

イオン性液体

広栄化学工業(株) 研究所

酒 井 俊 人
白 井 政 利
山 田 好 美

Ionic Liquid

Koei Chemical Co., Ltd.
Research Laboratory

Toshito SAKAI
Masatoshi USUI
Yoshimi YAMADA

“Ionic Liquid” has attracted many scientists’ interest from various kinds of fields and so many reports have appeared on this subject just in these 10 years. It is also called “Room Temperature Molten Salt” because it is liquid at room temperature. As the result of its chemical structure, being composed of cation and anion, ionic liquid has almost no vapor pressure. Consequently it has some characteristic physico-chemical properties such as fireproofness, non-inflammability and high polarity.

The most popular type of ionic liquid is based on nitrogen, where the salt is mostly composed of ammonium, pyridinium or imidazolium cation and some kind of anion. Generally, ionic liquids are synthesized as follows. First, nitrogen containing compound such as pyridine, imidazole or tertiary amine is reacted with alkyl halide. Then the obtained quaternary compound is treated with alkali metal compound like NaBF_4 , NaPF_6 or $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ in an appropriate solvent to give the corresponding salt. Finally the thus obtained salt is purified. The point of manufacturing process exists in the purification.

Now, Koei is distributing the catalogue of ionic liquid to potential customers in various kinds of fields, including academic and industrial. We are ready to provide sample for evaluation and also to collaborate for the development of custom-made ionic liquid. We have so much experience and expertise in manufacturing many kinds of amines, pyridines and quaternary ammonium salts (phase transfer catalysts).

We would like to introduce the history, properties, synthetic method and potential applications of ionic liquid as well as Koei’s activity in this field.

はじめに

イオン性液体とは

塩と言えば、無機塩か有機塩かに関係なく結晶性であると一般的には思われている。しかしながら、ここ10年の間に急速に研究が進んできたイオン性液体と呼ばれる一群の化合物は、塩であるにも関わらず、室温では液体という性状を示し、常温熔融塩とも呼ばれている。塩であるため、イオンのみから構成され

た化合物である。従って、室温で液体であるが、蒸気圧が殆どない。そのため、不揮発性で不燃性または難燃性という特徴を有している。イオンであるので、高極性の液体でもある。

イオン性液体のカチオン部分はイミダゾリウム型、アンモニウム型およびピリジニウム型であるものが殆どである。原料が比較的安価で入手が容易であるのも、理由の一つであろう。通常の合成方法は、含窒素化合物とハロゲン化アルキルから四級塩を作り、適

当なアニオンと交換反応を行う。反応だけを見ると至極簡単に作れそうに思えるが、高極性の液体であり、種々の塩をよく溶解するため、反応系中に副生する無機塩の分離や残存する水の除去が非常に難しい。また、融点が低く結晶化し難いものが多いので再結精製も困難であるし、沸点がないので蒸留精製もできない。従って、高品質が求められる電材等への用途展開を考えた場合、その精製には多くのノウハウとテクニックを必要とする。

精製が難しいので、まだまだ高価ではあるが、最近では試薬として市販されるようになり、既に数社がイオン性液体の製造販売を前提として、カタログを配布し宣伝している。広栄化学も昨年カタログを作成・配布し、今のところ少量ではあるが、イオン性液体の販売を開始した会社の一つである。弊社はアミン・ピリジン誘導体の製造を得意とするメーカーであり、既に四級アンモニウム塩系の相関移動触媒製造の経験を持ち、とりわけカチオン部分の多様な展開に優位性を発揮できると考え、新規イオン性液体の開発に着手した。本稿ではイオン性液体の歴史から広栄化学での取り組みまでを簡単に紹介したい。

イオン性液体の歴史

知られている限り最初のイオン性液体は1914年にWaldenが合成したエチルアミンの硝酸塩¹⁾である(m.p. 12)。その後、1951年にHurleyらはアルキルピリジニウム・メタルハライド化合物がイオン性液体になることを報告しており²⁾、これが最初の例であると記載されている文献も多い。エチルピリジニウム・プロミドと塩化アルミニウムとの混合系は、その組成比が2 : 1の時に融点が - 40 になることが報告されている。当時は水溶液からは電析しない、メッキのできないアルミニウムのような金属のメッキに用いる無水の電解液として研究されていたとのことである^{3)~7)}。しかし、ピリジニウムカチオンの電気化学的安定性の低さや塩化アルミニウムの水分に対する不安定さが原因で長い間忘れられていた。

1982年にはWilkesらがピリジニウム・クロロルミネート系よりも電気化学的安定性を改良したエチルメチルイミダゾリウム・テトラクロロアルミネート⁸⁾(第1図、左)を見出したが、同様の理由から工業的に使用されるまでには至っていない。

第1図 1-Ethyl-3-methylimidazolium Salt



その後、1992年になってWilkesらが初めて大気中で安定なイオン性液体を世に送り出した⁹⁾。エチルメチルイミダゾリウム・テトラフルオロボレートである(第1図、右)。以後は、種々のイオン性液体が開発され報告されており^{10)~18)}、現在では室温における粘度が $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ のものも得られている¹⁹⁾。

1994年から1996年の間に二次電池^{20)~21)}、電気二重層キャパシタ^{22)~23)}、湿式太陽電池^{24)~25)}等への応用に関する提案がなされた。また、文献上では溶媒としての利用例が多い。

現在はカチオン部分の改良を中心とした新しい構造のイオン性液体の基本物性が主に報告されているが、イミダゾリウム系以外のイオン性液体の用途開発に関する報告例は少ない²⁶⁾。

イオン性液体の特徴と一般的な物性^{26)~28)}

1. 構造的な特徴

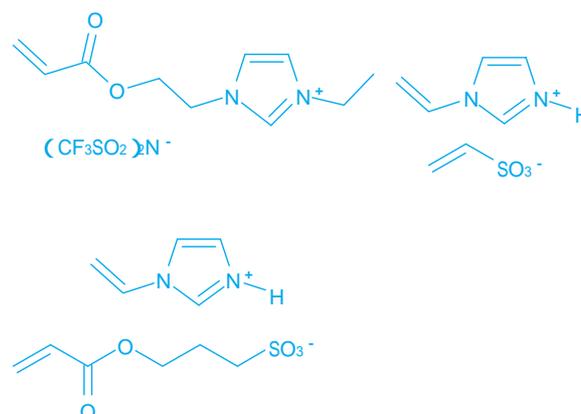
(1) カチオン

有機窒素(アンモニウム)系、有機燐(ホスホニウム)系、有機硫黄(スルホニウム)系のもものが報告されている。とりわけ有機窒素系カチオンは、原料の入手性、多様性、安全性、操作性、価格等の優位性から、最も広く検討がなされている(第2図)。また、高分子タイプも種々検討されており^{29)~31)}、そのモノマーの構造を第3図に示した。その他、スルホニウム塩やホスホニウム塩も検討されているが、報告例は少ない(第4図)³²⁾。文献上で見られるのはイミダゾリウムカチオンが圧倒的に多い。

第2図 Ammonium Salt and Pyridinium Salt



第3図 Ionic Liquid of Vinyl Monomer Type



第4図 Sulfonium Salt and Phosphonium Salt



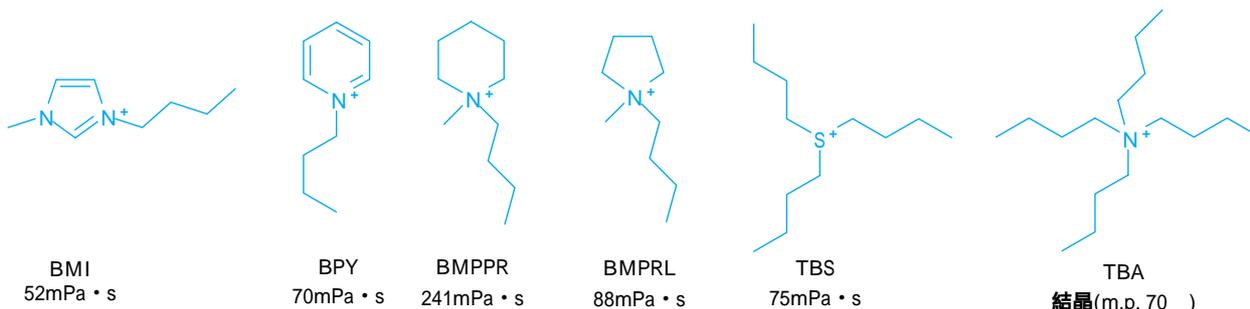
カチオン部分の構造はデザインしやすく、アミン類・ピリジン類誘導体の製造メーカーである弊社の特徴が生かせる部分であると考えている。

(2) アニオン

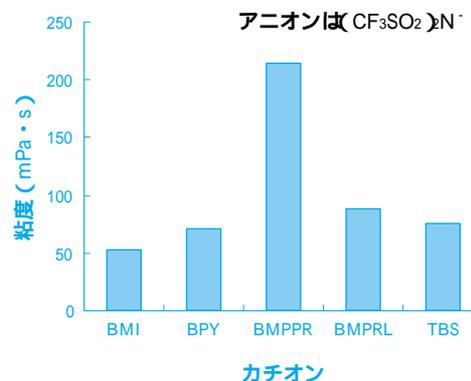
アニオンも種々のものが開発されており、以下のようなアニオンが検討されている。一般的には AlCl_4^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 NbF_6^- 、 TaF_6^- 、 $\text{F}(\text{HF})_{2,3}^-$ 、 $p\text{-CH}_3\text{PhSO}_3^-$ 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 $\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2^-$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{CO})\text{N}^-$ 、 $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 等が文献に記載されているが、これ以外のアニオンも開発されている。よく使われているのは BF_4^- 、 PF_6^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI と略す) の3種類である。カチオンとの組み合わせは無数にあるが、目的が低融点で低粘度の化合物を得ることであれば、組み合わせには限りがあるものと考えられる。

2. 構造と粘度

一般に同一化合物群においては、カチオン部分のアルキル鎖が長くなり、分岐が起こると粘度は高くなる傾向が見られる。また、カチオン部分の構造が非対称になれば融点や粘度が低くなる傾向がある。イミダゾール系カチオンにおいては、電荷の非局在化と平面性が、その低粘度に寄与していると言われている(第5図、第6図)。一方、イオン性液体化合物には、明確な融点を示さずに室温以下の温度でガラス転移点のみを示すものも多く、融点と化学構造に明確な対応は見られない。

第5図 カチオンの構造と粘度(at 25)との関係 アニオンは何れも $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 

第6図 カチオンの構造と粘度(at 25)との関係



3. 熱的な特性

(1) 不揮発性

蒸気圧が殆どなく、不燃性または難燃性である。有機構造を有するので、バーナー等の直炎を当てると全く燃えないわけではないが、炎をカットすれば延焼しない。

(2) 熱安定性

カウンターアニオンがハロゲンの場合と比較して熱に対する安定性が高く、300 以上の高温でも分解しないものが多い。融点が低く高温での安定性が良いため、広い温度範囲での液状での使用が可能である。また、一般的に比熱は大きい。

4. 溶媒特性

(1) 溶解性

高極性の溶媒であり、各種の塩や有機化合物をよく溶かす。反面この高い溶解性故に精製が難しい。

(2) 相溶性

アニオンとの組み合わせにより、汎用の有機溶媒との相溶性が変わる。また、水溶性の塩と非水溶性の塩を作り分けることができる。

(3) 反応性

熱的に安定で化学的にも安定であると言われており、繰り返しの使用にも耐える。1種類のイオン性液体であらゆる反応に使用できるわけではないが、イオン性液体(イミダゾリウム塩が圧倒的に多い)中で種々の反応が検討されている。これまでは、汎用の溶媒中で行っていた反応がイオン性液体中でも行えるといった例が殆どであったが、今後はイオン性液体を使用することで、特異的に反応が進行する、選択性が向上(逆転)する、著しく収率が向上する、等の特徴を見つけ利用する方向に進むものと思われる。

また、既存の安価な溶媒の代替として拡販するためには、特徴的な反応が行えるだけでなく、何回でもリサイクル可能で、且つ、簡便な方法で再生できる技術の確立が必要である。そうすれば、多少単価が高くてもメリットが出るものと思われる。

そのような観点から最近注目されているのは、イオン性液体(反応溶媒)中で触媒反応を行い、触媒はイオン性液体中に保持させ、生成物は蒸留・抽出等により分離することにより、繰り返し触媒を保持したイオン性液体層を使用する、と言うものである。触媒ならびに溶媒(イオン性液体)のリサイクル使用と言う意味合いで、しばしばグリーン・ケミストリー関連テーマとして報告されている。

5. 電気的特性

(1) 高い電気伝導率

イオン性液体の構造から想像されるとおり、本系統の化合物は一般に高い電気伝導度を示す。電気伝導度は塩の粘度が増加するにつれて低下する傾向が見られる。現在のところ、カチオンの構造として1-Ethyl-3-methylimidazoliumを有する化合物が室温で最大の電気伝導率を示し、これを越えるものは見つかっていない。本カチオンの電気伝導率は通常25で3~10mScm⁻¹であるが、BF₄⁻塩で13.0mScm⁻¹、クロロアルミネートで22.6mScm⁻¹、F(HF)_{2.3}⁻塩で100mScm⁻¹という値が報告されている²⁶⁾。アンモニウム系では10mScm⁻¹程度のところが現状の最高値である。

(2) 高い電気的安定性

カチオンならびにアニオン部分の構造に依存するが、酸化ならびに還元に対して高い安定性を示す。構造によっては、電位窓^{*})が広く4V級の電池にも対応可能となる。更に耐久性を高めてリチウムイオンやリチウム電池へも使用可能な電位窓の広いイオン性液体の開発が待たれるところである。電位窓は測定条件によってかなり異なるが、一般的には還元電位に対する抵抗性の高い脂肪族アンモニウム塩の電位窓が最

も広い。また、水蒸気を飽和させると電位窓が著しく狭くなることが報告されており^{33), 34)}、電材用途で使用する場合は、共雑不純物の除去は勿論、水分の低減化が必須である。

*): ボルタンメトリーやマクロ電解に於いては、支持電解質だけを含む電解液中で実質的に電流が流れない電位領域を電位窓という。電位窓は用いる溶媒、支持電解質および電極材料の種類により変わるので、広く取るには分解過電圧の大きなものを選ぶ。この電位窓の広い化合物ほど、電気的安定性が高い。

6. 化学的安定性と安全性

(1) 化学的安定性

一般に化学的安定性が高いと言われている。しかしながら、イオン性液体も種々の構造のものが提案されており、当然のことながら使用条件によっては安定性に差があるものと考えられる。反応溶媒に使用することを仮定しても、1種類のイオン性液体で全ての条件に対応するのは困難であり、条件により使い分けが必要になる。特に芳香族系のイオン性液体では、それ自身が付加や還元を受けやすいため、イオン性液体そのものが反応してしまう可能性が高い。

(2) 安全性

安全であるということもイオン性液体の謳い文句となっているが、室温で安定なイオン性液体が検討され始めて10年程度しか経過していないため、生体や環境に対する安全性のデータは殆ど無いと言っても過言ではない。蒸気圧が殆ど無く、ある程度の繰り返し使用が可能であることから、環境への負荷が低いと言われているが、これも未だ緒に付いたばかりであり、毒性データの蓄積、リサイクル使用するための再生方法および安全かつ安価な分解・廃棄方法の検討が必要である。

イオン性液体の合成法

1. ハロゲン化アルキル法

一般的な合成方法であり、ラボでもよく用いられる。製法を第7図に示す。

2. 炭酸ジアルキル法^{35), 36)}

三菱化学が特許を出願している。不純物としてハロゲンの含有量を低くすることができる(特に原料由来のCl⁻やBr⁻は含まない)のが特徴であるが、一部BF₄⁻が加水分解してフッ素アニオンが生成することは避けられない。

- (5) 除湿および炭酸ガスの分離剤、ガソリンの脱硫剤
- (6) 融点を自由にコントロールできるハンダ
- (7) 熱伝導体
- (8) 可塑剤
- (9) 帯電防止剤
- (10) 金属または金属イオンの分離剤
- (11) 原子力における使用済み核燃料の再処理に使用する抽出剤⁵⁰⁾

広栄化学の取り組み

以下に広栄化学に於けるイオン性液体の取り組み状況を簡単に述べる。開示できない部分も多いため、抽象的な表現にならざるを得ないところがあるが、ご了承願いたい。

(1) 開発方針

大まかに下記の ~ に沿って開発を進めているが、文献上でもイミダゾリウム塩系が多く、未だそれほど構造的に多種多様な塩が発表されているわけではない。最も合成例が多いイミダゾリウム塩系に於いても、構造と物性の相関は明確になっていないのが実状である。従って、我々も試行錯誤を重ねながら検討しているというのが、偽りのないところである。

自社製品と蓄積技術の有効利用および各種情報収集
 構造と物性との相関関係の把握
 目的にあった最適構造の構築とその合成
 共雑アニオン類の除去方法の確立
 共雑カチオン類の除去方法の確立
 水分の低減化方法の確立
 各用途に於ける現行品との物性比較
 安価なプロセスの確立(良いものを早く、安く、確実に)
 各知見の更なる有効活用と応用
 安全・安価な回収リサイクルならびに分解方法の確立

(2) これまでの知見のまとめ

既に述べたことも含めて、以下に知見をまとめた。

芳香族系のイオン性液体(ピリジニウム塩系とイミダゾリウム塩系)は、他の構造のイオン性液体と比較して低粘度で電位窓が狭い。構造は平面に近い方が粘度は低い。脂環式のイオン性液体では5員環の粘度が低い。カチオン部分は、ある程度の炭素数のところに

粘度が極小点がある。

コンパクトで対称性のよいアンモニウム塩は高粘度が結晶となる。

分子量が大きくなると高粘度が結晶である。

硫黄系のイオン性液体は窒素系のイオン性液体とは異なる挙動を示す。

末端に水酸基を有するイオン性液体は粘度が上昇する。

側鎖にエーテル結合を有するイオン性液体は粘度が低下する。

ジカチオンを有するイオン性液体は、かなり高粘度である。

非対称性のイオン性液体の方が対称的なイオン性液体よりも溶媒への溶解性が高い。

(CF₃SO₃)₂N⁻またはPF₆⁻をアニオンに持つイオン性液体は通常非水溶性である。

カチオンが同じであれば、(CF₃SO₂)₂N⁻ < BF₄⁻ < PF₆⁻の順に融点が高い。

その電気伝導率に於いて、エチルメチルイミダゾリウム(EMI⁺)カチオンを凌駕するものは見つかっていない。

酸化電位はアニオンだけでなく、カチオンの構造にも影響を受ける。

(3) サンプル提供可能なイオン性液体

現在は以下の7種類のサンプルを提供している。

ピリジニウム系	P1
脂環式アンモニウム系	C1、C3、C5
脂肪族アンモニウム系	A1、A2、A3
要望により依頼されたもの	要相談

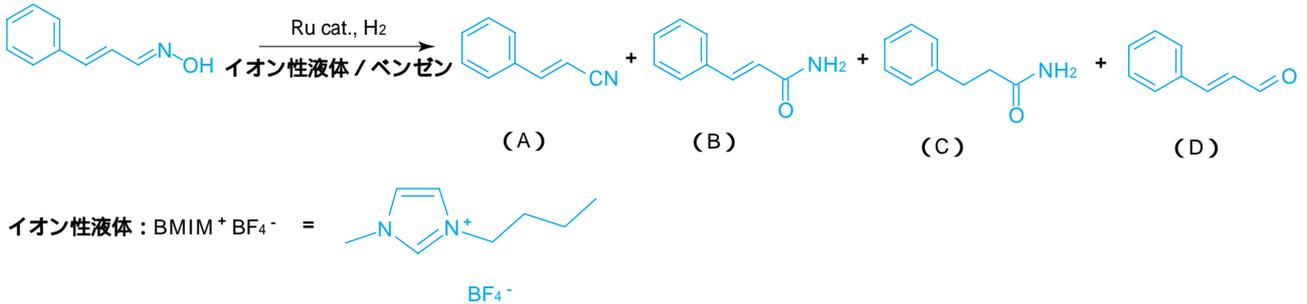
(4) イオン性液体の用途

文献や特許を調べるとイオン性液体の用途としては、既存の溶媒の代替としての報告例が最も多い。溶媒特性のところでも述べたが、イオン性液体中でも従来の溶媒と同様の反応が行えるという例が大半であるため、今後はイオン性液体中でのみ選択性が発現する反応や目的とする物性が得られるポリマーの重合等、特異な反応場への応用例が増えるものと考えている。その他の用途としては色素増感太陽電池、電解質、メッキ浴等の電材関連分野への応用や不純物の除去剤としての利用等が挙げられる。

(5) イオン性液体の応用例

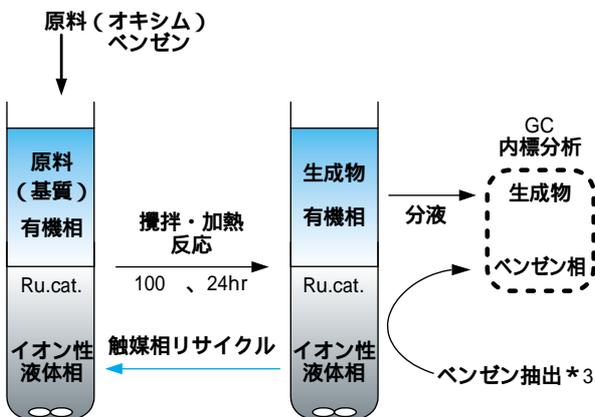
以下に多相系に於けるオキシムからニトリルの合成をイオン性液体中で行った場合の例を記載する。第11図に生成物、第1表に条件と生成物比、第12図にイメージ図を記載したので参照されたい。

第 11 図

第 1 表 (イオン性液体: BMIM⁺BF₄⁻、cat.: RuCl₂(PPh₃)₂EDA、1.26mol%)

No.	温度 (°C)	ゲージ圧 (MPa)	時間 (h)	生成物 (GC 面比)			
				(A)	(B)	(C)	(D)
1	100	3 (H ₂)	24	27	0.8	1.7	1.2
2	100	3 (H ₂)	24	37	1.0	2.2	0.2
3	100	3 (H ₂)	24	39	1.0		2.3
4	100	3 (Ar)	24	68	2.6	5.5	0.9
5	100	0 (Ar)	24	59	2.3	2.2	0.7

第 12 図



イオン性液体の未来

電子制御回路も含めて様々な工夫を凝らすことにより、リチウムまたはリチウムイオン二次電池用の電解液として実現されるのも遠い話ではない。また、種々の特性を持つイオン性液体は新たな電気化学系の溶媒、金属・結合性合金のメッキに於ける溶媒としても認知されるであろう。

ハイブリッド自動車や市販に近い燃料電池向けの蓄電デバイスとしての電気二重層キャパシタへの用途も検討されており、イオン性液体の使用が決まれば、その潜在市場は莫大なものになるものと期待される。

その他、触媒能を有する溶媒、電気化学センサーへの利用、光や熱や圧力で色が変わるインテリジェント溶媒、融点を自在に制御するハンダ、有害物質

の除去剤等、数え上げればきりが無いほどである。

広栄化学では検討を始めて日が浅いが、多様な用途分野における種々の需要に応えるために様々なタイプのイオン性液体を開発すべく鋭意努力している。我々の目標は、カスタマーの多様な要求性能に合致する最適のイオン性化合物を提案し、採用して頂くことにある。その為にも色々な分野の研究者にイオン性液体に興味を持って頂き、様々な用途への可能性を切り開いて、共に新たな市場を開拓して行きたいと考えている。

引用文献

- 1) P. Walden ; *Bull. Imper. Sci. (St. Petersturg)* 1914, 1800.
- 2) F. H. Hurley and T. P. Wier Jr. ; *J. Electrochem. Soc.*, 1951, 98, 203.
- 3) F. H. Hurley ; *U. S. Patent*, 2446331 (1948)
- 4) T. P. Wier and F. H. Hurley ; *U. S. Patent*, 2446349 (1948)
- 5) T. P. Wier ; *U. S. Patent*, 2446350 (1948)
- 6) F. H. Hurley and T. P. Wier Jr. ; *J. Electrochem. Soc.*, 1951, 98, 203.
- 7) M. Matsunaga ; *Electrochemistry*, 2002, 70, 126.
- 8) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey ; *Inorg. Chem.*, 1982, 21, 1263.
- 9) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko ; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 965.

- 10) P. Bonhote, A-P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel ; *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1168.
- 11) D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth ; *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 4164.
- 12) D. R. MacFarlane, J. Huang, M. Forsyth ; *Nature*, 1999, 402, 792.
- 13) H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki ; *Chem. Lett.*, 2000, 922.
- 14) H. Matsumoto, T. Matsuda, Y. Miyazaki ; *Chem. Lett.*, 2000, 1430.
- 15) H. Matsumoto, T. Matsuda, Y. Miyazaki ; *Chem. Lett.*, 2001, 182.
- 16) J. H. Davis Jr., K. J. Forrester, T. Merrigan ; *Tetrahedron Lett.*, 1998, 39, 8955.
- 17) A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed ; *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 7264.
- 18) H. Ohno and M. Yoshizawa ; *Electrochemistry*, 2002, 70, 136.
- 19) M. Ue, M. Takeda ; *Electrochemistry*, 2002, 70, 194.
- 20) R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, P. C. Trulove ; *J. Electrochem. Soc.*, 1994, 141, L73.
- 21) V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi, B. Scrosati ; *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142, L116.
- 22) V. R. Koch and C. Nanjundiah ; *Proceedings of the 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Florida Educational Seminars, 1994.
- 23) V. R. Koch, L. A. Dominey, C. Nanjundiah, M. J. Ondrechen ; *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 798.
- 24) P. Bonhote, A-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel ; *Inorg. Chem.*, 1996, 35, 1168.
- 25) N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, M. Gratzel ; *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 3099.
- 26) M. Ue ; **大容量キャパシタ技術と材料Ⅱ**, シーエムシー出版, 1998, 295.
- 27) R. Hagiwara ; *Electrochemistry*, 2002, 70, 130.
- 28) H. Matsumoto, Y. Miyazaki ; **溶融塩および高温化学**, 2001, 44, 6.
- 29) H. Ohno, M. Yoshizawa ; *Electrochemistry*, 2002, 70, 136.
- 30) H. Ohno ; **未来材料**, 2002, 2, 6.
- 31) H. Ohno ; **コンバーテック**, 2002, 8, 48.
- 32) H. Matsumoto, T. Matsuda, Y. Miyazaki ; *Chem. Lett.*, 2000, 1430.
- 33) R. Hagiwara ; *Electrochemistry*, 2002, 70, 130.
- 34) U. Schroder, J. D. Wadhawan, R. G. Compton, F. Marken, P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. DuPont ; *New J. Chem.*, 2000, 24, 1009.
- 35) K. Hasegawa, H. Nagaoka, M. Ue, M. Takehara ; **特開2000-109487, (三菱化学)**
- 36) M. Ue, M. Takehara, K. Hasegawa, T. Yonezawa, J. Nakayama ; **特開2000-315631, (三菱化学, 森田化学)**
- 37) H. Ohno et al. ; *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147, 4168.
- 38) H. Ohno ; *Material Stage*, 2002, 2, 7.
- 39) M. Yoshizawa, M. Hirao, K-I. Akita, H. Ohno ; *J. Mater. Chem.*, 2001, 11, 1057.
- 40) T. Kitazume ; **ファインケミカル**, 2001, 30, 5.
- 41) H. Ishii and T. Huchigami ; *Electrochemistry*, 2002, 70, 46.
- 42) T. Itoh, E. Akasaki, K. Kudo, S. Shirakami ; *Chem. Lett.*, 2001, 262.
- 43) T. Itoh, E. Akasaki, Y. Nishimura ; *Chem. Lett.*, 2002, 154.
- 44) H. Ohara, H. Kiyokane, T. Itoh ; *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43, 3041.
- 45) W. R. Pitner, C. L. Hussey, G. R. Stafford ; *J. Electrochem. Soc.*, 1996, 143, 130.
- 46) N. Koura, Y. Suzuki, F. Matsumoto ; *Electrochemistry*, 2002, 70, 203.
- 47) Y. Yoshie, T. Fujioka ; **特開平11-021694, (ヘリオス)**
- 48) P-Y. Chen, I-W. Sun ; *Electrochim. Acta.*, 2000, 45, 3163.
- 49) C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu ; *Chem. Commun.*, 2001, 2244.
- 50) **フィールズ・マーク, ハトソン・グレアム・ヴィクター, セドン, ケネス・リチャード, ゴードン, チャールズ・マッキントッシュ ; 特開2000-515971, (ブリティッシュ・ニュークリア・フューエルズ・パブリック・リミテッド・カンパニー)**



酒井 俊人
Toshito SAKAI

広栄化学工業株式会社
研究所 合成研究室
主席研究員, 学術博士 兼
開発営業部・開発室マネージャー



山田 好美
Yoshimi YAMADA

広栄化学工業株式会社
研究所 合成研究室
主席研究員(グループマネージャー),
工学博士



臼井 政利
Masatoshi USUI

広栄化学工業株式会社
研究所 合成研究室
主席研究員(チームリーダー) 兼
開発営業部・開発室マネージャー

