

イオン液体の基礎(第1回) ～イオン液体とは？ その構造と歩み～

京都大学 工学研究科
邑 瀬 邦 明

1. はじめに

イオン液体(ionic liquids)と呼ばれる一連の物質がにわかに注目されるようになってはや15年は経つ。この間、国内では文部科学省による特定領域研究「イオン液体の科学」(平成17～21年度)が行われ、日本語による解説本^{1~5)}も数多く出版された。筆者がイオン液体を使った金属電析や金属の酸化還元の研究を始めた平成8年、研究者は非常に限られ、「イオン液体って何ですか」という質問をあちこちでされたものだが、最近ではほとんどの研究者がイオン液体という言葉くらいは知っている。ただ、ではイオン液体は何に実用されているのかといった問いに対する明確な答えははっきりいってまだ出ていない。電池やキャパシタ、潤滑剤や分離技術、表面処理や有機合成へ向けた研究が国内外あちこちで行われている¹⁾が、「実用化に至って売り上げをあげた」との話はまだ聞こえてこない。新しいもの好きの研究者や技術者が飛びついた結果、研究分野としてはトレンドィになり、研究予算もつきやすいため、ますます研究者が増えたというのが実情である。普通の水溶液や有機溶媒でできる技術を「単にイオン液体で試してみました」的な研究も散見される。イオン液体が本当に世の中の役に立つ物質群なのか、イオン液体でなくては達成できない技術はあるのか、模索が続いている。

この誌上セミナーでは、これからイオン液体を使って何かをしてみたいという方に向け、イオン液体の歴史や特徴、ならびに応用研究について概説する。

2. イオン液体とは

イオン液体とは、イオンのみをその構成要素とする物質のうち、常温近く(一般的には「100℃以下」とされるが「150℃以下」と定義している文献もある)で液体状態をとる物質群をさす。電解質水溶液、たとえば硫酸銅水溶液はイオン液体ではない。たしかに硫酸銅水溶液は Cu^{2+} や HSO_4^- などのイオン成分を含んでいるが、大部分の構成要素はイオンではない中性の水分子 H_2O である。イオン液体とは、水などの中性分子を不純物として微量含む場合を除き、基本的に陽イオンと陰イオンだけからなる液体物質である。陽イオンと陰イオンのみからなる物質として、私たちになじみ深いのは「塩」である。塩化ナトリウム NaCl や硫酸カルシウム CaSO_4 などであるが、こういった「塩」は室温では一般に固体である。 NaCl は800℃、 CaSO_4 は1460℃にしないと常圧下で液体に融解しない。固体物質が液体になるには、その構成要素(イオン、原子、分子など)が互いの束縛に打ち勝って自由に動けるようになる必要がある。イオン結晶である「塩」は、陽イオンと陰イオンの間に強い

クーロン相互作用があるため、融解にはそれ相応の高温が必要で、高融点(すなわち室温では固体)になるのが一般的である。イオン液体は陽イオンと陰イオンからなるにもかかわらず、イオン間のクーロン相互作用が比較的弱く、常温付近でも融解している特異な物質群なのである。

図1にイオン液体を構成する代表的な陽イオンと陰イオンをまとめる。あらかじめ断っておくが、これらのイオンのすべての組み合わせがイオン液体を与えるわけではない。イオンの組み合わせによっては、常温近くで固体の化合物となる。これらのイオンを見わたしていえることは、そのサイズが大きいことと、1価イオンであることである。クーロン相互作用は陽イオンと陰イオンの電荷の積に比例し距離の2乗に反比例する。いわゆるクーロンの法則である。イオンサイズが大きい(嵩高い)、すなわち「柔らかい」イオンであることで陽イオンと陰イオンの距離が大きくなり相互作用は弱まる。2価や3価ではなく、1価のイオンを組み合わせることも相互作用を小さくするために有効にはたっている。

イオン液体を構成する陽イオンには、第四級窒素を含むピリジニウム型、イミダゾリウム型、アンモニウム型、ピロリジニウム型、ピペリジニウム型や、第四級リンを含むホスホニウム型などの有機イオンがある。これらの有機陽イオンはいずれも長めのアルキル基 $-(CH_2)_nCH_3$ を側鎖にもつ。側鎖には $N_{2,2,1,(2O1)}^+$ イオンのようにエーテル酸素を含むものや、コリン(choline; Ch^+)のように水酸基をもつものもある。アルキル基の長さを調節したり、側鎖にエーテル酸素を導入することで、イ

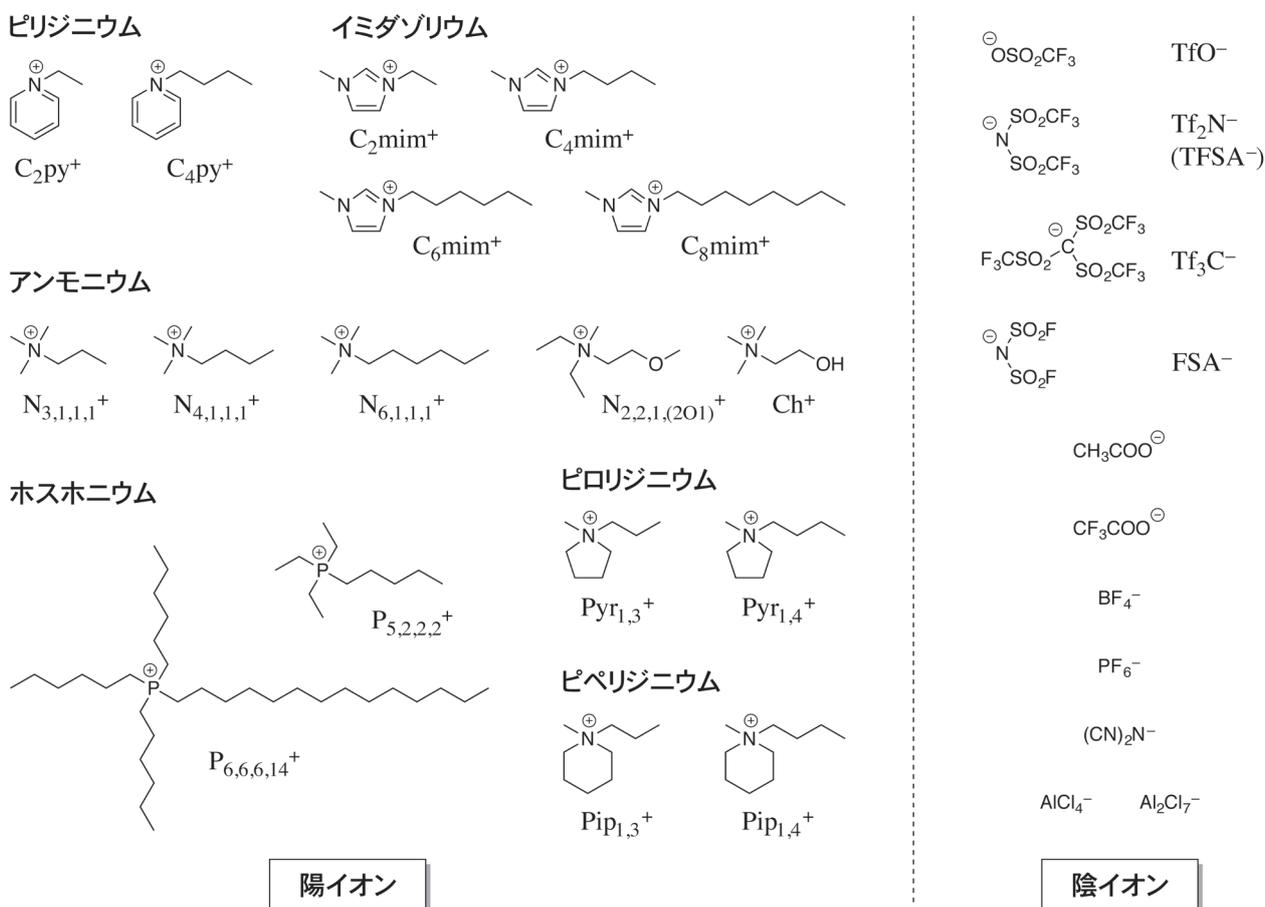


図1. イオン液体を構成する主要な陽イオンおよび陰イオン

オン液体の融点や粘性などの物性を、その使用目的に合わせてある程度デザインすることができる。そのため、イオン液体はデザイナー溶媒(designer solvents)と呼ばれることがある⁶⁾。なお、側鎖のアルキル基は図1に描かれたようなジグザクの「オールトランス」構造を常にとっているのではない。アルキル鎖は柔軟で種々の立体配座(コンホメーション)をとることができる。こういった側鎖の「自由度」を含め、イオンの形が球対称でなくいびつであることも、イオン液体が結晶化しにくい(融点が低い)一因といえる。

一方、イオン液体を構成する陰イオンの種類は、陽イオンに比べて少ない。かつては AlCl_4^- イオンや Al_2Cl_7^- イオンなどの、いわゆるクロロアルミネートを陰イオンとするイオン液体がよく使われたが、あとで述べるように塩化アルミニウムは水分との反応性が高いため、取り扱いに難がある。最近のイオン液体で一般的な陰イオンはトリフルオロメタンスルホン酸イオン(TfO^-)、ビス[(トリフルオロメチル)スルホニル]アミドイオン(Tf_2N^-)、ならびに典型元素のフルオロアニオンであるヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)とテトラフルオロホウ酸イオン(BF_4^-)であろう。 TfO^- イオンはトリフラートイオンとも呼ばれ、記号Tfは CF_3SO_2 基(トリフルオロメチルスルホニル基)を表す。 TfO^- イオンや Tf_2N^- イオンは化学的にも安定で、これらの陰イオンを含むイオン液体は一般に、 CF_3 基(トリフルオロメチル基)に由来する疎水性を発現する。 PF_6^- イオンを含むイオン液体も疎水的であるが、その一方で BF_4^- イオンを含むイオン液体はペアとなる相手の陽イオンによって水との親和性が変化する。 $\text{C}_2\text{mim}-\text{BF}_4$ や $\text{C}_4\text{mim}-\text{BF}_4$ は水と完全に混合するのに対し、アルキル基が長い $\text{C}_6\text{mim}-\text{BF}_4$ や $\text{C}_8\text{mim}-\text{BF}_4$ では疎水性が大きくなり水と相分離するようになる。いずれにしても、「疎水性」あるいは「疎水的」と銘打ったイオン液体であっても、1wt%あるいはそれ以上の水分を溶解し得ることが多い。イオン液体の諸物性や、イオン液体を使った化学反応は、わずかな残留水分の違いにより大きく変化することがあるので、使用前のイオン液体の乾燥には十分注意を払わねばならない。特に、 PF_6^- イオンや BF_4^- イオンは、水分の存在下で徐々に分解しHFが発生するとされており注意が必要である。

以上に述べた陰イオンに加え、フルオロハイドロジェネート陰イオン $(\text{FH})_n\text{F}^-$ に種々の陽イオンを組み合わせたイオン液体⁷⁾や、アミノ酸由来の一連の陰イオンをもつイオン液体⁸⁾なども報告されている。これらのイオン液体の多くは、 Tf_2N^- 陰イオンをもつものに比べて粘性が小さいのが特徴である。また、ビス(フルオロスルホニル)アミドイオン(FSA^- ; 図1参照)を有するイオン液体 $\text{C}_2\text{mim}-\text{FSA}$ は、 Li^+ イオンとの相互作用が小さく低粘性を発現することから、リチウムイオン電池用の電解液として研究が進んでいる⁹⁾。

3. イオン液体の名称

イオン液体の名称、特に略称による表記が分かりにくいといった話はよく耳にする。同じイオン種に対して複数の略称が出回っているうえ、誤った命名に基づいた略称もある。種々のイオン種(特に陽イオン)が次々に合成され、学問分野が発展途上であることも一因だろう。一意的なIUPAC名をそのまま使えば混乱は防げるが、表記が長ったらしくなりかえって煩雑である。図1に示した

陽イオンの略称は、最近の論文等で最も一般的に用いられるものである。例えば、 $C_2\text{mim-Tf}_2\text{N}$ は1-ethyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amideが「正式」な化合物名である。すなわち、 $C_4\text{mim}^+$ は1-n-butyl-3-methylimidazolium, $C_6\text{mim}^+$ は1-n-hexyl-3-methylimidazolium, $C_8\text{mim}^+$ は1-n-octyl-3-methylimidazoliumである。ここでは1位のアルキル基の炭素数を C_n , methylimidazoliumを“mim”と表現し、それらを組み合わせて略称にしている。しかし、 $C_2\text{mim}^+$ は1-ethyl-3-methylimidazolium頭文字をあわせてemim⁺やEMI⁺のように、 $C_4\text{mim}^+$ は同様にbmim⁺やBMI⁺のようにそれぞれ書かれる場合も多い。ただ、エチル(ethyl)基を“e”, ブチル(butyl)基を“b”で表すような略記は、化合物の種類が増えると破綻する。例えば“p”だと、プロピル(propyl)基なのかペンチル(pentyl)基なのか判断できなくなる。図1の略記法はより普遍性を重視した記述法であるといえる。同様にアンモニウムイオンの $N_{6,1,1,1}^+$ はtrimethyl-n-hexylammoniumの頭文字をとってTMHA⁺と書かれる場合がある。Pyr_{1,3}⁺ (methyl-n-propylpyrrolidinium)はP13⁺, Pip_{1,3}⁺ (methyl-n-propylpiperidinium)はPP13⁺と記してあるのをよく目にする。いずれも、書き分けたいイオンの種類が少ない場合はこれでよいが、イオンの種類が増えると煩雑になるだろう。

一方、陰イオンであるが、 Tf_2N^- イオンはbis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amideの頭文字をとってTFSA⁻と書かれることも多い。ただ、前述のように CF_3SO_2 基を表すTfという記号が既にあり、歴史的にも慣用されていることから、 Tf_2N^- と記すほうに一般性がある(NTf_2^- と書かれる場合もある)。問題なのは、TFSA⁻でなくTFSI⁻と記されることがある点である。これは、bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]imideの略であり、明らかに誤った命名で避けるべきである¹⁰⁾。イミド(imide)は本来、フタルイミドやスクシンイミドのように、カルボニル基が2つ結合したアミンを指す。アンモニア NH_3 (あるいは1級と2級のアミン)から水素イオンが1つ脱離した1価の陰イオン種 NH_2^- はイミドでなくアミド(amide)である。 Tf_2N^- イオンはアミドの2つの水素がTf基で置換されたイオン、すなわちアミドイオンの誘導体と考えることができる。(注:ここでいう「アミド」は、カルボン酸とアミンの脱水縮合で生じるアミド結合の「アミド」とは別物である)

ところで、「イオン液体」あるいは「室温イオン液体(RTIL; room-temperature ionic liquids)」の代わりに「室温溶融塩(room-temperature molten salts)」や「常温溶融塩(ambient temperature molten salts)」といった術語が使われることがある。実は「イオン液体」と「室温溶融塩」は厳密には全く同じとはいえない。その定義の違いを論じた記事¹¹⁾もある。しかし、最近の論文で両方の術語がほとんど区別なく使われており、普通に研究していく上ではほぼ同義と考えておいてよい。また、かつて(10年ほど前までは)「イオン液体」ではなく「イオン性液体」との用語が使われていたが、現在は用いられない。ionic liquidsの日本語表記の問題だが、イオン結合(ionic bond), イオン結晶(ionic crystal), イオン伝導(ionic conduction), イオン価(ionic valency), イオン強度(ionic strength)のように、ionicを「イオン性」と訳している術語はほとんどない¹¹⁾ことから、「イオン液体」との表記に統一された経緯がある。

4. イオン液体の歴史¹³⁾

4.1 クロロアルミネートイオン液体の発見

ブームとなっているイオン液体ではあるが、実は100年以上の歴史がある。「最初の例」といわれているものは、1914年にWaldenによって報告された硝酸エチルアンモニウム $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_3\text{NO}_3$ (原典では $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{HNO}_3$ と表記されている)である¹²⁾。硝酸 HNO_3 とエチルアミン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ の塩であるこの物質は、 $13\sim 14^\circ\text{C}$ の融点を持ち、室温では融解している、いわば室温溶融塩である。実際には、イオン液体や室温溶融塩という用語は当時まだなく、低融点の溶融塩(geschmolzenen Salze)という扱いであった。さらに、これ以前(19世紀)にも室温で融解状態にある「有機塩」が観察された例がいくつかあるようだ¹³⁾。Waldenは「粘性とモル伝導度の積が一定」という電解質溶液に関するワルデン則(Walden rule)で知られるラトビア生まれの著名な化学者だが、上記の硝酸エチルアンモニウムは彼が物性研究のために調製した数多くのアンモニウム系無機塩のうち、たまたま室温付近で液体であったというだけで、その後あまり注目されることもなく経過したとみられる。

その後、室温付近で液体状態をとる塩として研究が進むのは塩化アルミニウム AlCl_3 や臭化アルミニウム AlBr_3 などのハロゲン化アルミニウムと無機塩や有機塩の混合物である。ハロゲン化アルミニウムは、アルミニウムの電解製錬に使われる氷晶石 Na_3AlF_6 ($\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系溶融塩)のように溶融塩の成分として一般的な化合物である。 $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ 系溶融塩は融点が最低でも 698°C ($46\sim 47\text{mol}\% \text{AlF}_3$)の高温溶融塩であるのに対し、 AlCl_3 や AlBr_3 は低融点の溶融塩を形成することが古くから知られていた。たとえば、塩化ナトリウム NaCl 自体は融点 800.4°C の物質だが、これに AlCl_3 を混合すると融点が低くなる。 $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ 系溶融塩の融点は最も低い場合(共晶組成の $61.4\text{mol}\% \text{AlCl}_3$)で 107.2°C ¹⁴⁾まで下がる(図3参照)。無機物質ながら、この融点は有機イオンを組み合わせた今日のイオン液体よりほんの少し高いだけである。

AlCl_3 や AlBr_3 を有機塩と組み合わせるさらに低融点の溶融塩をつくる試みは、アルミニウム電析に関連し、Keyesらによる臭化テトラエチルアンモニウム $\text{N}_{2,2,2,2}\text{-Br}$ と AlBr_3 の混合物(100°C)を使った先駆的研究¹⁵⁾をうけ、まずテキサス州ヒューストンにあるRice研究所(現在のRice大学)のHurleyとWierが1950年前後に成功した¹⁶⁾。HurleyとWierが使った浴は臭化エチルピリジニウム $\text{C}_2\text{py-Br}$ と AlCl_3 を1:2のモル比で混合したものである(図2)。

彼らは、ここにさらにベンゼンやトルエンを

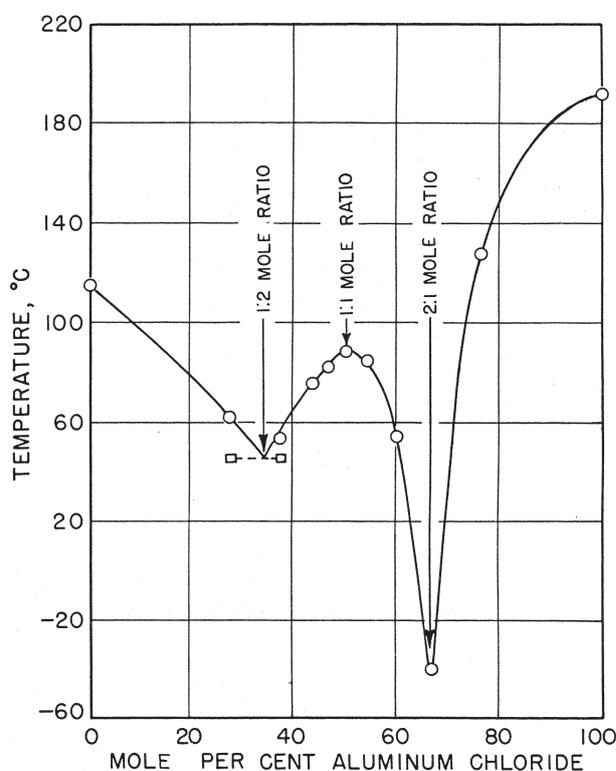
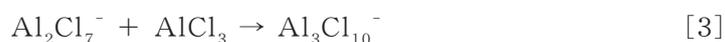
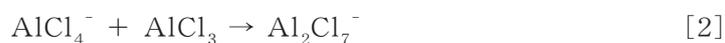


図2 $\text{C}_2\text{py-Br}$ と AlCl_3 の擬二元系の相図(液相線部分)¹⁶⁾

添加して粘性を下げることも行っており¹⁷⁾(ベンゼンやトルエンのような中性分子を加えた浴は「イオン液体」と呼ぶにはふさわしくないが……), これらは特許にもなっている¹⁸⁾。なお, 今に続く有機溶媒からのアルミニウム電析の諸研究はこのころから盛んになっており, CouchとBrennerによるエーテル系溶媒にAlCl₃やLiAlH₄を溶かしたいわゆるNBS浴¹⁹⁾, ZieglerとLehmkuhlによる有機アルミニウムを使ったSigal(Siemens galvanaluminium)プロセス²⁰⁾などはいずれも1950年代に開発されている。1995年頃までの論文まとめたアルミニウム電析に関する総説²¹⁾があるので興味のある方は参照されたい。

一方, コロラドスプリングスにあるUS Air Force Academy(アメリカ空軍士官学校)では1960年代前半から, 低温で作動する溶融塩電池(熱電池; thermal battery)用の電解液として前述のNaCl-AlCl₃系溶融塩をはじめAlCl₃を含む浴を探索し, 1968年にはC₂py-BrとAlCl₃の混合物(上述)など, 種々のイオン液体を試した結果を報告している¹³⁾。当時の溶融塩電池の主用途は地对空ミサイルなどの兵器であり, 周辺機器との干渉や材料の問題から, より低い温度で電池を「起動」する技術が求められていたようだ。研究は1970年代に入っても続けられ, 臭化物を用いず塩化物のみからなるイオン液体として, ブチル基をもつC₄py-ClとAlCl₃の混合物が見出されている^{22, 23)}。このイオン液体では, AlCl₃のモル分率に応じて, AlCl₄⁻やAl₂Cl₇⁻, Al₃Cl₁₀⁻のような陰イオン(クロロアルミネート)が生じる²²⁾。



先に述べたように, こういった大きな1価のイオン種が, 結晶化を阻み, 融点を低くしている原因の一つである。しかしながら, このイオン液体はまだ実用的に不十分であった。理由の一つは, C₄py-ClとAlCl₃の等モル混合物の融点が40℃と, 完全に「室温」と呼べる温度ではなかったこと(別のモル比では室温で溶融), もう一つはC₄py-Clのモル分率が50%をこえるとC₄py⁺陽イオンの耐還元性が低下し, NaCl-AlCl₃溶融塩に比べて電位窓が狭くなってしまうことであった。

より還元安定性の高い陽イオンの探索は, 1979年以降, HusseyとWilkesにより始められている。ここでは(ピリジニウムのような)4級窒素を含む種々の陽イオンが検討されたが, 経験に基づく試行錯誤に加え, Dewarらによって開発されたばかりの半経験的分子軌道計算のMNDO(Modified Neglect of Differential Overlap)法を使って最高被占軌道(HOMO, highest occupied molecular orbital)や最低空軌道(LUMO, lowest unoccupied molecular orbital), いわゆるフロンティア軌道のエネルギーが計算され, 物質探索の拠り所とされた。特にLUMOのエネルギーは, 電子親和力すなわち電子を受けとってその分子が還元されるときに放出されるエネルギーに関連していることから, 計算を行った有機イオンの還元電位の指標となった。その結果, 2つの窒素原子とともにアルキル基がついたジアルキルイミダゾリウム陽イオンが, C₂py⁺やC₄py⁺のようなアルキ

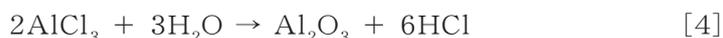
ルピリジニウムより約0.9Vも還元電位が卑であることが見出された。その一つが C_2mim^+ 陽イオンであり、その塩化物 $C_2mim-Cl$ と $AlCl_3$ を混合することで、 $AlCl_3$ のモル分率が0.33~0.67%にわたる広い範囲で室温以下の融点をもつ塩を得ることに成功している(図3)。

実際Wilkesらは、 $C_2mim-Cl$ と $AlCl_3$ の混合系の他にもいくつかのジアルキルイミダゾリウム陽イオンを検討し、耐還元性のみならず低粘性や高導電率の点から C_2mim^+ 陽イオンが最も優れていると結論している²⁵⁾。あらため

て C_2mim^+ 陽イオンを見てみよう(図1)。ピリジニウムと同様、やはり大きな1価の陽イオンである。3つの炭素と2つの窒素からなる五員の共役不飽和環全体に正電荷が非局在化していることも、正電荷をボカして陰イオンとのクーロン相互作用を弱め、融点を下げる方向にはたらいている。2つのアルキル基の長さが異なり(すなわちメチル基とエチル基)、陽イオンの形が非対称であることも重要である。イオンの非対称性は、温度を下げてイオンの運動が低まっても、イオンが結晶格子にうまく「はまりにくい」ことから、低融点の要因の一つとなる。 C_2mim^+ 陽イオンは小さくて単純な有機イオンだが、イオン液体を構成する陽イオンとしての「素質」を十分そなえているのである。また、大きな陽イオンとはいえ C_4mim^+ や C_6mim^+ よりもサイズが小さいことは、イオン液体の粘性を低めることに作用している。イオンが大きくなるとファンデルワールス相互作用が増大し、粘性が増して場合によっては室温で固体になる。逆にイオンが小さすぎても(たとえば C_1mim^+)容易に結晶化してしまう。 C_2mim^+ 陽イオンは適度な大きさをもっているといえる。

4.2 水分に対して安定なイオン液体の探索

前節で述べたクロロアルミネート陰イオンをもつイオン液体には、取り扱い上の弱点がある。塩化アルミニウムは水分(湿気)と不可逆的に反応する上、その際に腐食性の塩化水素が発生する。



そのため、クロロアルミネートイオン液体は、その調製から使用に至るすべてをグローブボックスやドライチャンバーのような乾燥雰囲気で行わねばならない。また、塩化アルミニウムはステンレスなどの材料を簡単に腐食してしまう。筆者は学生の時代、塩化アルミニウムを使った別の研究をしていたが、ステンレス製のグローブボックス中にうっかり塩化アルミニウムをこぼしたあと、よく拭き取っておかないとその部分がしみとなって残っていた。

使い勝手のわるさを克服するため、今度は陽イオンを C_2mim^+ に固定した上で、クロロアルミ

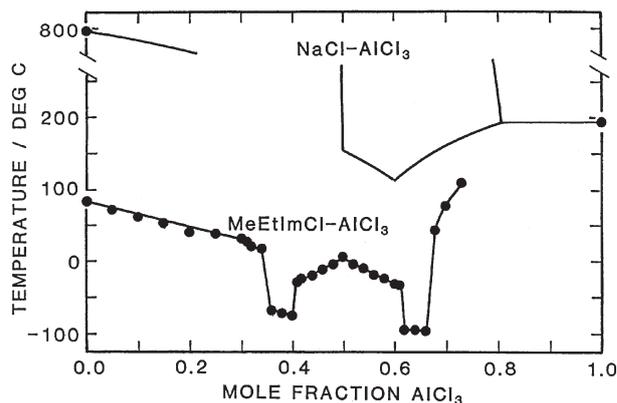


図3. $NaCl-AlCl_3$ 系および $C_2mim-Cl-AlCl_3$ 系の相図(液相線部分)¹³⁾
[$MeEtIm^+ = C_2mim^+$]

ネート以外の陰イオンが探索された²⁶⁾。その結果、 $C_2mim-BF_4$ (融点 $11^\circ C$)をはじめとする「大気や水に対して安定な」イオン液体が初めて合成された。前述のように BF_4^- イオンは水分と徐々に反応しはするが、反応性は大きくない。イオン液体 $C_2mim-BF_4$ に水が混入しても、乾燥すればおおむね元に戻る。実際、水に対して安定なイオン液体の多くは、水を溶媒とするメタセシス反応を使い、最後に乾燥(水分を除去)することで合成されている(イオン液体の合成法に関しては稿を改めて解説する)。この、Wilkesらによる研究を境に、イオン液体は難燃性と難揮発性をあわせもった「取り扱いやすい」溶媒として、電解質のような電気化学用途のみにとどまらず、有機合成など、様々な分野へと応用研究が広まっていった。その過程では、新しいイオン液体も次々に生み出された。Cooperらが $C_2mim-TfO$ (融点 $-9^\circ C$)を初めて得た²⁷⁾のを皮切りに、Fullerらは $C_2mim-PF_6$ (融点 $62^\circ C$)を調製している²⁸⁾。また、Bonhôteらは $C_2mim-Tf_2N$ を含む種々のイミダゾリウム系陽イオンと Tf_2N^- 陰イオンからなるイオン液体をまとめて報告している²⁹⁾。さらには、イミダゾリウム系に比べて耐還元性に優れるアンモニウム系^{30, 31)}、ピロリジニウム系³²⁾、ピペリジニウム系³³⁾が登場し、報告されるイオン液体の数はうなぎのぼりに増えていくことになった。

5. ま と め

本稿では、イオン液体の基礎を知っていただく目的で、まずイオン液体の種類とその開発の歴史についてまとめてみた。イオン液体は、(高温)熔融塩の融点を低くする要請から、まず研究の土台に乗った。初期に注目されたクロロアルミネート系イオン液体は水との反応性がきわめて大きく使い勝手が悪かったが、1990年代に入って水分に対して安定な「今風の」イオン液体が次々に開発され、研究に拍車がかかった。現在、単に「イオン液体」と書かれている場合、水に対して安定なイオン液体を指す場合が多い。このようなイオン液体がもつ特徴として、よく挙げられるものに

- ・高い熱的安定性(化学的安定性)をもつ[燃えにくい]
- ・難揮発性である[蒸気圧がきわめて小さい]
- ・高いイオン導電率をしめす
- ・電気化学的安定性が高い[広い電位窓をもつ]
- ・疎水的なものと同親水的なものがある

がある。しかし、これらは代表的な特徴であって、かならずしもすべてのイオン液体がこれらの特徴をもれなく有するわけではない。今回は、イオン液体の製法と物理化学的特徴について解説する予定である。

参 考 文 献

- 1) イオン液体研究会 監修, 西川恵子, 大内幸雄, 伊藤敏幸, 大野弘幸, 渡邊正義 編, 『イオン液体の科学 - 新世代液体への挑戦』, 丸善, (2012).
- 2) 北爪智哉, 淵上寿雄, 沢田英夫, 伊藤敏幸, 『イオン液体 - 常識を覆す不思議な塩』, コロナ社, (2005).

- 3) 大野弘幸 監修, 『イオン液体Ⅲ – ナノ・バイオサイエンスへの挑戦』, シーエムシー出版, (2010).
- 4) 大野弘幸 監修, 『イオン液体Ⅱ – 驚異的な進歩と多彩な近未来』, シーエムシー出版, (2006).
- 5) 大野弘幸 監修, 『イオン性液体 – 開発の最前線と未来』, シーエムシー出版, (2003).
- 6) M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, 76(13), pp. 32-37, (1998).
- 7) R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Nakamori, T. Tetsuya, Y. Ito, H. Matsumoto, and K. Momota, *J. Electrochem. Soc.*, 150, pp. D195-D199, (2003).
- 8) J. Kagimoto, K. Fukumoto, and H. Ohno, *Chem. Commun.*, 21, pp. 2254-2256, (2006).
- 9) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, 162, pp. 658-662, (2006).
- 10) G. J. Wilson, A. F. Hollenkamp, and A. G. Pandolfo, *Chemistry International*, 29(4), pp. 16-18, (2007).
- 11) 宇井幸一, 上田幹人, 萩原理加, 水畑 穰, 熔融塩および高温化学, 47(3), pp. 114-123, (2004).
- 12) P. Walden, *Bulletin de l'Académie Impériale des Sciences de St. – Pétersbourg*, 6(8), pp. 405-422, (1914).
- 13) J. S. Wilkes, *Green Chem.*, 4, pp. 73-80, (2002).
- 14) E. M. Levin, J. F. Kinney, R. D. Wells, and J. T. Benedict, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, Sect. A, 78, pp. 505-507, (1974).
- 15) D. B. Keyes, T. E. Phipps, and W. Klabunde, and S. T. Schicktanz, *Ind. Eng. Chem.*, 20, pp. 1068-1069, (1928).
- 16) F. H. Hurley and T. P. Wier Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 98, pp. 203-206, (1951).
- 17) F. H. Hurley and T. P. Wier Jr., *J. Electrochem. Soc.*, 98, pp. 207-212, (1951).
- 18) F. H. Hurley, US Patent, 4 446 331, 1948; T. P. Wier Jr. and F. H. Hurley, *US Patent*, 4 446 349, 1948; T. P. Wier Jr., US Patent, 4 446 350, 1948.
- 19) D. E. Couch and A. Brenner, *J. Electrochem. Soc.*, 99, pp. 234-244, (1952).
- 20) K. Ziegler and H. Lehmkuhl, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 67, p. 424, (1955).
- 21) Y. Zhao and T. J. VanderNoot, *Electrochim. Acta*, 42, pp. 3-13, (1997).
- 22) R. J. Gale, B. Gilbert, and R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, 17, pp. 2728-2729, (1978).
- 23) J. C. Nardi, C. L. Hussy, and L. A. King, *US Patent*, 4 122 245, 1978.
- 24) M. J. S. Dewar and W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, 99, pp. 4899-4907, (1977).
- 25) A. A. Fannin Jr., D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, and J. L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 88, pp. 2614-2621, (1984).
- 26) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 965-967, (1992).
- 27) E. I. Cooper and E. J. M. O'Sullivan, "Molten Salts VIII" , R. J. Gale, G. Blomgren

- and H. Kojima (eds.), *Electrochem. Soc. Proc.* Vol. 92-16, *The Electrochemical Society Inc.*, p. 386, (1992).
- 28) J. Fuller, R. T. Carlin, H. C. De Long, and D. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, pp. 299-300, (1994).
- 29) P. Bonhôte, A. -P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, 35, pp. 1168-1178, (1996).
- 30) J. Sun, D. R. MacFarlane, and M. Forsyth, *Ionics*, 3, pp. 356-362, (1997).
- 31) H. Matsumoto, H. Kageyama, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, pp. 182-183, (2001).
- 32) D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, and M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, 103, pp. 4164-4170, (1999).
- 33) H. Sakaebe and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, 5, pp. 594-598, (2003).