

Academic Program [Oral A] | 07. Inorganic Chemistry : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 9:00 AM - 11:40 AM JST | Tue. Mar 19, 2024 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏛️
A1444(1444, Bldg. 14 [4F])

[A1444-2am] 07. Inorganic Chemistry

Chair: Fumitaka Hayashi, Yasutaka Suzuki

🇯🇵 Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[A1444-2am-01]

Exploration of Hydrogen Desorption Mechanism of Hydrogen Boride Sheets by High-Temperature and High-Pressure Hydrogen Treatment

○Yukihiro Yasuda¹, Kazuho Goto¹, Yuki Nakahara³, Reina Utsumi³, Hiroyuki Saitoh³, Satoshi Nakano⁴, Shin-ichi Ito², Miwa Hikichi², Shin-ichi Orimo^{5,6}, Takahiro Kondo^{2,5} (1. Univ. Tsukuba, 2. TREMS, Institute of Pure and Applied Sciences and ZeroEFM, Univ. Tsukuba, 3. QST, 4. NIMS, 5. WPI-AIMR, Tohoku Univ., 6. IMR, Tohoku Univ)

🇯🇵 Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[A1444-2am-02]

Fabrication of boron-based new two-dimensional material by using NaBH₄

○Kanao Takeyama¹, Shinichi Ito¹, Takahiro Kondo¹ (1. The Univ. of Tsukuba)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[A1444-2am-03]

Evaluation of colloid consisting of smectite-luminescence dye by two-photon fluorescence correlation spectroscopy

○Yasutaka Suzuki¹, Yuya Minami¹, Seiji Tani¹, Jun Kawamata¹ (1. Yamaguchi University)

🇯🇵 Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[A1444-2am-04]

Synthesis and thermal decomposition behavior of 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogen phosphate/layered zinc hydroxide

○Nami Horiguchi¹, Aisawa Sumio¹, Sang Jing¹, Hirahara Hidetoshi¹, Satou Hisako² (1. Iwate Univ., 2. Ehime Univ.)

🇯🇵 Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[A1444-2am-05]

Ultralong periodic arrangement of various transition metal oxide nanosheets in aqueous solutions and resultant structural color

○Takayuki Kikuchi^{1,2}, Yasuo Ebina¹, Nobuyuki Sakai¹, Renzhi Ma^{1,2}, Takayoshi Sasaki¹ (1. National Institute for Materials Science, 2. Waseda University)

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

Break

🇯🇵 Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[A1444-2am-06]

Synthesis of highly crystalized mesoporous alumina

○Ryutaro Wakabayashi¹, Tatsuo Kimura¹ (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

◆ Japanese

10:10 AM - 10:20 AM JST | 1:10 AM - 1:20 AM UTC

[A1444-2am-07]

Thermodynamic Analysis of Anion Exchange Reactions in Layered Double Hydroxide Crystals

○Hiroaki Sugitani¹, Shirasu Yuka¹, Hayashi Fumitaka¹, Yamada Tetsuya¹, Teshima Katsuya¹ (1. Shinshu University)

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[A1444-2am-08]

Data-Driven Exploration Approach for Layered Double Hydroxides Crystals with Selectivity of F⁻

○Fumitaka Hayashi¹, Ryuki Harada¹, Kaneko Hiromasa², Yamada Tetsuya¹, Teshima Katsuya¹ (1. Shinshu University, 2. Meiji University)

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[A1444-2am-09]

Anti-reflection effects of silicon occurring by surface coverage with a layered silicate

Yuki Nakauchi¹, ○Tomohiko Okada¹ (1. Shinshu University)

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[A1444-2am-10]

Unprecedented fabrication method of granular layered double hydroxide with remarkable antimony adsorption properties.

○Tsukasa Terashima¹, Yuta Morioka¹, Naoki Asao¹ (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University)

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

Break

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[A1444-2am-11]

Isothermal Gas Chromatographic Behavior of Mo Oxychlorides as a Model of Sg (Z=106)

○Hina Natori^{1,2}, Tetsuya K Sato^{1,2}, Masato Asai², Yuta Ito², Yuta Uchibaba^{1,2}, Gong Gyeongmin^{1,2}, Kazuaki Tsukada², Yuta Miyachi^{1,2}, Yuichiro Nagame² (1. Ibaraki Univ., 2. ASRC, JAEA)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[A1444-2am-12]

Development of functional surface for α particle detector toward superheavy element liquid chemistry

○Tetsuya K. Sato^{1,2}, Gyeongmin Gong^{2,1}, Maki Honda¹, Akira Yamaguchi², Yuta Miyachi^{2,1}, Hina Natori^{2,1}, Kazuaki Tsukada¹, Masato Asai¹, Yuta Ito¹, Yuichiro Nagame¹ (1. Japan Atomic Energy

Agency, 2. Ibaraki Univ.)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[A1444-2am-13]

Solid-liquid extraction experiments using crown ether toward the chemical study on element 102, nobelium.

○Ruilin WANG^{1,2}, Eisuke Watanabe³, Yudai Itakura^{1,2}, Kyosuke Shibamoto¹, Miyu KONNO¹, Masashi Kaneko¹, Kojiro Nagata¹, Yoshitaka Kasamatsu¹ (1. Osaka University, 2. RIKEN, 3. KEK)

◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[A1444-2am-14]

Estimation of overall formation constants of sulfate complexation reaction of element 104, rutherfordium

○Takuya Yokokita^{1,2}, Yoshitaka Kasamatsu³, Eisuke Watanabe³, Yukiko Komori², Yudai Shigekawa², Daiki Mori², Yang Wang², Hidemi Ninomiya³, Sho Hayami³, Katsuma Tounai³, Kaustab Ghosh², Atsushi Shinohara⁴, Hiromitsu Haba² (1. Tohoku Univ., 2. RIKEN, 3. Osaka Univ., 4. Osaka Aoyama Univ.)

高温高圧水素処理によるホウ化水素シートの水素脱離メカニズムの探索

(筑波大院数物¹・筑波大数物・TREMS²・ゼロ CO₂ エミッション機能性材料開発研究センター³・量子科学技術研究開発機構⁴・物質・材料研究機構⁵・東北大 WPI-AIMR⁶・東北大 IMR⁷) ○安田 幸広¹・後藤 知歩¹・野口 夏未¹・中平 夕貴⁴・内海 伶那⁴・齋藤 寛之⁴・中野 智志⁵・伊藤 伸一²・引地 美亜²・折茂 慎一^{6,7}・近藤 剛弘^{2,3,6}

Exploration of Hydrogen Desorption Mechanism of HB Sheets by High-Temperature and High-Pressure Hydrogen Treatment (¹Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²Department of Materials Science and Tsukuba Research Center for Energy Materials Science, Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ³R&D Center for Zero CO₂ Emission with Functional Materials, University of Tsukuba, ⁴National Institutes for Quantum Science and Technology (QST), ⁵National Institute for Materials Science, ⁶The Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, ⁷Institute for Materials Research, Tohoku University) ○Yukihiro Yasuda¹, Kazuho Goto¹, Natsumi Noguchi¹, Yuki Nakahira⁴, Reina Utsumi⁴, Hiroyuki Saitoh⁴, Satoshi Nakano⁵, Shin-ichi Ito², Miwa Hikichi², Shin-ichi Orimo^{6,7}, and Takahiro Kondo^{2,3,6}

Hydrogen boride sheets (HB sheets), new two-dimensional materials¹⁾, have two types of bonds between B and H²⁾. The hydrogen release over a wide temperature range that occurs when HB sheets are heated was thought to be due to the change of the bonding configurations during heating, but the details were not known. In this study, hydrogen release properties and bonding states were evaluated for HB sheets heat-treated under various conditions of high-hydrogen partial pressure and ultrahigh-pressure. The results showed that the bonding state is preserved even after the heat treatments. Hydrogen release characteristics of HB sheets consist of lower (~350 °C) and higher temperature ranges: while release character is different depending on the HB-lots for lower temperature, smaller amount release was always observed independent on HB-lots for higher temperature. Based on these facts and the theoretically predicted report that hydrogen release from HB sheets is due to bonding to adjacent hydrogen atoms between sheets³⁾, we developed a new model of hydrogen release properties focusing on hydrogen atoms between sheets. The detail of the model will be presented.

Keywords : hydrogen boride sheets; hydrogen storage materials; two-dimensional materials

新しい二次元物質であるホウ化水素シート¹⁾(HB シート)はB-H 間に2種類の結合を持つ²⁾。HB シートを加熱した際に生じる広い温度領域での水素放出は加熱により刻々と変化する結合形態の変化によるものだと考えられていたが、詳しくはわかっていなかった。本研究では、高圧水素や超高压の様々な条件下で加熱処理した HB シートについて水素放出特性と結合状態を評価した。その結果、水素とホウ素の結合状態は加熱や水素量によって大きく変化していないことがわかった。一方、HB シートの水素放出特性にはロット間で異なる特徴を示す~350 °Cでの水素放出と、ロット間で違いが少ない高温域での少ない量の水素放出があることがわかっている。以上の結果と HB シートからの水素放出はシート間の隣接する水素原子に結合によるという理論研究の報告³⁾を踏まえ、我々はシート間の水素原子に着目した新たな水素放出特性のモデルを考案した。本講演ではこの詳細について報告する。

1) H. Nishino, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 13761. 2) S. Tominaka, et al., *Chem.* **2020**, 6, 406.

3) T. A. Abtew, et al., *Phys. Rev. B.* **2011**, 83, 094108.

NaBH₄を用いたホウ素を含む新規二次元物質の作製

(筑波大応用理工¹・筑波大数理物質²) ○竹山 日南子¹・伊藤 伸一²・近藤 剛弘²
 Fabrication of boron-based new two-dimensional material by using NaBH₄ (¹College of Engineering Sciences, University of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba) ○Kanako Takeyama,¹ Ito Shinichi,¹ Takahiro Kondo²

The objective of this work is to form a new layered material using sodium borohydride. Scanning electron microscopy revealed that the hexagonal layered material grows in methanol in a self-organized manner at room temperature in air (Fig. 1), with a width of several tens to hundreds of micrometers and a thickness of several micrometers. Moreover, the crystal has a hexagonal shape so that it found out that the material is different from sodium tetramethoxyborate or sodium tetrahydroxyborate. So far, the formation of a new layered material using sodium borohydride has not yet been realized, while potassium borohydride has successfully produced a new layered material [1]. Thus, this could be an unprecedented discovery. We will discuss the formation conditions and stability of this crystal along with possible crystal structures.

Keywords : two-dimensional material; self-organization

本研究の目的は水素化ホウ素ナトリウムを原料として新しい層状物質を形成することである。幅が数十から数百マイクロメートルの大きさで厚さが数マイクロメートル程度の六角形の層状物質が室温大気下のメタノール中 (**Fig. 1**) で自己組織化的に結晶成長することが走査電子顕微鏡観察から明らかとなった。また、その結晶が六角形であることから、水素化ホウ素ナトリウムとメタノールとの反応で予測される生成物である、水素化テトラメトキシホウ素ナトリウムやテトラヒドロキシホウ酸ナトリウムとは違う物質であることもわかった。これまで、水素化ホウ素カリウムを原料とした新しい層状物質の形成は示されてきたが[1]、水素化ホウ素ナトリウムを原料とした新しい層状物質の形成は示されておらず、我々が知る限り本研究が初めてである。この結晶の生成条件や安定性などを、考えられる結晶構造とともに議論する。

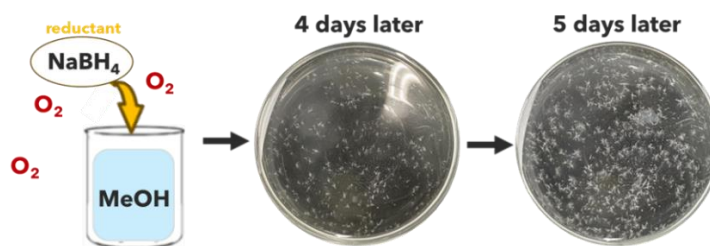


Figure1: After several days passed, a new layered material formed in methanol solution with a hexagonal shape.

Reference

- [1] T. Kambe, R. Hosono, S. Imaoka, A Kuzume, K. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 33.

二光子蛍光相関分光法を用いたスメクタイトー発光性有機分子複合体のコロイドの評価

(山口大学¹⁾) ○鈴木 康孝¹、南 佑弥¹、谷 誠治¹、川俣 純¹

Evaluation of colloid consisting of smectite-luminescence dye by two-photon fluorescence correlation spectroscopy (¹Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University)○Yasutaka Suzuki¹, Yuya Minami¹, Seiji Tani¹, Jun Kawamata¹

In-situ evaluation of hybrid colloid of clay nanosheet-luminescence dye by means of two-photon fluorescence correlation spectroscopy was conducted in this study. As a result, increasing of the size of hybrid and followed by decreasing the particle number were observed during several tens of minutes. Size of hybrid depending on the location of sample was also observed.

Keywords : Fluorescence correlation spectroscopy, laser spectroscopy, inorganic-organic hybrid

二光子蛍光相関分光法 (TP-FCS) は蛍光標識した粒子の動く速さをしらべることにより粒子の大きさや数を求める手法である。本研究では、この測定技術を粘土と有機分子のハイブリッド分散液に利用することで、有機化合物の吸着量によるハイブリッドの凝集挙動の直接観察を試みた。

ホストとなる粘土鉱物に合成サポナイト (SSA) を、有機化合物には蛍光性の 2,5-dimethoxy-1,4-bis[N-methyl-4-(1,3-butadien-1-yl)pyrinium]benzene iodide (MPBBI: 図 1) を用いた。SSA への有機化合物の吸着量は、陽イオン交換容量に対する百分率 (%CEC) として表記した。TP-FCS の測定の光源には波長 1030 nm の Fs-ファイバーレーザーを使用し蛍光シグナルを 30 秒間取得し 5 回の測定の平均を最終結果として使用した。



図 1. MPBBI の構造式

図 2 に 1~10 %CEC(上)、10~50%CEC(下)のハイブリッドの自己相関曲線を示す。1~10%CEC においては自己相関曲線の減衰がほとんど同じであった。一方、20 %CEC 以上の場合 %CEC が増加するにつれ減衰時間が徐々に遅くなっていった。これは %CEC の増加に伴い蛍光粒子の大きさが大きくなっていることを示している。1~10 %CEC では SSA の粒子径と同等のサイズの粒子が計測されたが、20~50%CEC では 200~500 nm の凝集している粒子が観測された。このように TP-FCS を用いるとコロイド中のハイブリッドを評価可能であることが分かった。

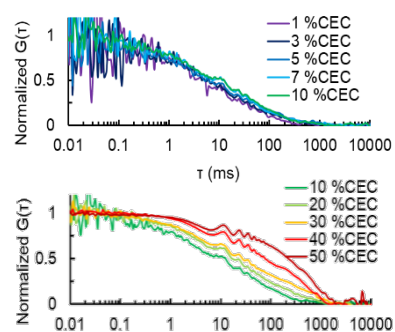


図 2. MPPBI-SSA ハイブリッドの自己相関曲線

1) Iodine-catalyzed amidation reaction using iminoiodinane has been reported. A. A. Lamar, K. M. Nicholas, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 7644.

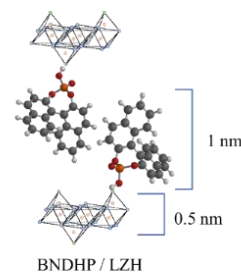
リン酸水素-1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル/層状水酸化亜鉛の合成とその熱分解挙動

(岩手大院総¹・愛媛大理²) ○堀口奈湖¹・會澤純雄¹・平原英俊¹・桑静¹ 佐藤久子²
 Synthesis and thermal decomposition behavior of 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogen phosphate/layered zinc hydroxide (¹Iwate University, ²Ehime University) ○Nami Horiguchi,¹ Sumio Aisawa,¹ Hidetoshi Hirahara,¹ Jing Sang,¹ Hisako Sato²

Layered zinc hydroxide (LZH) is composed of a positively charged basal layer of zinc hydroxide with anion-exchange capability. 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl phosphate (BNDHP) is an optically active substance and is used as a ligand in asymmetric catalysis. This study investigates the synthesis of BNDHP/LZH using a mixing method and the thermal decomposition behavior of BNDHP/LZH. To synthesize BNDHP/LZH, an ethanol solution of BNDHP and Zn(NO₃)₂ was mixed and stirred. The pH was then adjusted with NaOH. The XRD pattern displays diffraction peaks at $d=1.56\sim1.60$ nm. The FT-IR spectra exhibit absorption bands of -POO and -P=O from BNDHP, as well as OH and NO groups from LZH. These findings suggest the formation of BNDHP/LZH. Calcination of BNDHP/LZH at temperatures ranging from 450°C to 800°C resulted in the observation of the diffraction pattern of α -zinc phosphate in the XRD. The absorption bands of OH decreased, and POO and -P=O absorption bands were observed in the FT-IR spectra. The results show that the calcination process of BNDHP/LZH eliminated BNDHP and produced α -zinc phosphate.

Keywords: Layered zinc hydroxide; Layered compound; 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl hydrogen phosphate

層状水酸化亜鉛 (LZH) は基本層が水酸化亜鉛からなり、正電荷に帯びているため陰イオン交換能を持つ。リン酸水素 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイル (BNDHP) は光学活性物質であり、不斉触媒の配位子として利用されている。本研究では LZH の層間に BNDHP を取り込んだ BNDHP/LZH を合成し、さらに BNDHP/LZH の熱分解挙動について検討を行った。BNDHP/LZH の合成は、BNDHP と Zn(NO₃)₂ を混合したエタノール溶液をかく拌、NaOH で pH を調整する混合法を用いた。XRD 図から、LZH 層間への BNDHP の取り込みを示す $d=1.56\sim1.60$ nm の回折ピーク、FT-IR スペクトル図からは BNDHP 由来の -POO、-P=O と LZH 由来の OH 基と NO 基の吸収バンドが観察されたため、BNDHP/LZH の生成が明らかとなった。BNDHP/LZH を 450°C から 800°C で焼成を行った結果、XRD 図からは α -リン酸亜鉛の回折パターン、FT-IR スペクトル図からは OH 基の吸収バンドが減少し -POO、-P=O の吸収バンドが観察された。このことから BNDHP/LZH の焼成により、BNDHP が除去され、 α -リン酸亜鉛が生成することがわかった。



Scheme 1 Schematic illustration of BNDHP/LZH.

水系懸濁液中での遷移金属酸化物ナノシートの超長周期配列と構造色の発現

(物材機構¹・早大理工²) ○菊地 貴行^{1,2}・海老名 保男¹・坂井 伸行¹・馬 仁志^{1,2}・佐々木 高義¹

Ultralong periodic arrangement of various transition metal oxide nanosheets in aqueous solutions and resultant structural color (¹*National Institute for Materials Science*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*)○Takayuki Kikuchi,^{1,2} Yasuo Ebina,¹ Nobuyuki Sakai,¹ Renzhi Ma,^{1,2} Takayoshi Sasaki¹

Recently, it has been reported that when the ionic strength in a titanate nanosheet suspension is decreased, the nanosheets are aligned in parallel at a huge spacing and structural color is evolved.¹ The study on structural color may help understand the dispersion behavior of two-dimensional colloids, which is still largely unexplored. In this study, to clarify the influence of nanosheet properties on dispersion behavior, we compared the structural color for various nanosheets ($\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$, TiNbO_5 , Ti_2NbO_7) with different compositions and structures. All system showed clear color and it was found that a larger value of zeta potential tends to produce a larger intersheet spacing (Fig. 1) under the same conditions (e.g., nanosheet concentration and electrolyte concentration), suggesting that zeta potential is an important parameter affecting the ultralong periodic arrangement of two-dimensional nanosheets.

Keywords : Nanosheet; Colloid; Structural color

近年、酸化チタンナノシート懸濁液中の電解質濃度を低下させると、平行に配列したナノシート間隔が拡大され、構造色を発現することが報告された¹⁾。この構造色はナノシートの超長周期配列に由来するため、その性質を調べることで未解明な部分の多い二次元コロイドの分散挙動への理解に繋がると考えられる。本研究では、ナノシートの物性が分散挙動に与える影響を明らかにするため、組成や構造が異なる種々のナノシート懸濁液($\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4$, TiNbO_5 , Ti_2NbO_7)を合成し、その構造色を比較した。その結果、同じ条件下(平均ナノシートサイズ・ナノシート濃度・電解質濃度)では、ナノシートのゼータ電位の絶対値が大きいほどナノシート間隔が大きくなる傾向が確認され(Fig. 1)、ゼータ電位はナノシートの超長周期配列を安定化する主要因であることが示唆された。

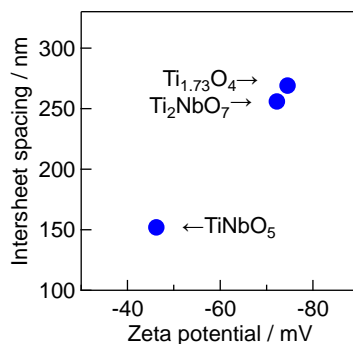


Fig.1 Dependence of intersheet spacing on zeta potential

1) K. Sano et al., *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12559.

高結晶性メソポーラスアルミナの合成

(産総研) ○若林 隆太郎・木村辰雄

Synthesis of highly crystalized mesoporous alumina (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST-Chubu*) ○Ryutaro Wakabayashi, Tatsuo Kimura

A porous alumina is useful as a high-surface-area catalyst support. Mesoporous materials prepared utilizing the self-assembly of amphiphilic organic molecules are one of the examples. Aluminum alkoxides have often been used as the alumina source for the synthesis of ordered mesoporous alumina. Sol-gel derivative alumina frameworks derived by the hydrolysis of the alkoxides are amorphous, being proved by XRD. In general, the alumina frameworks have been required to crystallize to its γ -phase for the use as a catalyst support. However, during the removal of amphiphilic organic molecules by calcination, mesoporous structures are deformed and/or collapsed by extra progress of crystallization of alumina framework, leading to with the decrease in specific surface area.

In this study, we report a synthetic method of high-surface-area-mesoporous alumina with the utilization of an alumina source helpful for suppressing the deformation of alumina frameworks by crystallization. A boehmite sol was utilized as an alumina source capable of a topotactic structural conversion to its γ -phase at low temperature. A boehmite sol, that can be prepared by using an aluminum alkoxide, was mixed with an amphiphilic organic molecule (Pluronic P123) and solidified by using a spray dryer with the evaporation of solvents. The XRD pattern showed the formation of γ -alumina even after calcination at low temperature e.g., 400°C. The N_2 adsorption-desorption isotherm was type IV, indicating the presence of mesopores. The specific surface area was reached up to 430 m² g⁻¹.

Keywords : Alumina; Mesoporous; Self-Assembly

多孔質アルミナは高比表面積の触媒担体として有用である。その一つとして、両親媒性有機分子の自己組織化を利用して合成するメソポーラス材料がある。メソポーラスアルミナのアルミナ源にはアルミニウムアルコキシドが多用されるが、加水分解から開始するゾルゲル反応を経由したアルミナ骨格は、X線回折測定により、アモルファス構造であることが示されている。触媒担体として利用する際は一般にアルミナ骨格を γ 化することが望まれる。しかしながら、焼成により両親媒性有機分子を除去する過程でアルミナ骨格の結晶化を進行させ過ぎるとメソポーラス構造が変形或いは崩壊してしまい、比表面積が著しく減少する。

本研究では、結晶化による構造変化の抑制に役立つアルミナ源を利用した高比表面積のメソポーラスアルミナの合成法を報告する。低温で γ 相へトポタクティックに変化するアルミナ源であるベーマイトに着目した。アルミニウムアルコキシドから調製したベーマイトのゾルに両親媒性有機分子 (Pluronic P123) を溶解させ、スプレードライにより溶媒を除去することで固体生成物を回収した。XRD 回折測定により、400°Cという低温で焼成しただけで γ 相が生成したことを確認した。窒素吸着測定により、メソ孔の存在を示す IV 型の吸着等温線を観測し、比表面積が 430 m² g⁻¹ に達していることを確認した。

層状複水酸化物結晶を用いたアニオン交換反応の熱力学的解析

(信州大¹) ○杉谷 広晶¹・白数 優花¹・林 文隆¹・山田 哲也¹・手嶋 勝弥¹

Thermodynamic Analysis of Anion Exchange Reactions in Layered Double Hydroxide Crystal (¹*Shinshu University*) ○Hiroaki Sugitani,¹ Yuka Shirasu,¹ Fumitaka Hayashi,¹ Tetsuya Yamada,¹ Katsuya Teshima¹

Layered double hydroxide (LDH) is a layered inorganic compound with the general formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ ($[x = 0.20-0.40]$, $A = Cl^-, F^-, H_2PO_3^-, \text{etc.}$). The anion exchange reaction in LDH is dominated by electrostatic interactions, and in general, the more highly charged ions are easily adsorbed. In this study, we studied the selective ion exchange properties of Ni-Fe-LDH and analyzed the standard Gibbs energy changes in the anion exchange reactions using Kielland plots of anion exchange. We found that the affinity sequence for the Ni-Fe-LDH was $SO_4^{2-} > H_2PO_3^- > F^- > NO_3^- > H_2PO_2^-$. We discussed the difference of affinity for the Ni-Fe-LDH based on the characterization results.

Keywords : Ion Exchange, Layered Double Hydroxides, Thermodynamics, Layered Materials

層状複水酸化物 (LDH) は、一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n} \cdot mH_2O$ ($x = 0.20-0.40$, $A = Cl^-, CO_3^{2-}, \text{etc.}$) で表される層状無機化合物である。正に帯電した金属水酸化物層、ならびに陰イオンと水からなるゲスト層が交互積層した構造をもち、イオン交換体として機能する。LDH の陰イオン交換反応は、静電相互作用が支配的であり、一般に高電荷のイオンほど吸着されやすい¹⁾。本研究では、陰イオン交換反応のキーランドプロットから反応標準ギブズエネルギー変化を見積もり、Ni-Fe 系 LDH のアニオン交換選択性の理解を目指した。Ni-Fe-LDH 結晶 ($x = 0.30$) は、トポタクティック法にて作製した。はじめに、吸着等温線を活用して、各種陰イオンに対する吸着容量を評価した。 F^- 、 $H_2PO_2^-$ および $H_2PO_3^-$ の吸着容量は、それぞれ 2.17 、 0.11 および $1.28 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ と見積もられた。図 1 に、陰イオン交換反応のキーランドプロットを示す。反応標準ギブズエネルギー変化 (ΔG^0) を算出すると、 $H_2PO_3^-$ 、 F^- 、 NO_3^- および $H_2PO_2^-$ の ΔG^0 は、それぞれ -9.16 、 -6.86 、 $+1.20$ および $+1.44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、各種陰イオンの親和性序列は $H_2PO_3^- \approx F^- > NO_3^- > H_2PO_2^-$ となった。当日の発表では、各種陰イオンに対する親和性と LDH の構造との相関性を深く議論する。

参考文献 1) S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 1983, 31, 305-311.

謝辞 本研究の一部は、内閣府 SIP 事業、科研費基盤研究 A (22H00568)、科研費新学術 (22H04533) および TAKEUCHI 育英奨学会の支援を受けた。ここに謝意を表す。

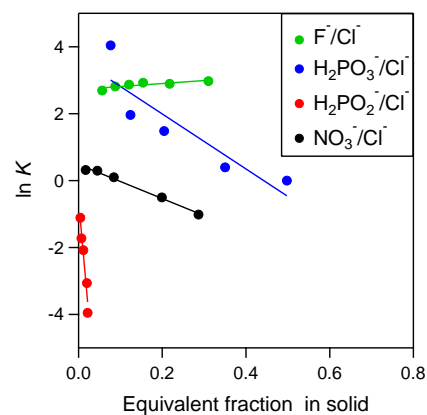


Fig.1 Kielland plot of anion exchange reactions on Ni-Fe-LDH.

選択フッ化物イオン吸着を指向した層状複水酸化物結晶のデータ駆動型探索

(信州大¹・明治大²) ○林 文隆・原田 隆希¹・金子 弘昌²・山田 哲也¹・手嶋 勝弥¹

Data-Driven Exploration Approach for Layered Double Hydroxides Crystals with Selectivity of F⁻ (¹*Shinshu University*) ○Fumitaka Hayashi,¹ Ryuki Harada,¹ Hiromasa Kaneko,² Tetsuya Yamada,¹ Katsuya Teshima¹

In African countries, the presence of harmful fluoride ions (F⁻) dissolved in groundwater has been a long-standing issue, leading to health problems. Layered double hydroxides (LDH: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^n]_{x/n} \cdot mH_2O$ ($x = 0.20-0.40$), A = Cl⁻, F⁻, etc.) act as anion exchangers due to their crystal structure, which consists of positively charged metal hydroxide layers alternating with guest layers composed of anions and water molecules. Various compositions of LDH have been synthesized, and their anion exchange characteristics have been investigated so far. The fluoride ion affinity of previous LDHs has been moderate, and the optimal composition for F⁻ adsorption has not been definitively determined. Herein we employed process informatics (PI) to explore LDHs promising for F⁻ adsorption. Specifically, we constructed a machine learning model based on F⁻ adsorption test data and used Bayesian optimization to search for promising F⁻ adsorbing LDHs.

Keywords : Layered double hydroxide; Process Informatics; Bayesian optimization; Ion exchange

アフリカ諸国では、地下水に有害なフッ化物イオン F⁻ が溶けているため、古くから健康被害に悩まされている。層状複水酸化物 {LDH, $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][Cl^-]_x \cdot mH_2O$ } は、正に帯電した金属水酸化物層、ならびに陰イオンおよび水からなるゲスト層が交互に積層した結晶構造をもつ。そのため、陰イオン交換体として働くことが知られている。これまで多様な組成の LDH が合成され、陰イオン交換特性が調べられてきた。既往の LDH の F⁻ 親和性は中程度であり、F⁻ 吸着に最適な組成の LDH は未だ確定していない。本研究では、プロセス・インフォマティクス (PI) を駆使し、F⁻ 吸着に有望な LDH を探索した。データセットとして、当研究室の 73 点の実験データを活用した。目的変数の 1 つを F⁻ 吸着量とした。ベイズ最適化を用い、LDH の外挿領域を含む M²⁺ が 1 種類、M³⁺ が 2 種類の 3 元素の任意の組み合わせから探索した。その結果、従来、あまり注目されていない Ni-Fe-Ga や Ni-Al-Ga 系 LDH が提案された。さらに、2 価元素種の溶出量も目的変数に加えて探索したところ、Zn-Al-Ga や Ni-Cr-Y 系 LDH は、高い F⁻ 吸着特性と化学的安定性を併せもつことがわかった。当日は、提案された LDH の構造的特徴と F⁻ 吸着特性あるいは化学的安定性との相関性を議論する。

謝辞：本研究の一部は、内閣府 SIP 事業、科研費基盤研究 A (22H00568)、科研費新学術 (22H04533) および TAKEUCHI 育英奨学会の支援をうけた。ここに謝意を表す。

層状ケイ酸塩被覆によるシリコン表面の反射防止効果の発現

(信州大工¹) 中内 悠貴¹・○岡田 友彦¹

Anti-reflection Effects of Silicon Occurring by Surface Coverage with a Layered Silicate
(¹Faculty of Engineering, Shinshu University) Yuki Nakauchi,¹ ○Tomohiko Okada¹

The moth-eye like structures on silicon were fabricated by direct crystallization of a smectite-like layered silicate. The fine crystals were thorn-like morphology with size of sub-hundred nanometers, lowering reflectance of silicon in the wavelength range from 400 to 800 nm. Spectral red shift was observed in the reflectance edge by both rising reaction temperature and reaction period, indicating that the size of the thorns enlarged in the moth-eye structures.

Keywords : Layered Silicates; Silicon; Anti-reflection; Moth-Eye Structure; Crystal Growth

モスアイ構造とは、可視光の波長よりも小さい突起が一定間隔で多数並んだ構造体であり、優れた反射防止作用を示すことから、LEDや太陽光パネル等の光学部品へ応用が期待されている。フォトリソグラフィに代表されるトップダウン式に対し、突起物（微結晶）を基板から成長させるボトムアップ式は比較的簡便かつ安価な手法ではあるが、突起サイズの制御が容易でないために報告例が少ない。本研究では、シリコン（屈折率約 3.5）表面において層状ケイ酸塩の微結晶を直接成長させることで発現する反射防止効果について報告する。

当研究室ではシリカ表面等でヘクトライト様層状ケイ酸塩（理想組成： $M_x(Mg_{6-x}Li_x)Si_8O_{20}(OH)_4$; M=層間陽イオン）が直接結晶成長する現象を報告している¹⁾。また、水溶液中の塩化物イオンは、シリコンを加水分解する触媒として作用する²⁾ので、この加水分解物が層状ケイ酸塩の SiO_4 四面体源となることを期待した。そこで、LiF、 $MgCl_2$ および尿素の混合水溶液に、シリコンを所定量加えてテフロン内筒型容器内で 2 日間加温（80~150℃）するだけの方法で試した。その結果、いずれの温度でも層状ケイ酸塩はシリコン表面でのみ成長した。また複合物の反射率は反応温度の増加とともに減少し（**Fig. 1a**）、150℃ではシリコン表面で高さ約 100 nm の微細な棘状構造を形成している様子がみられた（**Fig. 1b**）。棘状構造（層状ケイ酸塩の結晶）のサイズの増大が、スペクトルの反射端を長波長側へシフトさせるという、従来のモスアイ構造で見られる現象がみられた。 $MgCl_2$ に代えて $ZnCl_2$ で同様の反応を行った結果、より低温（80℃）で同様の反射防止効果が発現した。

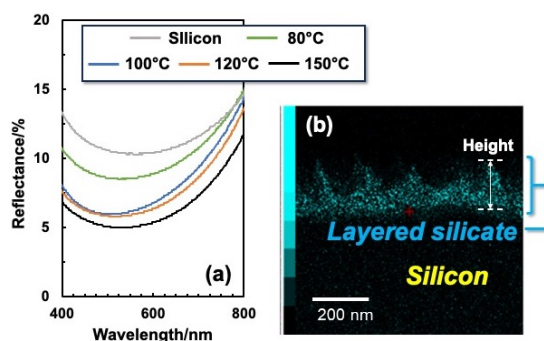


Fig. 1. (a) 生成物の拡散反射スペクトル;
(b) Mg の EDX 元素マッピング像

1) T. Okada, *Chem. Rec.*, 2018, **18**, 829–839; 2) L. Yin, et al., *Adv. Mater.*, 2015, **27**, 1857–1864.

粒状層状複水酸化物の新規作製法の開発とアンチモン吸着特性評価

(信州大院総理工) ○寺島 司、森岡 佑太、浅尾 直樹

Unprecedented fabrication method of granular layered double hydroxide with remarkable antimony adsorption properties (Graduate School of Science and Technology, Shinshu University) ○Tsukasa Terashima, Yuta Morioka, Naoki Asao

Layered double hydroxides (LDHs) are layered compounds consisting of divalent and trivalent metal hydroxide layers and interlayer anions. Since these materials show anion adsorption capabilities, they have been investigated for capturing antimonate ions from industrial wastewater. However, most of the adsorbents reported are given in powder-forms, which require the granulation process for the practical use in the column operation. Here we report a direct synthetic method of granular LDH via the formation of phosphate compounds. This method does not need granulation process, and the weight of samples with a size of 0.3~2 mm obtained by sieving accounts for 98% of the total weight. The materials exhibit not only high adsorption capacity but also excellent removal efficiency in the presence of competitive anions with high concentrations. Further adsorption results under a fixed bed column system will be discussed.

Keywords : Layered double hydroxide, Adsorption, Antimony, Clay mineral, Granular compound

層状複水酸化物 (LDHs) は二価と三価金属の水酸化物層と層間アニオンで構成される層状化合物である。本材料はアニオン吸着剤として機能するため、工業廃水に含まれるアンチモンに対する吸着研究が進められているが、カラム通水条件で吸着を行う際には、粉状で合成される LDHs を粒状に造粒化する必要がある。今回我々は、リン化合物を介在させることで LDH が粒状物として得られることを見出した。本作製法は造粒化プロセスが不要であり、生成物をふるいにかけて得られた 0.3~2 mm 粒径の重量は、全体重量の 98 %であった (Fig. 1)。本材料は、高いアンチモン吸着容量を有し、また高濃度の競合アニオン存在下においても高い除去率を示した (Fig. 2)。更に、カラムを用いた通水条件での吸着結果についても報告する。

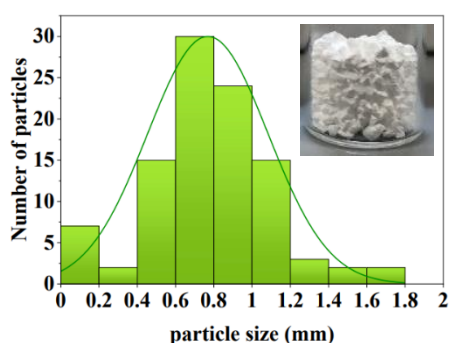


Figure1. Particle size distribution and digital photo (inset) of granular LDH.

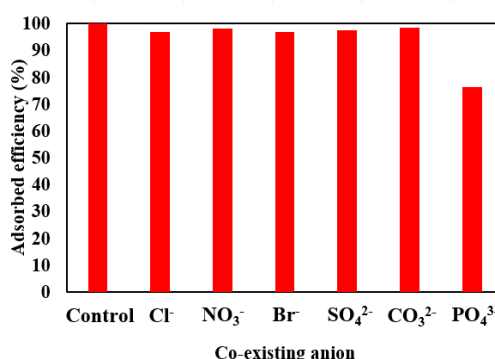


Figure2. Effect of coexisting anions on Sb(V) adsorption. Initial concentration: Sb(V) = 0.2 mM, other anions = 100 mM; dosage of LDH = 0.5 g/L.

Sg(Z=106)を模擬した Mo オキシ塩化物の等温ガスクロマトグラフ挙動

(茨城大学¹・原子力機構先端研²) ○名取日菜^{1,2}・佐藤哲也^{1,2}・浅井雅人²・伊藤由太²・内馬場優太^{1,2}・Gong Gyeongmin^{1,2}・塚田和明²・宮地優太^{1,2}・永目諭一郎²

Isothermal Gas Chromatographic Behavior of Mo Oxychlorides as a Model of Sg (Z=106) (¹Ibaraki Univ., ²ASRC, JAEA) ○^{1,2}Hina Natori, ^{1,2}Tetsuya K.Sato, ²Masato Asai, ²Yuta Ito, ^{1,2}Yuta Uchibaba, ^{1,2}Gong Gyeongmin, ²Kazuaki Tsukada, ^{1,2}Yuta Miyachi, ²Yuichiro Nagame

Towards the gas-phase experiments to elucidate the chemical properties of element 106, seaborgium (Sg), we have constructed an off-line isothermal gas chromatographic system. This apparatus is to perform model experiments using short-lived molybdenum (Mo) isotopes, a homolog of Sg, produced in spontaneous fission of ²⁵²Cf. After searching for the optimal conditions of gas phase experiments for volatile oxychlorides, we observed isothermal gas chromatographic behaviors of the short-lived Mo isotopes. We have successfully determined experimental values of the adsorption enthalpies of oxychlorides on the quartz column surface for three Mo isotopes, ¹⁰⁴Mo (half-life $T_{1/2}$ = 60 s), ¹⁰⁵Mo ($T_{1/2}$ = 35.6 s), and ¹⁰⁶Mo ($T_{1/2}$ = 8.7 s). The values were in good agreement with each other and with the value estimated from the sublimation enthalpy of the compounds.

Keywords : Superheavy Elements; Seaborgium; Group-6 Elements; Isothermal Gas Chromatography; Adsorption Enthalpy

原子番号が 100 を超える超重元素では、強い相対論効果の影響によって、化学的性質が同族元素からの予想とは異なる可能性が指摘されている。我々の研究グループでは、106 番元素シーボーギウム (Sg) の化学的性質を明らかにするため、迅速性に優れる気相化学分離法の開発を進めている。

本研究では、Sg のモデル実験のため、オフライン等温ガスクロマトグラフ装置を構築し、Sg の同族元素であるモリブデン (Mo) を対象に、オキシ塩化物の揮発性を調べた。²⁵²Cf の自発核分裂で生成する 3 つの短寿命 Mo 同位体 ¹⁰⁴Mo (半減期 $T_{1/2}$ = 60 s) および ¹⁰⁵Mo ($T_{1/2}$ = 35.6 s)、¹⁰⁶Mo ($T_{1/2}$ = 8.7 s) について得られた等温カラム温度-収率曲線 (図) から石英表面に対する吸着エンタルピーを求めたところ、得られた値は半減期に関わらず互によく一致した。対象となる揮発性化合物の昇華エンタルピーからの推定値と矛盾しないことから、Mo がたしかにオキシ塩化物として分離されていることを確かめた。

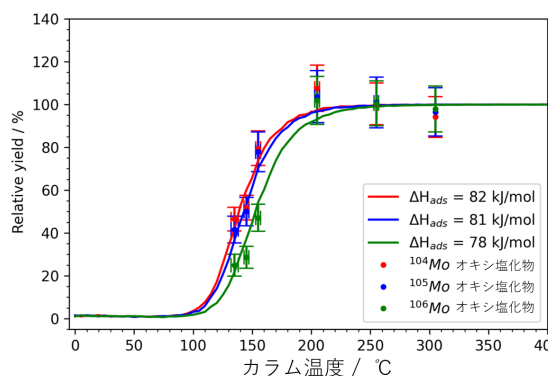


Fig. 反応室温度 1000°C、反応ガス SOCl₂/O₂ としたときに ¹⁰⁴⁻¹⁰⁶Mo について得られたカラム温度-収率曲線および吸着エンタルピー。

超重元素溶液化学研究に向けた α 線検出器用機能性表面の開発

(原子力機構¹・茨城大院理工²・茨城大理³) Gong Gyoengmin^{1,2}・○佐藤 哲也^{1,2}・本多 真紀¹・山口 央³・宮地 優太^{1,2}・名取 日菜^{1,2}・内馬場 優太^{1,2}・塚田 和明¹・浅井 雅人¹・伊藤 由太¹・永目 諭一郎¹

Development of functional surface for α particle detector toward superheavy element liquid chemistry (¹Japan Atomic Energy Agency, ²Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University, ³College of Science, Ibaraki University) Gong Gyoengmin,^{1,2} ○Tetsuya K. Sato,^{1,2} Maki Honda,¹ Akira Yamaguchi,³ Yuta Miyachi,^{1,2} Hina Natori,^{1,2} Yuta Uchibaba,^{1,2} Kazuaki Tsukada,¹ Masato Asai,¹ Yuta Ito,¹ Yuichiro Nagame¹

To elucidate the chemical properties of superheavy elements ($Z > 100$) in the liquid phase, we have been developing a flow-type liquid-phase chemical separation system. In this work, we have developed an ion exchange surface that can be applied to α -particle detectors in the system. To form the functional surface, Self-Assembled Monolayers (SAMs) onto the Au surface using functionalized thiol was employed. We confirmed the formed SAMs surface has sufficient durability in nitric acid for long hours and an ion exchange function using a short-lived Hf isotope, ¹⁷⁵Hf, a homolog of rutherfordium (Rf, $Z=104$).

Keywords : superheavy elements ; ion exchange ; alpha particle detector ; Self-Assembled Monolayer (SAM)

原子番号が 100 を超える超重元素は、すべて人工元素であり、短寿命かつ低生成率のため、その化学的性質はよくわかっていない。超重元素の化学研究を目的に、迅速かつ高効率な化学操作を実現するため、フロー型液相化学分離装置の開発を進めている。本装置では、核反応によって合成した核反応生成物を連続的に実験装置へと搬送し、溶液化装置にて溶液化したのちに、化学修飾された検出器表面と相互作用させて放射線検出をおこなう。

本研究では、同システムにおいて α 線検出器として使用する Si PIN フォトダイオード検出器に適用するための、イオン交換能をもつ機能性表面の開発をおこなった。機能性表面の形成試験のため、検出器表面を模擬したガラス片上に金をスパッタ蒸着し、機能性アルカンチオールを結合させた。サイクリックボルタンメトリー法によって表面に結合した分子数を調べたところ、 $(4.2 \pm 0.8) \times 10^{14}$ 分子/cm² の数密度で自己組織化単分子膜(SAMs)が形成されていることがわかった。さらに、¹⁷⁵Lu(p, n)反応で合成した短寿命 Hf 同位体を用いて、官能基としてスルホン酸基をもつ同表面がイオン交換能を持つことを確かめた(Fig.1)。

[1] Z. J. Li et al. Radiochim. Acta **100** (2012) 157-164.

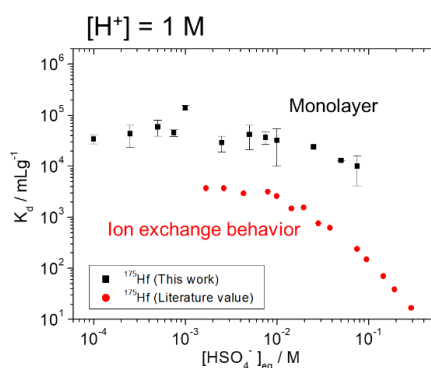


Fig.1 Adsorption behavior of ¹⁷⁵Hf as a function of HSO₄⁻ concentration on the SAMs surface (■) and an ionic exchange resin (CA08Y) (●) in a mixed acid of H₂SO₄ and HNO₃ ([H]⁺ = 1 M) [1].

102 番元素ノーベリウム(No)の化学研究に向けた 2 族元素のクラウンエーテルを用いた固液抽出実験

(大阪大学¹・理化学研究所²・高エネルギー加速器研究機構³) ○王 瑞麟^{1,2}、渡邊 瑛介³、板倉 悠大^{1,2}、柴本 恭佑¹、紺野 未夢¹、金子 政志¹、永田 光知郎¹、笠松 良崇^{1,2}

Solid-liquid extraction experiments of group 2 elements using crown ether toward the chemical study on element 102, nobelium.

(¹Osaka University,²RIKEN,³KEK)○Ruilin Wang^{1,2}, Eisuke Watanabe³, Yudai Itakura^{1,2}, Kyosuke Shibamoto¹, Miyu Konno¹, Masashi Kaneko¹, Kojiro Nagata¹, Yoshitaka Kasamatsu^{1,2}

Element 102, nobelium (No), is the second element from the back of the actinide series. Unlike all other lanthanides and actinides, No exists as a divalent ion rather than trivalent in aqueous solutions and was reported to have similar chemical properties to those of alkaline earth metals[1]. Our previous solid-liquid experiment of ²⁵⁵No in Sr resin/HNO₃ system has suggested that No exhibits similar behaviors to that of Pb, which is softer than alkaline earth metals[2]. For the systematic understanding of the chemical property of No, further investigation is needed. This study performed extraction experiments using radioactive tracers of alkaline earth metals (Ca, Sr, and Ba) by Sr resin (tBuCH18O6 impregnated resin) in dithiophosphate to investigate the properties of nobelium as a soft metal. As a result, the extraction reaction of ⁴⁷Ca, ⁸⁸Sr, and ¹³³Ba, reached the equilibrium state within 1 min of shaking. This result indicates the Sr resin/dithiophosphate system would apply to experiments with ²⁵⁵No with a half-life of 3.5 min. Subsequently, a series of experiments were conducted to explore the suitable conditions for an online experiment using an automated batch-type solid-liquid extraction apparatus (AMBER)[3].

Keywords : *Element 102, nobelium, crown ether, dithiophosphate*

102 番元素ノーベリウム(No)はアクチノイドの後ろから 2 番目の元素であり、他の f ブロック元素と異なり、水溶液中では主に 2 価の陽イオンとして安定に存在し、化学的性質もアルカリ土類金属と似ている[1]。近年我々の研究グループで行った Sr レジンを用いた硝酸系オンライン抽出実験では、No のアルカリ土類金属より軟らかい酸であると類似した挙動が示唆され[2]、さらなる No の化学研究が求められている。本研究は No イオンの軟らかい酸としての性質を調べるために、Sr レジン(tBuCH18O6 含浸樹脂)を用いてアルカリ土類元素(Ca, Sr, Ba)の放射性トレーサーのジチオリン酸系の固液抽出を調べる基礎実験を行った。結果として、⁴⁷Ca, ⁸⁵Sr, ¹³³Ba について振とう時間一分で平衡到達することがわかり、半減期 3.5 分の ²⁵⁵No 実験に適用できる見込みがあることが分かった。その後、バッチ型固液抽出装置(AMBER) [3]を用いるオンライン実験の条件を探索するために連続実験を行った。

[1] R. Silva et al., *Inorg. Chem.* **13**, 2233-2237 (1974).

[2] 渡邊瑛介, 大阪大学大学院理学研究科博士論文(2023).

[3] Y. Kasamatsu et al., *Radiochim. Acta* **103**, 513-521 (2015)

104 番元素ラザホージウムの硫酸塩錯形成における全生成定数の評価

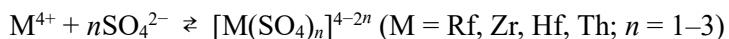
(東北大 ELPH¹・理研仁科セ²・阪大院理³・大阪青山大⁴) ○横北 卓也^{1,2}・笠松 良崇³・渡邊 瑛介³・小森 有希子²・重河 優大²・森 大輝²・王 洋²・二宮 秀美³・速水 翔³・東内 克馬³・ゴーシュ コースタブ²・篠原 厚⁴・羽場 宏光²
 Estimation of overall formation constants of sulfate complexation reaction of element 104, rutherfordium (¹Research Center for Electron Photon Science, Tohoku University, ²Nishina Center for Accelerator-Based Science, RIKEN, ³Graduate School of Science, Osaka University, ⁴Osaka Aoyama University) ○Takuya Yokokita,^{1,2} Yoshitaka Kasamatsu,³ Eisuke Watanabe,³ Yukiko Komori,² Yudai Shigekawa,² Daiki Mori,² Yang Wang,² Hidemi Ninomiya,³ Sho Hayami,³ Katsuma Tounai,³ Kaustab Ghosh,² Atsushi Shinohara,⁴ Hiromitsu Haba²

To study the sulfate complexation of the element 104, Rf, we performed anion exchange of Rf, Zr, Hf, and Th. From the obtained data and literature data, the overall formation constants of the sulfate complexation of Rf were estimated. It was found that the sulfate complexation ability of Rf is much weaker than those of Zr and Hf, and dominant chemical species of Rf are deduced to be cationic and/or neutral species in 0.060–0.46 M H₂SO₄. In this presentation, we discuss the overall formation constants of Rf by comparing with those from a relativistic theoretical calculation.

Keywords : Rutherfordium; Superheavy element; Sulfate complex; Overall formation constant

原子番号 104 番以降の超重元素は、単一原子でしか取り扱うことができないため、実験手法が限られ、詳しい化学的性質はわかっていない。我々は 104 番元素 Rf の硫酸塩錯形成を調べるため、Rf と同族元素の Zr と Hf、4 価のアクチノイド元素の Th の硫酸系の陰イオン交換を行ってきた。今回、この実験により得られた分配係数 (K_d) と既報の Zr と Hf の全生成定数¹⁾、Th の化学種情報²⁾、Rf、Zr、Hf、Th の硫酸系の陽イオン交換結果³⁾を基に、Rf と硫酸イオンとの全生成定数 (β_{1-3}) を評価した。

Rf の硫酸塩錯形成反応が Zr、Hf、Th と同じであると仮定すると、これらの元素の硫酸塩錯形成及び陰イオン交換反応はそれぞれ以下のように表すことができる。



$[M(SO_4)_3]^{2-} + 2RHSO_4 \rightleftharpoons R_2[M(SO_4)_3] + 2HSO_4^-$ ($RHSO_4$ は陰イオン交換樹脂を表す)
 陰イオン交換反応の平衡定数を K_{ex} とすると K_d 値は以下の式で表すことができる。

$$K_d = (K_{ex}\beta_3[SO_4^{2-}]^3[RHSO_4]^2) / \{[HSO_4^-]^2(1 + \beta_1[SO_4^{2-}] + \beta_2[SO_4^{2-}]^2 + \beta_3[SO_4^{2-}]^3)\}$$

実験により得られた K_d 値及び文献¹⁻³⁾を基に、これらの式を用いて、Rf の β_{1-3} を評価した。Rf の β_{1-3} から、実験を行った硫酸濃度領域では、Rf の化学種は主として陽イオンあるいは中性錯体であることが示唆された。また、導出した $\beta_{2,3}$ と相対論的量子化学計算の結果⁴⁾を比較したので報告する。

1) D. Ryabchikov et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 965. 2) C. Henning et al., *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5882. 3) Z. J. Li et al., *Radiachim. Acta* **2012**, 100, 157. 4) V. Pershina et al., *Radiachim. Acta* **2006**, 94, 407.