c) M. Watanabe and T. Mizumura, *Solid State Ionics*, **86-88**, 385 (1996).
- 18) (a) A. Noda and M. Watanabe, *Electrochim. Acta*, **45**, 1265 (2000); (b) 渡邊正義, 野田明宏, 金子健人, 川野竜司, *化学と工業*, **54**, 281 (2001).
- 19) (a) 金子健人, 野田明宏, 渡邊正義, 第 41 回電池討論会要旨集, p.274 (2000); (b) M. Watanabe, T. Kaneko, and S. Seki, *Polym. Prepr., Jpn.*, **50**, 3434 (2001).
- 20) 川野竜司, 渡邊正義, 2001 年電気化学秋季大会予稿集, p.74 (2001).
- 21) A. Noda, K. Hayamizu and M. Watanabe, *Polym. Prepr., Jpn.*, **50**, 3491 (2001).

●著者プロフィール

氏名：野田 明宏 Akihiro NODA
所属：横浜国立大学大学院工学研究科物質工学専攻 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)
役職：大学院生 (博士後期課程 3 年)
趣味：読書, スノーボード, 洗車

氏名：渡邊 正義 Masayoshi WATANABE
所属：横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門分子の機能分野 (〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)
役職：教授
趣味：体を動かすこと, おいしい酒に食事, 楽しい会話