

機関番号： 1 4 3 0 1
研究種目： 基盤研究 (A)
研究期間： 2009~2011
課題番号： 2 1 2 4 5 0 2 1
研究課題名 (和文) イオン液体 | 溶液界面の電位制御を基軸とする新しい分離分析法の基盤構築
研究課題名 (英文) Fundamental Basis for New Methods of Separation and Analysis
Based on the Control of Electrical Potential at Ionic Liquid|Solution Interface
研究代表者
垣内 隆 (KAKIUCHI TAKASHI)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号： 2 0 1 3 5 5 5 2

研究成果の概要 (和文) : イオン液体-水 2 相系を用いた分離・分析のために、界面電位差の制御の観点から多くのイオン液体を設計・合成し、室温で液体である超疎水性イオン液体および、抽出や塩橋に適した中程度疎水性イオン液体を得た。これらを用いるイオン抽出系、イオン検出系を構築した。イオン液体界面の特有の性質として、電気二重層の層構造、超緩慢緩和、特異な物質輸送の存在を明らかにした。イオン液体塩橋により pH など単独イオン活量の精密測定に成功した。

研究成果の概要 (英文) : Based on the phase-boundary potential across the ionic liquid-water interface, a number of ionic liquids have been designed and synthesized. Super-hydrophobic ionic liquids at room temperature and moderately hydrophobic ionic liquids that are suitable for extraction and salt bridge were obtained. By use of these ionic liquids, ion extraction systems and ion detection systems have been realized. Unique properties intrinsic to ionic liquids, such as, layering in electrical double layer, its ultraslow relaxation, and unusual mass transfer, have been elucidated. Ionic liquid salt bridge enables accurate determination of pH and other single ion activities.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	19,700,000	5,910,000	25,610,000
2010 年度	6,700,000	2,020,000	8,720,000
2011 年度	4,900,000	1,470,000	6,370,000
年度			
年度			
総計	31,300,000	94,000,000	40,700,000

研究分野：分析化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：分離分析、電気分析化学

1. 研究開始当初の背景

イオン液体 (常温溶融塩) の研究は 2000 年ごろから盛んに成り、それ以前からすでに試みられていた分析化学への応用も、この頃から多くのグループで行われるようになっていた。しかしながら、イオン液体への物質の分配を利用する分離・分析の中で、イオン液体固有の性質、すなわちイオン液体がカチオンとアニオンからなる塩である事から試料側と接触すると必ず界面に電位差が生じ

ることに注目した研究は、申請者らのもの以外には皆無であった。

申請者は、2001 年から疎水性イオン液体と水との二相系に着目し、とくに相界面電位差が二相系の物理化学的挙動に果たす重要な役割を中心に据えて、その基礎物性を 2008 年までに、系統的に明らかにしてきた。また、それを用いた新しい電気分析化学の手法を提案していた。

2. 研究の目的

本研究では、疎水性イオン液体と分子性溶媒(水または有機溶媒)からなる新しい二相系の特質を、相界面電位差を基軸として、分析化学、電気化学、物理化学の立場から明らかにすることによって新しい分離・分析の学術基盤を築くとともに、イオン液体-溶媒2相系(以下、イオン液体2相系)を用いる新しい分析化学・分析技法の開発を行うことである。

イオン液体2相系では、イオン液体を構成するカチオンとアニオンの溶液に対する親和性が異なることにより、相界面に電位差が生じる。この界面電位差は、イオン種の分配、界面電子移動や界面イオン移動、界面への化学種の吸着やイオン対生成、界面近傍の構造形成などに決定的な役割を果たす、イオン液体2相系のデザインや応用に不可欠の因子である。しかしながら、このキーパラメータに着目した研究は、本研究代表者のグループ以外には、ほとんどない。相界面電位差を基盤とすることにより、イオン液体2相系の挙動の理解はもとより、それを利用した新しい分析化学システムの構築が可能となる。

(1) イオン液体 | 溶液界面の特質の詳細な解明と、(2) それを設計段階から考慮に入れた分離・検出系の構築、に取り組む。(1)では、i) イオン液体構成イオンの疎水性尺度の確立とそれに基づいた界面電位差の絶対値の推測、ii) 界面電位差に関する学術的課題である電位基準問題の解決、iii) それによる新しい単独イオン活量計測法の確立、iv) 界面電荷密度、電位分布、イオン分布のマクロとミクロの詳細の解明、v) その分子論的に緩慢でマクロには速い特有のダイナミクスの特性の特徴付け、が中心的課題である。(2)では、i) 概念的に新しいクロマトグラフィーの開拓、ii) ゲル化イオン液体型電極系によるポテンショメトリーの基盤開拓、iii) イオン液体を用いる新しいストリップングボルタンメトリーの開発、iv) イオン抽出系の目的別設計指針の確立と実証、v) 二相型有機合成系の設計指針の提示、を具体的目標とした。

3. 研究の方法

本研究では、目的に応じたイオン液体を設計、合成し、その性質および分析化学に照らしてその持つ機能を調べた。その方法は、

1) イオンおよびイオン液体の合成と精製、2) イオン液体の物性測定、3) イオン液体-水界面の電気化学計測と解析、4) 界面構造とその構造緩和の分光学的計測、5) イオン液体およびイオン液体2相系を特徴付けるためのその他の物理化学的測定、である。これらを総じて、イオン液体2相系の固有の特質を明確とし、その分離・分析への応用の学術基盤を確実にすることを目指した。

4. 研究成果

「研究の目的」の(1)と(2)のためには、まず、目的に応じたイオン液体を設計し、合成し、精製する必要がある。そのために(ア)超疎水性の室温イオン液体の探索、(イ)中程度に疎水性のイオン液体の開発、を行った。

(ア)のために、疎水性カチオンと疎水性アニオンを組み合わせる多くのイオン液体を合成した。とくに疎水性が大きく、かつ、酸にもアルカリにも安定な tetrakis[3,5-(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB) をアニオンとして最終的に選択し、4級アルキルフォスフォニウム、および4級アルキルアンモニウムと組み合わせる結果、trioctylbutylammonium および dioctylbutylmethoxyethylammonium の TFPB 塩が、25°Cで液体であった。これらは、0.1 mol dm⁻³ LiCl 水溶液との間に 800 mV 以上の広い分極窓を形成することから、水への溶解度は 10⁻⁶ mol dm⁻³ 以下である。また、以外に融点が 30~40°Cの超疎水性塩を数多く得た。

(イ) イオン液体塩橋には、イオン液体構成イオンが水溶液側にある程度 (10⁻⁴ ~ 10⁻³ mol dm⁻³) 溶ける事が必要である。さらに、カチオンとアニオンの水中での移動度が出来るだけそろっている事が液間電位差の点で好ましい。最適なイオン液体として、tributylmethoxyethylphosphonium bis(trifluoroethanesulfonyl)amide ([TBMOP⁺][C2C2N⁻])を得た。また、これに準じ、アルカリ水溶液でもより安定であるアンモニウムイオンをベースとするイオン液体を多く得た。中程度に疎水性のイオン液体は、イオン性物質の抽出において、イオン液体構成イオンとの交換が重要な役割を果たすことがある。これらのためにも、数多くのカチオンとアニオンを合成し、中程度に疎水性のイオン液体を得た。

これらのイオン液体は精製に特に注意し、十分な水洗の後、Earle らの方法(2007)によって着色成分を除去した。得られたイオン液体の基礎物性を測定した。

(1) i) イオン液体用のイオンの疎水性は、水-ニトロベンゼン間の移行 Gibbs エネルギーで概ね推定できるものの、イオン液体独特の分配特性を詳しく知るには不十分である。いくつかのイミダゾリウム系の中程度疎水性イオンと水間の移行エネルギーの相対値を直接測定した。これを用いて、一連のイオン液体の水への溶解度およびクラウンエーテルによるアルカリ金属イオンの抽出を定量的に検討し、満足な結果を得た。一般に、イオンの分配特性に関しては、超疎水性イオン液体の疎水性はニトロベンゼンのそれより大きく、中程度に疎水性イオン液体の疎水性は、ニトロベンゼンのそれより小さい。こ

これらの知見は、ii) の課題の手がかりを与えるものである。

ii) この課題については、研究グループの主力を下記のイオン液体界面構造とその緩和、およびイオン液体塩橋関連テーマに集中したために、i) に記した以上の展開は出来なかった。

iii) のために選抜した上記の [TBMOEP]⁺[C2C2N⁻] を用いて、硫酸希薄水溶液および希薄塩酸水溶液中の水素イオンの単独イオン活量の精密測定 (pH にして 95% 信頼区間が 0.02 以内) に成功した。

これは、従来、不可能とされてきた低イオン強度水溶液の pH の精密測定が可能であることを証明したものであり、雨水など環境水の pH 計測、ボイラーの冷却水の pH 計測などにきわめて大きな貢献をなすものである。また、イオン液体塩橋を組み込んだ複合型ガラス pH 電極において、このことを実証した。

この結果をベースとして、塩酸水溶液の H⁺ と Cl⁻ の単独イオン活量を独立に測定することに成功した。同様の測定を、他の電解質溶液に拡張した。イオン強度が 0.2 mol dm⁻³ 程度までの 1-1 電解質溶液では、Debye-Hückel 理論の新展開である Fraenkel の SiS モデルが実験事実と良く一致する。より高イオン強度域では、実験結果とこのモデルとの差が大きくなる事がわかった。これらの結果は、電解質溶液論の新展開を促すものである。

iv) に関しては、分極性イオン液体 | 水界面の界面張力に時定数が秒～分の桁の超緩慢緩和が存在することを見いだしたことに端を発し、その原因の一つとしてイオン液体側電気二重層の長距離層構造形成の可能性に想到した。かかる層構造の存在は別のグループのイオン液体表面の分子動力学計算でも示唆されていた。これを確認するために、イオン液体表面の構造の X 線反射率を測定したところ、trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide

([TOMA]⁺[C4C4N⁻]) 表面において、25°C では、表面からイオン液体相の内部方向に 6 nm 程度の深さに 5 層のイオン層構造が形成されていることが確認できた。このイオン層構造は温度変化に対して安定であるのに対し、カチオンを trihexyltetradecylphosphonium とすると、40°C では、層構造の秩序低下が認められた。イオン液体表面およびイオン液体-水界面における界面層構造の存在は分光エリプソメトリーの測定結果でも示唆された。

v) イオン液体電気二重層の超緩慢緩和の存在はイオン液体-水 2 相系界面のみならず、イオン液体-電極界面系でも存在することが、白金電極については充電電流の測定によって、また、多結晶金電極については表面プラズモン共鳴によって、確認された。これら

の結果は、超緩慢緩和がイオン液体電気二重層の特有の性質であることを示唆する。

この超緩慢緩和は、電気化学的に可逆な電極界面反応では、充電電流にのみ影響を与え、電解移動過程および電極近傍の物質輸送には影響を与えないかのように見えることが、イオン液体-水 2 相系界面では、テトラエチルアンモニウムイオン移動などにおいて、また、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide などの比較的サイズの小さなイオンからなるイオン液体-金属電極系では、フェロセンやコバルトセン (Cc) の電子移動において見られた。これは、通常のボルタンメトリーでは実験的に観測される時間領域 (> 0.1 s) では、拡散層の厚みが電気二重層の厚みを遙かに上回ることによって説明される。

しかし、[TOMA]⁺[C4C4N⁻] などサイズが比較的大きいイオンからなる粘り係数の高いイオン液体-電極界面系においては、Cc のボルタンメトリー挙動は、奇妙なものであることが見いだされた。ボルタモグラムから得られたコバルトセニウム (Cc⁺) のイオン液体中における拡散係数は Stokes-Einstein の関係で説明されるのに対して、電荷を持たない Cc⁺ のイオン液体中の拡散係数は、Stokes-Einstein の関係から予想されるよりほぼ二桁大きい。同様のことは、サイズの大きいイオンからなる他のイオン液体でも見出された。このことは、Cc の物質輸送では、イオン液体構成イオンの空隙を Cc が通過していることを示唆する。一方、Cc⁺ など電荷を持った化学種は、イオン液体の構成イオンと相互作用を行いながら輸送されているために、イオン液体構成イオンの動特性に支配されて動くものと思われる。

さらに興味深いことに、Cc の酸化電流から求めた Cc の見かけの拡散係数は電圧掃引速度 v に依存し、掃引速度が大きいほど、拡散係数が小さくなる。一方、Cc⁺ の拡散係数は v に依存しない。このことは、ボルタモグラムの記録の時間領域で、イオン液体の構造変化が生じていることを示唆する。また、上記の電気二重層の超緩慢緩和と符合する現象であると思われる。

(2) i) 電気化学的視点からイオン液体を用いるクロマトグラフィーの研究は、構想にとどまり、人的資源と時間の不足により実験的に実現するには至らなかった。しかしながら、(1) で得た知見からすると、その実現はさほど困難ではないと考えられる。

ii) 上記、(1-iii) に述べたイオン液体塩橋を組み込んだ複合型ガラス pH 電極として、実現した。この電極はさらに改良され、堀場製作所から「イオン液体塩橋搭載 pH 電極 PURE IL 9600-10D」として発売されている。

iii) イオン液体をゲル化して銀塩化銀電極金属に塗布した膜を用いて、中程度に疎水性のカチオン tetrapropylammonium およびアニオン tridecafluoroheptanoate を微分パルスストリッピングボルタメトリーを用いて $5 \mu\text{mol dm}^{-3}$ の検出限界で定量出来ることを示した。酸化還元活性でなく、また、界面活性がないイオンであっても、イオン液体膜を用いてストリッピング分析が可能であることを示すことを例証した。

iv) 1-alkyl-3-methylimidazolium を C1C1N-あるいは bis(pentafluoroethane- sulfonyl)amide (C2C2N) と組み合わせたイオン液体に cis-syn-cis-dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) を溶解させ、アルカリ金属イオンおよびアルカリ土類金属イオンを、イオン液体-水界面の電位差を系統的に変化させて、イオン液体相に抽出した。

図1は、DCH18C6を含む 1-methyl-3-octylimidazolium (C8mim^+) の C1C1N-塩 ($[\text{C8mim}^+][\text{C1C1N-}]$) への K^+ の抽出比 (D) を、水相側に C1C1N の Li 塩 (図の右半分) もしくは C8mim^+ の Cl 塩を加えることにより (図の左半分) 界面電位差を変化させて測定した結果である。

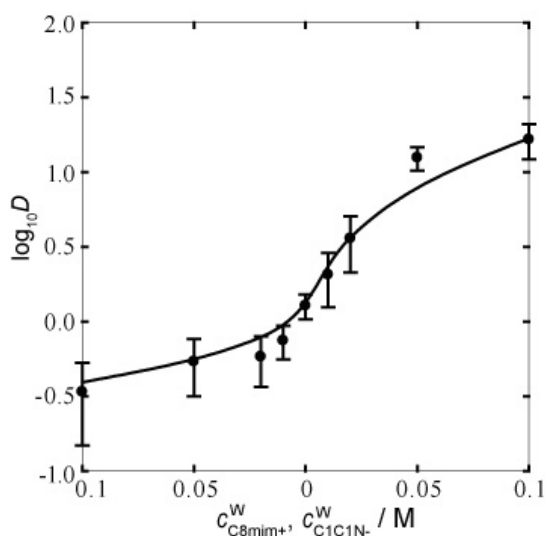


図1 K^+ のイオン液体 $[\text{C8mim}^+][\text{C1C1N-}]$ への抽出に対する界面電位差の効果

実験結果 (黒丸) は、界面電位差を用いて計算した理論曲線 (実線) によりよく説明される。このことは、本研究の中心軸に据えたイオン液体-溶液界面の電位差が分配挙動に重要である事を端的に示すものである。

より疎水性のイオン液体を用い、界面電位差を制御してクラウンエーテルに対するアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンの電気化学的抽出をおこない、イオン液体における錯体の安定度定数を調べた。イオン液

体の精製によって、より信頼度の高い安定度定数の値が得られた。

v) イオン液体-水界面における相間移動触媒型の反応を研究するには至らなかった。しかし、相界面での電子移動により制御されたイオン液体 2 相系ラジカル重合反応の準備段階でえた数種の diallyldialkylammonium chlorides はそれ自身イオン液体であり、またそれらを出発物質とする数種の poly (diallyldialkylammonium chloride) は、それ自身は室温では固体であったが、イオン液体塩橋として用いることが出来たのみならず、イオン液体液液界面において特異な吸着挙動を示すことが判明した。これはイオノマーをベースとする新しいイオン液体科学の糸口を与える。

イオン液体と水以外の分子性溶媒との 2 相系の研究は、人員と時間の制約から、実施できなかった。

以上は、最初の研究目的と計画に照らして得られた結果である。それ以外に得られた大きな研究成果は、界面不安定性である。イオン液体の構成イオンの多くは界面活性であるが、かかるイオンは、液液界面に自然乳化や界面振動など界面不安定性をもたらる。本研究では、イオン液体 2 相系における界面不安定性の学術的および実用的重要性に鑑み、従来から続けていた液液界面不安定性の研究を本研究に組み入れて続行した。その結果、bis(ethylhexyl)sulfosuccinate をアニオンとする一連のイオン液体の水との界面における自然乳化を見だし、その発生条件が電気化学的不安定性の条件で着ますことを明らかにした。この結果は、イオン液体 2 相系の設計に重要な指針とを与えるものである。これに平行して行って研究に、界面の電気化学的不安定性のメカニズムおよび振動系および自然乳化系のデザインについて、有益な知見が得られた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 22 件)

- ① L. Zhang, T. Miyazawa, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, Ionic liquid salt bridge with low solubility of water and stable liquid junction potential based on a mixture of a potential-determining salt and a highly hydrophobic ionic liquid, *Anal. Chem.*, **84**, 3461-3464 (2012). 査読有
dx.doi.org/10.1021/ac203425u
- ② N. Nishi, K. Kasuya, and T. Kakiuchi, Surface structure of a hydrophobic ionic liquid probed by spectroscopic ellipsometry, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 5097-5102(2012). 査読有
dx.doi.org/10.1021/jp2109847
- ③ 垣内 隆、「電気化学的視点から見たイオ

- ン液体-水2相系を用いるイオン抽出」、イオン交換学会誌、 **23**, p.21-27 (2012). 査読有
<https://www.jstage.jst.go.jp/browse/jaie/-char/ja>
- ④ 垣内 隆、「イオン液体の塩橋への応用と単独イオン活量の精密測定」、*Electrochemistry*, in press, (2012). 査読有
電子媒体では閲覧できない。
- ⑤ Y. Fujino, T. Kakiuchi, Ionic liquid salt bridge based on *N*-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide for low ionic strength aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **651**, 61-66 (2011). 査読有
doi:10.1016/j.jelechem.2010.10.028
- ⑥ M. Shibata, H. Sakaida, T. Kakiuchi, Determination of the activity of hydrogen ions in dilute sulfuric acids using an ionic liquid salt bridge sandwiched by two hydrogen electrodes, *Anal. Chem.*, **83**, 164-168 (2011). 査読有
10.1021/ac1021216
- ⑦ T. Ohtani, N. Nishi, T. Kakiuchi, Differential pulse stripping voltammetry of non-redox-active ions using hydrophobic ionic liquid membranes, *J. Electroanal. Chem.*, **656**, 102-105 (2011). 査読有
doi:10.1016/j.jelechem.2010.12.032
- ⑧ N. Nishi, Tomoya Uruga, Hajime Tanida, T. Kakiuchi, Temperature dependence of multilayering at the free surface of ionic liquids probed by X-ray reflectivity measurements, *Langmuir*, **27**, 7531-7536 (2011). 査読有
dx.doi.org/10.1021/la200252z
- ⑨ S. Makino, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, Charging current probing of the slow relaxation of the ionic liquid double layer at the Pt electrode, *Electrochem. Commun.*, **13**, 1365-1368 (2011). 査読有
doi:10.1016/j.elecom.2011.08.009
- ⑩ L. Zhang, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, Potential dependent adsorption and transfer of poly(diallyldialkylammonium) ions at the nitrobenzene|water interface, *Langmuir*, **27**, 13037-13042 (2011). 査読有
dx.doi.org/10.1021/la2028077
- ⑪ H. Sakaida, T. Kakiuchi, Determination of the single-ion activities of H⁺ and Cl⁻ in aqueous hydrochloric acid solutions using an ionic liquid salt bridge, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 13222-13226 (2011). 査読有
dx.doi.org/10.1021/jp2052079
- ⑫ Y. Hirohata, N. Nishi, T. Kakiuchi, Determination of the activity of 1-methyl-3-octylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide in binary ionic liquids from the solubility in water, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1980-1985 (2010). 査読有
10.1021/je900934g
- ⑬ N. Nishi, Y. Yasui, T. Uruga, H. Tanida, T. Yamada, S. Nakayama, H. Matsuoka, T. Kakiuchi, Ionic multilayers at the free surface of an ionic liquid, trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide, probed by X-ray reflectivity measurements, *J. Chem. Phys.*, **132**, 164705 (2010). 査読有
doi:10.1063/1.3398029
- ⑭ T. Kakiuchi, Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, Voltammetric manifestation of the ultraslow dynamics at the interface between water and an ionic liquid, trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide, *ChemPhysChem*, **11**, 2912-2918 (2010). 査読有
DOI: 10.1002/cphc.201000314
- ⑮ Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, A model of the electrochemical instability at the liquid-liquid interface based on the potential-dependent adsorption and Gouy's double layer theory, *J. Electroanal. Chem.*, **648**, 8-14 (2010). 査読有
doi:10.1016/j.jelechem.2010.07.007
- ⑯ Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, Analysis of equilibrium electrocapillary curves at the interface between hydrophobic ionic liquid, trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide and aqueous lithium chloride solutions, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 4463-4466 (2010). 査読有
10.1021/je100607w
- ⑰ Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, A comparison of the ultraslow relaxation processes at the ionic liquid|water interface for three hydrophobic ionic liquids, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1479-1482 (2010). 査読有
doi:10.1016/j.elecom.2010.08.011
- ⑱ Y. Yasui, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, Electrocapillarity under ultraslow relaxation of the ionic liquid double layer at the interface between trioctylmethylammonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide and water, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 11141-11148 (2010). 査読有
10.1021/jp105266y
- ⑲ H. Sakaida, Y. Kitazumi, T. Kakiuchi, Ionic liquid salt bridge based on tributyl(2-methoxyethylphosphonium) bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide for stable liquid junction potentials in highly diluted aqueous electrolyte solutions,

Talanta, **83**, 663-666 (2010). 査読有
doi:10.1016/j.talanta.2010.10.024

- ⑳ G. Revillod, N. Nishi, T. Kakiuchi, Orientation correlation of sulfosuccinate-based room temperature ionic liquids studied by polarization resolved hyper Rayleigh scattering, *J. Phys. Chem. B.*, **113**, 15322-15326 (2009). 査読有
10.1021/jp907416m

〔学会発表〕(計 116 件)

- ① 垣内 隆, 牧野真平, ”イオン液体 | 電極界面におけるボルタンメトリーに見られる特異な物質移動”, 電気化学会第 79 回大会 2012 年 3 月 29 日、静岡
- ② 垣内 隆, pH はどこまで正確に測れるのか, 第 57 回ポーログラフイーおよび電気分析化学討論会, 沖縄県男女共同参画センター, 2011 年 12 月 1 日、沖縄
- ③ R. Teraoka, T. Kakiuchi, Electrochemical aspects of extraction of metal ions in ionic liquid-water two-phase systems, 19th International Solvent Extraction Conference, October 6, 2011, Santiago, チリ
- ④ T. Kakiuchi, How Unique are Ionic Liquids in Electrochemistry?, 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 朱鷺メッセ, September 12, 2011, 新潟
- ⑤ T. Kakiuchi, Slow relaxation of ionic liquid double layer poses conundrum to electrochemists, Shikata Discussion 2011, 淡路夢舞台, 2011 年 5 月 29 日、兵庫
- ⑥ T. Kakiuchi, Ionic Liquid Salt Bridge for the Measurement of Single Ion Activities, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 京都国際会館, 2011 年 5 月 24 日, 京都
- ⑦ T. Kakiuchi, Electroanalytical Chemistry of Ionic Liquids: New Bottles for New Wine?, IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 京都国際会館, 2011 年 5 月 26 日, 京都
- ⑧ T. Kakiuchi, The prospects for accurate determination of the single ion activities based on ionic liquid salt bridge, Pittcon 2011, March 14, 2011, Atlanta, Georgia, 米国
- ⑨ T. Kakiuchi, Significance of ultraslow dynamics of the structure of ionic liquid in the vicinity of the interface on electrochemical measurements, Pacificchem 2010, December 20, 2010, Hawaii, 米国
- ⑩ 垣内 隆, イオン液体電気二重層の緩慢緩和が電気化学計測に与える影響、第 56 回ポーログラフイーおよび電気分析化学討論会、秋田大学、2010 年 11 月 7 日、

秋田

- ⑪ T. Kakiuchi, Y. Yasui, T. Motokawa, Y. Kitazumi, N. Nishi, Significance and Generality of Ultraslow Relaxation of the Electrical Double Layer in the Ionic Liquid Side of the Interface in Electrochemistry of Ionic Liquids, 61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 27, 2010, Nice, フランス
- ⑫ T. Kakiuchi, Ionic Liquid Salt Bridge - An Innovation Since 1895, Pittcon 2010, March 3, 2010, Orlando, Florida, 米国
- ⑬ T. Kakiuchi, Y. Fujino, H. Sakaida,¹ K. Kuwamoto, M. Shibata, S. Nomura, Use of Ionic Liquid Salt Bridge for Accurate Determination of pH of Low Ionic Strength Samples, Pittcon 2010, March 1, 2010, Orlando, Florida, 米国
- ⑭ 垣内隆, イオン液体電気二重層の緩慢緩和が電気化学計測に与える影響、第 56 回ポーログラフイーおよび電気分析化学討論会、徳島大学、2009 年 11 月 22 日、徳島

〔その他〕

ホームページは、2011 年度末までは存在した (<http://www.fm.ehcc.kyoto-u.ac.jp/>)。研究代表者の 2012 年 3 月末定年退職にともない、研究代表者が代表するホームページとしては現存しない。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

垣内隆 (KAKIUCHI TAKASHI)
研究者番号: 20135552

(2) 研究分担者

西直哉 (NISHI NAOYA)
研究者番号: 10372567

(3) 研究分担者

北隅優希 (KITAZUMI YUKI)
研究者番号: 00579302
(2010-2011 年度)