

アカデミックプログラム [ポスター] | 07. 無機化学：ポスター

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 14:30 Poster会場1 (理工スポーツホール [1階] アリーナ)

[P1-2pm] 07. 無機化学

◆ 日本語

[P1-2pm-01]

アミノ酸塩酸塩を構造制御試薬とする金属酸化物ナノ粒子の合成と分散性制御

○日比 祐斗¹、服部 風紗¹、杉浦 隆¹、萬関 一広¹ (1. 岐阜大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-02]

マグネシウムイオン伝導性を示す固体電解質の合成と結晶構造および電気的物性の組成依存性

○丹下 翔太¹、木ノ桐 尚哉¹、島内 理恵¹ (1. 高知大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-03]

真空凍結乾燥法によるモリブデン酸イオンの無機アモルファス材料への固定化に関する研究

○LIU HUIXIN¹、梶並 昭彦¹ (1. 神戸大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-04]

ブロックコポリマー法によるラムダ型五酸化三チタンの合成

○山口 和也¹ (1. 国立大学法人筑波大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-05]

真空凍結乾燥法によるセシウムイオンの無機アモルファス材料への固定化

○濱田 直輝¹、梶並 昭彦¹、LIU HUIXIN¹ (1. 神戸大学大学院)

◆ 日本語

[P1-2pm-06]

正方晶ジルコニウム酸化物の合成条件の検討

○紺野 裕生¹、浅野 捺貴¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学、2. 東京大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-07]

二酸化ジルコニウムの合成方法の探索

○浅野 捺貴¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学大学院、2. 東京大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-08]

ガリウム置換型七酸化四チタン($Ti_{4-x}Ga_xO_7$)の合成と磁気特性評価○久保田 智子¹、清木 陸¹、藤澤 聖斗¹、Akhmad Fadilla¹、大越 慎一²、所 裕子¹ (1. 筑波大学、2. 東京大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-09]

フロー型液相原子層堆積法による α - Fe_2O_3 薄膜の作製○高柳 充希¹、山根 庸平¹、大坂 直樹¹、森 健太郎¹ (1. 日大生産工)

◆ 日本語

[P1-2pm-10]

シクロケイ酸塩化合物における元素置換による構造制御の試み

○島内 理恵¹、大澤 勇斗¹、池田 拓朗¹ (1. 高知大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-11]

希土類イオンによるハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光制御

○能登 瑞樹¹、山田 知英²、石井 あゆみ² (1. 帝京科学大学、2. 早稲田大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-12]

ハイブリッド型希土類アップコンバージョン粒子の合成と発光波長制御

○溝口 隆介¹、Truptimayee Behera²、小松崎 涼太²、石井 あゆみ² (1. 帝京科学大院理工、2. 早稲田大先進理工)

◆ 日本語

[P1-2pm-13]

銅(I)カルベン錯体の合成と発光

○中村 寛太¹、坪村 太郎¹ (1. 成蹊大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-14]

MOF内部での電気化学的な銀ナノ粒子合成

○加藤 準也¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-15]

電気化学的な還元法によるCOF内部での鉛ナノ粒子の合成

○王 威樺¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-16]

Cu(BDC-NH₂) MOF配向膜のキャスト法による構築と評価○西垣 拓海¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-17]

カチオニックなフレームワークからなるMOF配向膜のキャスト法による構築

○佐藤 泰聖¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-18]

キャスト法によるCOF配向膜の構築

○高野 浩一¹、原口 知之¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-19]

三次元骨格を有するMOF配向膜のキャスト法による構築と評価

○藤井 祐輔¹、チョウ ケイゲン¹、原口 知之¹ (1. 東理大院理)

◆ 日本語

[P1-2pm-20]

キャスト法によるZn₃(TCPP)(DABCO) MOF配向膜の構築○張 嘉浩¹、張 啓原¹、原口 知之¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-21]

Double-Four-Ring 型分子プリカーサーを用いたアルミノシリケート構築

○大西 祐里香¹、今泉 暁²、本田 暁紀¹、張 浩徹¹ (1. 中大理工、2. 中大院理工)

◆ 日本語

[P1-2pm-22]

酸化スズクラスターを基盤材料とする分子サイズエレクトライドの創成

○塚本 孝政^{1,2}、大竹 真由美¹、吉田 希生³、森合 達也^{3,4}、山元 公寿^{3,4} (1. 東大生研、2. JST-さきがけ、3. 東工大化生研、4. JST-ERATO)

◆ 日本語

[P1-2pm-23]

層状ポリシランの還元性を利用した白金イオンの選択的還元回収

○大橋 雅卓¹、後藤 康友¹、中野 秀之¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)

◆ 日本語

[P1-2pm-24]

産地によってモンモリロナイトのセシウムイオン交換挙動は異なるのか？

○鈴木 憲子¹、澤田 雅斗¹、守谷 礼司¹ (1. 昭和薬科大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-25]

有機修飾した層状ケイ酸塩のポリウレタンフォームへの分散

○佐々木 春奈¹、渡邊 朋憲¹、岡田 友彦¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-26]

フッ素白雲母系マイカセラミックスの選択溶解によるミクロ多孔化

○青柳 大知¹、山口 朋浩¹、樽田 誠一¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-27]

ポリヒドロキソAl錯体水溶液を用いる均一沈殿法によるZn板表面へのZn-Al系LDH膜の析出

○小久保 一誠¹、山口 朋浩¹、樽田 誠一¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-28]

ナトリウム添加量を変化させたホウ化水素シートの合成と評価

○下里 昇平¹、引地 美亜¹、伊藤 伸一¹、野口 夏未¹、竹下 幸佑¹、近藤 剛弘¹ (1. 筑波大学)

◆ 日本語

[P1-2pm-29]

ランタノイド硝酸塩水和物の¹H 固体NMRスペクトル○服部 峰之¹、大沼 恵美子¹ (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

◆ 日本語

[P1-2pm-30]

水溶性フッ素化クロリン鉄(III)錯体の触媒活性

○中島 しの¹、石川 玲奈¹、赤司 治夫¹ (1. 岡山理科大学)

アミノ酸塩酸塩を構造制御試薬とする金属酸化物ナノ粒子の合成と分散性制御

(岐阜大工¹) ○日比 祐斗¹・服部 凧紗¹・杉浦 隆¹・萬関 一広¹

Synthesis of metal oxide nanoparticles employing amino acid hydrochloride as a structure-directing agent and their dispersion control (¹*Faculty of Engineering, Gifu University*)

○Yuto Hibi,¹ Nagisa Hattori,¹ Takashi Sugiura,¹ Kazuhiro Manseki¹

Nanostructured tin oxide (SnO_2) particles and their thin-films have been regarded as useful energy materials in the production of perovskite solar cells. In this paper, we present a novel synthesis and dispersion control of SnO_2 nanoparticles employing amino acid hydrochloride as a structure-directing agent (SDA) in the solution synthesis. This provides a new strategy for the size-tuning of sub-10 nm SnO_2 nanocrystals. Moreover, the SnO_2 dispersion/aggregation can be solely controlled by changing the reaction temperature. Our method of using an amino acid hydrochloride in the SnO_2 synthesis will have an advantage for the performance optimization of solar cells as well as further the development of functional nanomaterials based on versatile metal oxide nanoparticles.

Keywords : Tin oxide nanoparticles; Structure directing agents

ナノ構造を制御した酸化スズ微粒子および薄膜は、ペロブスカイト太陽電池向けに応用可能なエネルギー材料として興味深い。本研究では、低温の溶液合成法を利用し、構造制御試薬 (SDA) としてアミノ酸塩酸塩を添加する酸化スズナノ粒子の新たな合成法と分散性制御技術について報告する。水/エタノール混合溶媒中、L-フェニルアラニンメチルエステル塩酸塩の共存下、塩化スズ(IV)の重縮合反応で形成する酸化スズナノ粒子の形態・凝集状態について調べた。70°Cおよび80°Cの2種の温度条件で得られる微粒子をXRD測定、高分解能TEM観察により分析したところ、共に微粒子サイズが2~3 nm程度の酸化スズが単相で形成し、サイズ分布が非常に小さいことが分かった。Figure 1に70°C試料のTEM像の例を示す。また、70°Cに比べ、80°Cの試料では、酸化スズ粒子の凝集が顕著となり、分散性に大きな差が見られた。これらの温度条件の試料ではラマンスペクトルも大きく異なることが判明した。結晶成長との相関について合わせて報告する。本研究で見出したアミノ酸塩酸塩を SDA とする酸化スズナノ粒子の合成法は、太陽電池材料としての応用だけでなく、多種にわたる高機能性金属酸化物ナノ粒子の創製に有効活用できる。

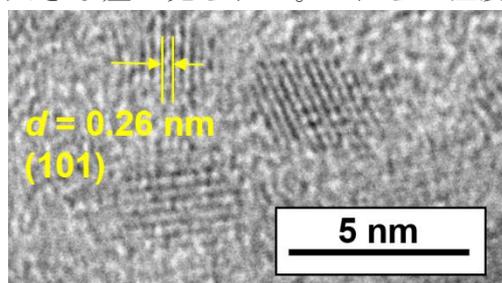


Figure 1 SDA を用いて合成した酸化スズナノ粒子の TEM 像 (70°C 合成の例)

マグネシウムイオン伝導性を示す固体電解質の合成と結晶構造および電気的物性の組成依存性

(高知大理工¹) ○丹下 翔太¹・木ノ桐 尚哉¹・島内 理恵¹

Synthesis of magnesium ionic conductive solid electrolyte and composition dependence of crystal structure and electric properties. (¹Faculty of Science and Engineering, Kochi University) ○Shota Tange¹, Naoya Kinokiri¹, Rie Shimanouchi¹

Although lithium-ion batteries, which are widely used at present, are excellent batteries, they also have disadvantages such as lack of resources for lithium metal to be used and being dangerous. Magnesium ion batteries are attracting attention as safe batteries with excellent resourceability, but they have a disadvantage of having large anion interactions.

In this study, Mg^{2+} ion conductive material promising as this electrolyte material is newly synthesized to reduce anion interaction by replacing ions responsible for skeletal structure and aim for high ion conductivity. We synthesized $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ with NASICON type known as highly ionic conductive crystal structure and its solid solution $Mg_{0.5+x}(Ti_{1-x}Al_x)_2(PO_4)_3$ using hydrothermal synthesis method.

Keywords : Solid electrolyte; Ionic conductor; Solid solution; Mg^{2+} conductor

現在広く用いられているリチウムイオン電池は優れた電池であるが、使用するリチウム金属の資源が乏しく危険である欠点も持っている。マグネシウムイオン電池は資源性に優れ安全な電池として注目を集めているが、アニオン相互作用が大きいという欠点がある。本研究ではこの電解質材料として有望な Mg^{2+} イオン伝導性物質を新規合成し骨格構造を担うイオンを置換することでアニオン相互作用を減少させ高イオン伝導性を目指した。

まず高イオン伝導性が期待できる結晶構造として NASICON 型に着目し、水熱合成法により NASICON 型 $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ およびその固溶体 2 種 (1) $Mg_{0.5+x}(Ti_{1-x}Al_x)_2(PO_4)_3$ と (2) $Mg_{0.5+1.5x}Ti_2(P_{1-x}Si_xO_4)_3$ を合成した。(1)についてはテフロン内張り型オートクレーブに、 $Al(CH_3COO)_3$ 、 $(CH_3COO)_2Mg \cdot 4H_2O$ 、 $[(CH_3)_2CHO]_4Ti$ 、 H_3PO_4 水溶液を所定の割合で混合密閉し $200^\circ C$ 、5 時間で水熱合成を行った。吸引ろ過し、乾燥させた後、さらに $800^\circ C$ 、1 時間電気炉内で焼成した。今回合成できた固溶体(1)について Rietveld 解析で精密化した結晶構造データから VESTA を用いて結合距離と多面体体積を計算した結果、チタン酸素八面体、マグネシウム酸素八面体、リン酸素四面体のそれぞれの多面体体積と原子間距離が x の値に対応して変化したことが確認できた。このうちマグネシウム酸素多面体の体積変化を図 1 に示す。またゾルゲル法により同じく NASICON 型の $Mg_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ 、およびリン酸塩型の $Mg_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ も合成できる条件を見出した。

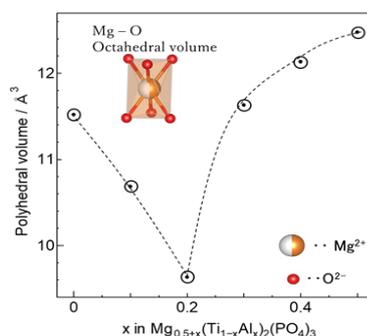


図1 マグネシウム酸素八面体体積の組成 x 依存性

真空凍結乾燥法によるモリブデン酸イオンの無機アモルファス材料への固定化に関する研究

(神戸大院工) ○LIU HUIXIN、梶並 昭彦

Immobilization of molybdate ion in inorganic amorphous materials by vacuum freeze drying method (*Graduate School of Engineering, Kobe University*) ○ HUIXIN LIU, Akihiko Kajinami

The treatment of Mo ions in the high-level wastes generated from reprocessing of spent nuclear fuel has been an international issue. The main treatment method is to immobilize Mo ions in glass by melt-quenching method. However, Mo component is easily volatilized at high temperatures. Therefore, a technology that can synthesize the glass at low temperature is desired. Our laboratory has been investigating a method for synthesizing glass at low temperatures by vacuum freeze drying (FD) method. In this study, we attempted to create an inorganic amorphous material that can immobilize Mo ions in large quantities by the FD method. That is, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, Na_2SiO_3 , and Na_2MoO_4 solutions were mixed at specified molar ratios, the pH was adjusted to neutral, to get a hydrolyzed gel. The gel was quickly cooled by liquefied nitrogen and the water was removed by vacuum freeze drying method. The effect of Mo content with the glass composition was investigated. In addition, the chemical stability was evaluated by an elution test.

Keywords : vacuum freeze drying method, Immobilization, iron silicate glass, molybdate ion

使用済み核燃料の再処理から生じる高レベル放射性廃棄物の一つである Mo イオンの処理は国際的な課題となっている。Mo イオンの主な処理方法は、熔融急冷法によりガラス成分と混合して固定化させるが、高温で揮発しやすいため、低温で非晶質固体に強く固定化する技術が望まれている。当研究室では、エネルギー消費量を削減できる真空凍結乾燥法 (FD 法) という低温でガラスを合成する方法を検討してきた。本研究では、FD 法により Mo イオンを大量かつ強く固定化できる無機アモルファス材料の作成を試みた。すなわち、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液と Na_2SiO_3 溶液と Na_2MoO_4 溶液を所定モル比で混合し、pH を中性に調整し、加水分解ゲルを作成した。それを真空凍結乾燥により水分を除去し、水洗して余分の塩を除去し、Mo 含有鉄ケイ酸塩ガラス試料を合成した。試料中の Mo イオン含有濃度を調べ、ガラス組成による影響について調べた。また、試料の化学的な安定性を調べるため、浸出実験を PCT 法¹⁾により行った。

その結果、得られたガラスには最大 23wt% まで Mo イオンを含有できることが明らかとなった。また溶出試験により、熔融急冷法で合成したガラスよりも安定に Mo イオンを固定化できることが明らかとなった。

1) ASTM Int'l, C1285-02 (2008).

Synthesis of Lambda-phase Trititanium Pentoxide by Block Copolymer Method

(¹ Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ² Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo)

○K. Yamaguchi,¹ Y. Araki,¹ T. Kubota,¹ R. Seiki,¹ S. Ohkoshi,² H. Tokoro¹

Keywords: Titanium oxide: Phase transition: Synthesis method

Lambda-phase trititanium pentoxide (λ -Ti₃O₅) exhibits a reversible phase transition with beta-phase trititanium pentoxide (β -Ti₃O₅) upon various external stimuli such as light and heat, and is expected to be applied as a heat storage material that can release heat under applied pressure.^{1,2} In this study, we developed a synthesis method of λ -Ti₃O₅ nanocrystals by preparing a precursor using a block copolymer and studied the properties of pressure-induced phase transition of the samples.³

A mixed solution of Ti powder, H₂O₂, and NH₃ was prepared in a glass vessel, and stirred in an ice bath below 2 °C for 2 h. The obtained yellow solution was added to block copolymer and stirred in an ice bath below 2 °C for 4 h. Heated to 70 °C with stirring and then, we gained a yellow powder by centrifugation, and drying. The obtained yellow powder was sintered under hydrogen at a flow speed of 0.3 dm³ min⁻¹ and 1100 °C for 5 h to give Ti₃O₅ as a black powder.

The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern and Rietveld analysis indicated that the obtained sample is λ -Ti₃O₅ (monoclinic, space group C2/m; $a = 9.8369$ Å, $b = 3.7841$ Å, $c = 9.9690$ Å, $\beta = 91.2270$ °) (Fig. 1). A pressure-induced phase transition was confirmed with the threshold of pressure at 300 MPa, and the pressure-produced β -Ti₃O₅ returned to λ -Ti₃O₅ by heating up to 475 K with the accumulated heat energy of ca. 105 kJ L⁻¹.

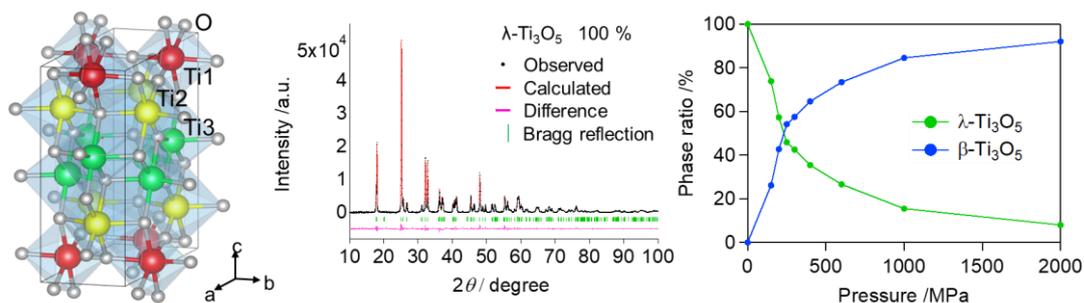


Fig. 1: Crystal structure (left), PXRD patterns with Rietveld analysis (middle) and pressure dependence of phase fractions of λ and β (right).

- 1) S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chem.*, 2, 539 (2010).
- 2) H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makimura, K. Prassides, S. Ohkoshi, *Nature Commun.*, 6, 7037 (2015).
- 3) Y. Araki, S. Ohkoshi, H. Tokoro, *Mater. Today Energy*, 18, 100525 (2020).

真空凍結乾燥法によるセシウムイオンの無機アモルファス材料への固定化

(神戸大学大学院工学研究科¹) ○濱田 直輝¹・梶並 昭彦¹・LIU HUIXIN¹
 Immobilization of Cesium Ion in Inorganic Amorphous Materials by Vacuum Freeze-dry Method (¹Graduate School of Engineering, Kobe University) ○Naoki Hamada,¹ Akihiko Kajinami,¹ HUIXIN LIU¹

The objective of this study was to synthesize iron phosphate glasses by vacuum freeze-drying method and to immobilize cesium ions on them. Generally, iron phosphate glasses are synthesized by melting and quenching. Vacuum freeze-drying method has not been used to synthesize iron phosphate glass. In this study, we have synthesized iron phosphate glasses containing cesium ions by vacuum freeze-drying method. XRD and XPS analyses were performed on this glass. As shown in Figure 1, the XRD results showed that the fabricated samples were amorphous. In addition, the XPS results in Figure 2 show that the iron phosphate glass fabricated by the FD method can contain more than 7 wt% of cesium ions.

Keywords : Vacuum Freeze-Drying Method; Iron Phosphate Glass; Immobilization; Cesium Ion; Leaching Rate

本研究では、真空凍結乾燥法により鉄リン酸塩ガラスの合成を行い、そこにセシウムイオンを固定化することを目的とした。一般的に、鉄リン酸塩ガラスは溶融急冷法によって合成されるが、真空凍結乾燥法により合成された鉄リン酸塩ガラスがどれだけセシウムイオンを固定化できるのかあまり研究がされていない。そこで我々は真空凍結乾燥法を用いてセシウムイオンが入った鉄リン酸塩ガラスを合成した。このガラスについてXRD、XPSの分析を行った。図1に示すようにXRDの結果からは作製した試料が非晶質であることが分かった。また、図2のXPSの結果からは、FD法で作製された鉄リン酸塩ガラスはセシウムイオンを7wt%以上含有できることが明らかとなった。

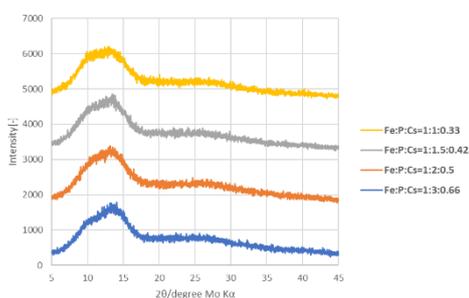


Fig.1 XRD pattern of cesium containing iron phosphate glass synthesized by vacuum freeze drying method. The 'Fe:P:Cs' shows preparation ratio of iron, phosphor and cesium.

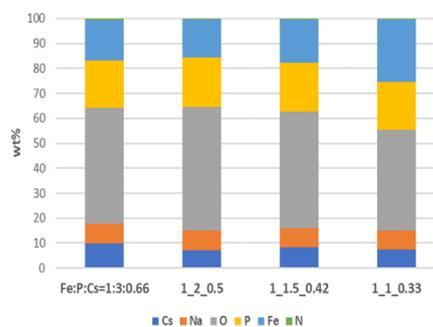


Fig.2 Composition of cesium containing iron phosphate glass synthesized by vacuum freeze drying method.

Study of the synthesis conditions for tetragonal zirconium dioxide

(¹Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo) ○ Yuki Konno,¹ Natsuki Asano,¹ Shin-ichi Ohkoshi,² Hiroko Tokoro¹

Keywords: Zirconium dioxide; Structural phase transition; Zirconia

Introduction Zirconium dioxide (ZrO_2) is an attractive material that used in solid oxide fuel cells due to its high ionic conductivity. It is known that ZrO_2 is monoclinic at room temperature but undergoes structural phase transition to tetragonal (1170 °C-2370 °C), and to cubic (2370 °C). Our research group reported that tetragonal ZrO_2 can be obtained at room temperature by sintering a precursor obtained by dropping an NH_3 aqueous solution into an aqueous ZrCl_4 solution and performing rapid cooling. In this study, we investigated the effect of changes concentration of ammonia aqueous solution during precursor synthesis on the appearing fraction of tetragonal ZrO_2 .

Synthesis A solution of H_2O , ZrCl_4 , and NH_3 (sample 1: 9.6 mL, sample 2: 19.2 mL, sample 3: 38.4 mL) was prepared in a flask and stirred at 50 °C for 20 hours and formed precipitate. The precipitate was obtained by centrifugation, washed with ethanol, and heated at 60 °C for 24 h on a hot plate. After treatment at 200 °C for 10 minutes, precursors were heat with a sweep rate of 4 °C/min up to 900 °C and sintered for 1 hour. After that, the samples were rapidly cooled with water. The powder X-ray diffraction (PXRD) measurements were performed to study the crystal structure of the samples.

Result and Discussion Rietveld analyses were performed for samples 1, 2 and 3. Sample 1 had 24.51% tetragonal ($a = b = 3.5963 \text{ \AA}$, $c = 5.1863 \text{ \AA}$) and 75.83% monoclinic ($a = 5.1451 \text{ \AA}$, $b = 5.2071 \text{ \AA}$, $c = 5.3141 \text{ \AA}$, $\beta = 99.197^\circ$) (Fig. 1a), sample 2 had 30.29% tetragonal ($a = b = 3.5963 \text{ \AA}$, $c = 5.1867 \text{ \AA}$) and 69.71% monoclinic ($a = 5.1451 \text{ \AA}$, $b = 5.2073 \text{ \AA}$, $c = 5.3152 \text{ \AA}$, $\beta = 99.211^\circ$) (Fig. 1b). Sample 3 had 31.93% tetragonal ($a = b = 3.5962 \text{ \AA}$, $c = 5.1869 \text{ \AA}$) and 68.07% monoclinic ($a = 5.1448 \text{ \AA}$, $b = 5.2075 \text{ \AA}$, $c = 5.3159 \text{ \AA}$, $\beta = 99.173^\circ$) (Fig. 1c). These results indicated that the higher concentration of NH_3 solution for precursor synthesis, the higher formation of tetragonal ZrO_2 . In addition, crystalline size of the tetragonal and monoclinic phases were estimated by Rietveld analysis, i.e., ca. 15.3 nm and 16.5 nm for sample 1, 14.7 nm and 16.45 nm for sample 2, and 13.3 nm and 12.9 nm for sample 3, tetragonal and monoclinic phases, respectively. Both crystallite sizes were decreased as the concentration of NH_3 solution increased. These results suggest that as the concentration of the NH_3 aqueous solution in the precursor synthesis increases, the crystallite sizes decrease, then formation of tetragonal phase increases.

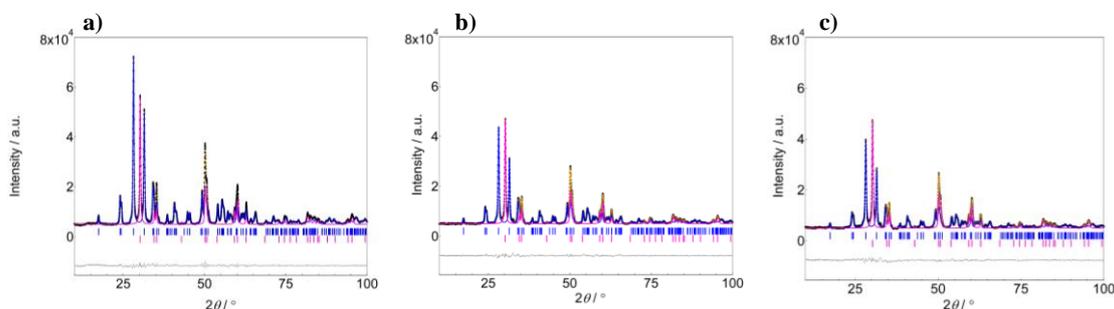


Fig. 1: XRD patterns and Rietveld analyses of (a) Sample 1, (b) Sample 2, and (c) Sample 3. Dots, blue, pink, orange, and gray lines are the observed plots, calculated monoclinic, tetragonal, total XRD pattern, and XRD difference between observed and calculated, respectively. Blue and pink bars represent the calculated positions of the Bragg reflections of monoclinic and tetragonal phases.

Stabilization of tetragonal phase of zirconium dioxide at room temperature

(¹ Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ² Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo)

○N. Asano¹, Y. Konno¹, S. Ohkoshi², H. Tokoro¹

Keywords: Zirconia; Zirconium dioxide; Structural phase transition

Introduction Zirconium dioxide ZrO_2 is colorless and transparent material. It has a monoclinic structure at room temperature, a tetragonal structure between 1170 °C and 2370 °C, and a cubic structure above 2370 °C. In the previous work, we synthesized a precursor using zirconium tetrachloride ($ZrCl_4$) as starting material and obtain a tetragonal structure at room temperature by sintering and rapid cooling. In this work, we study the sintering-temperature dependence of rate of the produced tetragonal structure.

Synthesis Solution of H_2O , $ZrCl_4$, and NH_3 was prepared in a flask and stirred at 50 °C for 20 h to form precipitate. The precipitate was obtained by centrifugation, washed with ethanol, and heated at 60 °C for 24 h on a hot plate. After treatment at 200 °C for 10 minutes, 0.4 g of precursor was heated with a sweep rate of 4 °C/min up to 870 °C (Sample **1**) and 900 °C (sample **2**), and 930 °C (sample **3**) for 5 min. Then, the samples were rapidly cooled.

Result and Discussion XRD patterns and Rietveld analyses of **1**, **2** and **3** are shown in Fig. **1a**, **1b** and **1c**, respectively. **1** had a tetragonal phase of 35.18 % (lattice constants $a = b = 3.5975$ Å, $c = 5.1904$ Å) and a monoclinic phase of 64.82 % ($a = 5.1414$ Å, $b = 5.2103$ Å, $c = 5.3261$ Å, $\beta = 99.214$ °). **2** had a tetragonal phase of 31.00 % (lattice constants $a = b = 3.5978$ Å, $c = 5.1910$ Å) and a monoclinic phase of 69.00 % ($a = 5.1415$ Å, $b = 5.2103$ Å, $c = 5.3263$ Å, $\beta = 99.212$ °). **3** had a tetragonal phase of a tetragonal phase of 30.17% (lattice constants $a = b = 3.5980$ Å, $c = 5.1911$ Å) and a monoclinic phase of 65.83 % ($a = 5.1420$ Å, $b = 5.2103$ Å, $c = 5.3166$ Å, $\beta = 99.209$ °). These results indicated that the lower the sintering temperature, the more tetragonal phase was produced.

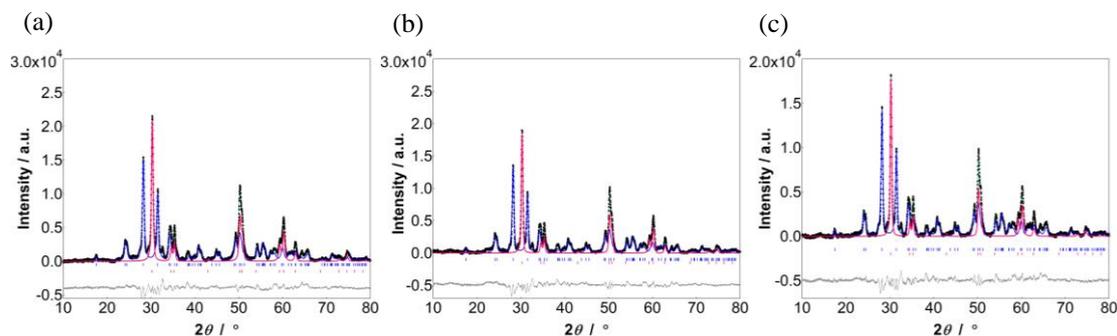


Fig. 1 The XRD patterns and Rietveld analysis for sample **1** (a), sample **2** (b) and sample **3** (c). Black dots, green lines, and gray lines are the observed, calculated, and the residual patterns, respectively. Blue bars, pink bars represent the calculated positions of the Bragg reflections of monoclinic and tetragonal phases, respectively.

Synthesis method for gallium-substituted tetratitanium heptoxide ($\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$) and evaluation of its magnetic properties

¹Department of Material Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²Department of Chemistry, School of Sciences, University of Tokyo) ○T. Kubota,¹ R. Seiki,¹ A. Fujisawa,¹ Akhmad Fadel Fadilla,¹ S. Ohkoshi,² H. Tokoro¹

Keywords: Titanium Oxide, Synthetic Method, Metal-Semiconductor Phase Transition

[Introduction] Tetratitanium heptoxide, Ti_4O_7 , exhibits metal-semiconductor phase transition. The metal-substituted tetratitanium heptoxide is expected to control the electrical conductivity and the phase transition behavior. In this study, we developed a synthesis method to obtain gallium-substituted titanium heptoxide, $\text{Ti}_{4-x}\text{Ga}_x\text{O}_7$, and study the effect of gallium-substitution on the crystal structure.

[Method] A mixture solution of H_2O , TiCl_4 and NH_3 was prepared in a flask, and stirred at 50°C for 20 h. These precipitates were separated via centrifugation, washed with ethanol, and dried at 60°C for 24 h. The precipitates were calcinated under the hydrogen flow, forming a black powder sample. Five samples were synthesized with different Ga composition: **Ga0** (sintering temperature = 1000°C , $[\text{Ga}]/[\text{Ga}+\text{Ti}] = 0\%$), **Ga1** (900°C , 19%), **Ga2** (900°C , 21%), **Ga3** (900°C , 23%), **Ga4** (900°C , 26%).

[Result] Elemental analyses by X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy suggested the samples formulas were $\text{Ti}_{4.00}\text{O}_7$ (**Ga0**), $\text{Ti}_{3.93}\text{Ga}_{0.07}\text{O}_7$ (**Ga1**), $\text{Ti}_{3.91}\text{Ga}_{0.09}\text{O}_7$ (**Ga2**), $\text{Ti}_{3.87}\text{Ga}_{0.13}\text{O}_7$ (**Ga3**), $\text{Ti}_{3.75}\text{Ga}_{0.25}\text{O}_7$ (**Ga4**). X-ray diffraction (XRD) patterns and Rietveld analyses indicated that the crystal structure of **Ga0** was triclinic (space group $P1$; $a = 5.5982 \text{ \AA}$, $b = 7.1238 \text{ \AA}$, $c = 12.4604 \text{ \AA}$, $\alpha = 95.056^\circ$, $\beta = 95.145^\circ$, $\gamma = 108.783^\circ$), and those of **Ga1-Ga4** was also triclinic. However, the lattice constants changed with increasing Ga substitution. For example, for **Ga4**, the a -axis decreased to 5.5940 \AA , the b -axis increased to 7.1265 \AA , and the c -axis decreased to 12.4530 \AA . The α and γ angles increased to 95.101° and 108.816° , respectively, while the β angle decreased to 95.123° . These changes were suggested to be a change in the crystal structure caused by the Ga substitution.

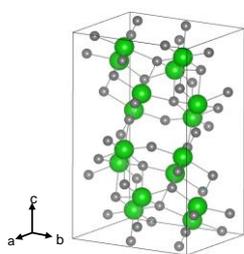


Fig. 1 Crystal structure of Ti_4O_7 .

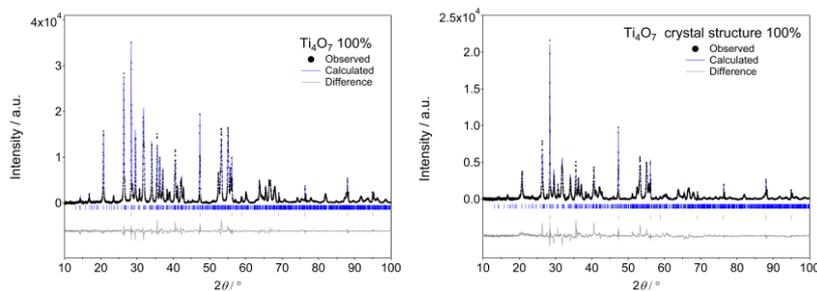


Fig. 2 XRD pattern and Rietveld analysis of **Ga0** (left) and **Ga4** (right).

フロー型液相原子層堆積法による α -Fe₂O₃ 薄膜の作製

(日大生産工) ○高柳 充希・大坂 直樹・森 健太郎・山根 庸平

Flow-type LP-ALD process for the preparation of α -Fe₂O₃ thin films (College of Industrial Technology, Nihon University) ○Mitsuki Takayanagi, Naoki Osaka, Kentarou Mori, Yohei Yamane

LP-ALD (Liquid-Phase Atomic Layer Deposition) is a solution process that inherits the advantages of gas-phase ALD, but does not require high temperatures or high vacuum, and thus enables low-cost film deposition. The purpose of this study is to automate LP-ALD for α -Fe₂O₃ film deposition using the similar process as gas-phase ALD. The prepared films are yellowish brown, highly transparent, and strongly adhere to the substrate, while the XRD pattern suggests that the films are amorphous. Currently, we are exploring deposition conditions for the direct formation of crystalline α -Fe₂O₃.

Keywords : Thin film, Metal oxide, Deposition system

原子層堆積法(Atomic Layer Deposition: ALD)は複数の前駆体ガスを基板表面に交互に流すことにより、原子層ごとに膜形成する手法であり、近年、デバイスの微細化が進む中で需要が高まっている。しかし、その多くが真空条件を必要とすることから、プロセスのスケールアップが妨げられている。昨今注目が集まっている液相原子層堆積法(Liquid-phase ALD: LP-ALD)は、気相 ALD の主な利点を受け継ぎながらも、溶液プロセスであるため、高温、高真空環境が不要であり、簡便な装置での低コストの製膜が可能となる¹⁾。

本研究では α -Fe₂O₃を対象物質とし、LP-ALDの手順を自動化させてフロー型製膜装置に適用することで、気相 ALD と同等のプロセスで製膜を行うことを目的とした。作製した膜の外観、および XRD パターンを Fig.1 に示す。膜は黄褐色で透明度が高く、基板との高い密着性を示した。一方、XRD パターンはブロードなピークのみが現れ、 α -Fe₂O₃ に対応するピークは確認できなかったことから、作製された膜が非晶質であることが示唆された。現在、結晶質 α -Fe₂O₃の直接形成を目指し、さらなる製膜条件の探索を進めている。

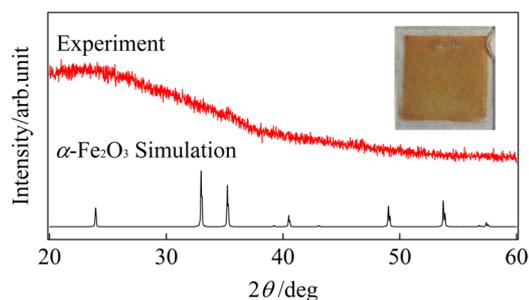


Fig.1 薄膜の外観および XRD パターン

1) Graniel, O., Puigmartí-Luis, J., & Muñoz-Rojas, D. *Dalton Trans.*, **2021**, 50 (19), 6373-6381.

シクロケイ酸塩化合物における元素置換による構造制御の試み

(高知大理工¹) ○島内 理恵¹・大澤 勇斗¹・池田 拓朗¹

Examination of crystal structure control by elements substitution in cyclosilicate compounds.
(¹Faculty of Science and Engineering, Kochi University) ○Rie Shimanouchi¹, Hayato Osawa¹,
Takuro Ikeda¹

A zirconium cyclosilicate-based compound has a zirconium-oxygen-silicon 7-membered ring channel characteristic in its structure. In sodium salts, K^+ is known to be incorporated therein and is used as a treatment for hyperkalemia. This study focused on potassium salts and attempted to shorten the synthesis time by hydrothermal synthesis.

First, precursors were synthesized from aqueous solutions of three starting substances: colloidal silica, $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ and KOH. The precursor was placed in an autoclave and hydrothermal synthesis was carried out at 250 °C for 6 hours, and potassium zirconium cyclosilicate was obtained by suction filtration, drying and firing at 800 °C. In addition, $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ among the starting substances were replaced with titanium tetraisopropoxide in a fixed ratio, and synthesis was carried out according to the same procedure to obtain potassium zirconium titanium cyclosilicate. From the result of XRD measurement, a possibility that the size of the crystal lattice can be controlled by substituted solid solution of Zr and Ti is found.

Keywords : Hydro thermal synthesis; Zirconium cyclosilicates; Solid solution; Ionic exchange

シクロケイ酸ジルコニウム系化合物は構造中に特有のジルコニウム-酸素-ケイ素 7員環のチャンネルを持つ。ナトリウム塩においてはここに K^+ を取り込むことが知られており、高カリウム血症の治療薬として用いられている。本研究ではカリウム塩に着目し、水熱合成による合成時間の短縮を試みた。また Zr^{4+} を Ti^{4+} で置換した固溶体の合成を試み、結晶構造の詳細について調べ、他イオンの交換可能性を考察した。

まずコロイダルシリカ、 $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ 、KOH の三種の出発物質の水溶液から前駆体を合成し、オートクレーブに入れ 250°C で 6 時間水熱合成を行い、吸引ろ過および乾燥、800°C 焼成によりシクロケイ酸ジルコニウムカリウムを得た。また出発物質のうち $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ を所定の割合でチタン (IV)

テトライソプロポキシドに置き換えた。Zr : Ti = 10 : 0 ~ 0 : 10 の混合比において同様の手順で合成を行った。得られた試料について XRD 測定、SEM 観察等で評価を行った。

シクロケイ酸ジルコニウムチタンカリウム固溶体の結晶相が Zr と Ti の混合割合により変化する様子を調べた。Zr : Ti = 10 : 0 ~ 4 : 6 までは同一のパターンであった。図 1 に Zr : Ti = 4 : 6 ~ 0 : 10 の試料の XRD 測定結果を示す。これより Zr と Ti の置換固溶により結晶格子の大きさを制御できる可能性を見出した。

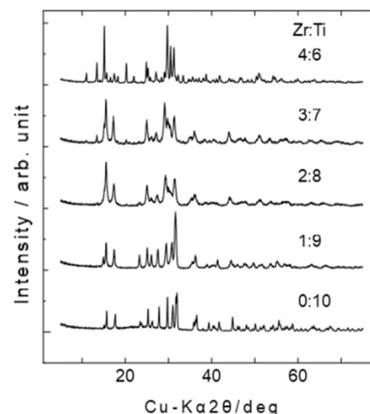


図1 シクロケイ酸ジルコニウムチタンカリウム固溶体の XRD パターン

希土類イオンによるハロゲン化鉛ペロブスカイト単結晶の発光制御

(帝京科学大院理工¹・早稲田大先進理工²) ○能登 瑞樹¹・山田 知英²・石井 あゆみ²
 Luminescence property of lead halide perovskite single crystals controlled by lanthanide ions
 (¹Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science, ²School of
 Advanced Science and Engineering, Waseda University)
 ○Mizuki Noto,¹ Tomohide Yamada,² Ayumi Ishii²

Lead halide perovskites are known to exhibit strong luminescence in the visible region. In this study, we prepared perovskite crystalline thin films doped with Yb ions and succeeded in observation of high-brightness near-infrared luminescence through the quantum-cutting energy transfer. To control the energy-transfer based luminescence in perovskites, we have tried to fabricate the single crystal. In this presentation, we discuss the structure and luminescence properties of perovskite single crystals doped with lanthanide ions.

Keywords : Lead halide perovskite; Single crystal; Lanthanide ion; Luminescence; Energy transfer

近赤外領域に発光を示す材料は、セキュリティや情報通信分野、生体イメージングなどでの応用が期待されている。本研究では、高効率な近赤外発光を促すため、量子切断(quantum-cutting)による一光子吸収二光子発光過程を利用した新しい近赤外発光材料の開発を進めている。これまでに、ペロブスカイト(CsPbCl_3)構造の一部を近赤外領域に発光準位を持つ希土類イオン(Yb^{3+} , Er^{3+})で置換した薄膜を作製し、ペロブスカイトから希土類イオンへの量子切断型のエネルギー移動を促すことで、100%を超える量子効率の近赤外発光の発現に成功した^{1,2)}。一方で、薄膜やナノ粒子内で生じるペロブスカイト-希土類間でのエネルギー移動は、欠陥構造や置換位置が不明瞭であることから、そのメカニズムについては未解明な点が多い。そこで本研究では、量子切断型エネルギー移動を構造的視点から明らかにすることを目的とし、単結晶化による精密な構造決定を試みた。ここでは、希土類イオンを添加したペロブスカイト単結晶構造と発光特性との相関について議論する。

Yb^{3+} を含むペロブスカイト(CsPbCl_3)単結晶は溶媒蒸発法により作製した($\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$)。蛍光 X 線分析の結果から、結晶内に Yb^{3+} が導入されたことが確認された。 $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 単結晶の XRD 測定の結果を Fig. 1 に示す。立方晶のペロブスカイト構造に由来する回折ピークが観測されたことから、 Yb^{3+} が結晶格子の Pb^{2+} 位置に置換されたと考えられる。 $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ 単結晶は、 CsPbCl_3 のバンド間遷移に対応する 400 nm での光励起により、 Yb^{3+} の ${}^2\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ 遷移に帰属される近赤外発光を 984 nm に示す。984 nm でモニターした励起スペクトルは CsPbCl_3 の吸収スペクトルと一致したことから、 Yb^{3+} の近赤外発光は、結晶格子内において形成した CsPbCl_3 の励起子準位から Pb^{2+} 位置に存在する Yb^{3+} へのエネルギー移動により生じたものと考えられる。

- 1) A. Ishii, T. Miyasaka, *Adv. Science* **2020**, *7*, 1903142.
- 2) A. Ishii, T. Miyasaka, *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 194704.

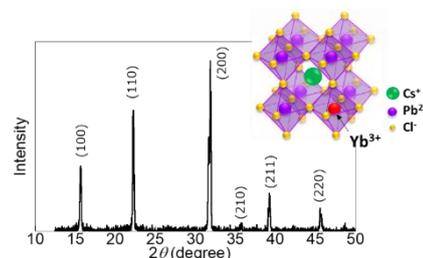


Fig. 1 XRD pattern and crystal structural model of $\text{CsPbCl}_3:\text{Yb}^{3+}$ single crystal.

ハイブリッド型希土類アップコンバージョン粒子の合成と発光波長制御

(帝京科学大院理工¹・早稲田大先進理工²)

○溝口 隆介¹・Truptimayee Behera²・小松崎 涼太²・石井 あゆみ²

Development of Lanthanide Based Up-conversion Materials with Multicolor Luminescence (¹Graduate School of Science and Engineering, Teikyo University of Science, ²School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)

○Ryusuke Mizoguchi,¹ Truptimayee Behera,² Ryota Komatsuzaki,² Ayumi Ishii²

In this study, we have developed lanthanide-based hybrid materials with up-conversion (UC) luminescence properties, and succeeded in improving the green UC emission efficiency of Er(III)-based materials to >5% by controlling the crystal and interface structure of the particles. In this report, control of the UC emission color by construction of hybrid structure with Mn(II) or Tm(III) has been reported.

Keywords : Up-conversion; Lanthanide ion; Hybrid; Energy Transfer

希土類イオンによるアップコンバージョン (UC) 発光は、発光効率が著しく低く (1%程度)、励起光源に強いレーザー光が必要であるなど、応用には多くの課題がある。これに対し、石井らは、有機色素の高い吸収能を利用した色素増感型コアシェルナノ粒子を開発し、微弱な近赤外照射による UC 発光 (緑や青) の発現に成功している^{1,2)}。本研究では、更なる発光機能の向上を目指し、結晶構造・サイズの最適化による UC 発光の高効率化およびエネルギー緩和過程の最適化による発光波長の制御を進めている。ここでは、Er 系 UC 粒子の発光強度および発光波長に対する結晶構造や金属イオンドーピングの効果について議論する。

希土類酸化物および酢酸マンガンを(II)を用い、三種の Er 系粒子 (NaYF₄:Yb,Er, NaYb_{1-x}Er_xF₄:Mn²⁺および NaErF₄:Yb, Tm@NaYF₄) を合成した。NaYF₄:Yb,Er は、980nm 励起により ²H_{9/2}→⁴I_{15/2}, ²H_{11/2}→⁴I_{15/2}, ⁴S_{3/2}→⁴I_{15/2} および ⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 遷移に帰属される UC 発光を 410, 530, 540 および 654 nm に示す (Fig. 1)。NaYF₄:Yb,Er の緑色発光に対し、NaYb_{1-x}Er_xF₄:Mn²⁺ および NaErF₄:Yb, Tm@NaYF₄ では、⁴F_{9/2}→⁴I_{15/2} 遷移に由来する赤色発光が強く観測された。Mn²⁺の ⁴T₁ 準位は Er³⁺の ²H_{11/2} および ⁴S_{3/2} 準位と隣接していることから、NaYb_{1-x}Er_xF₄:Mn²⁺において緑色発光が消光したと示唆される。NaErF₄:Yb, Tm@NaYF₄における赤色 UC 発光の発現は、Er³⁺-Tm³⁺間での交差緩和により ⁴F_{9/2} 準位が優先的に形成された結果である。

- 1) A. Ishii, et. al, *Adv. Photon. Res.* **2023**, 4, 2200222.
- 2) A. Ishii, *Electrochemistry* **2021**, 89, 544–551.

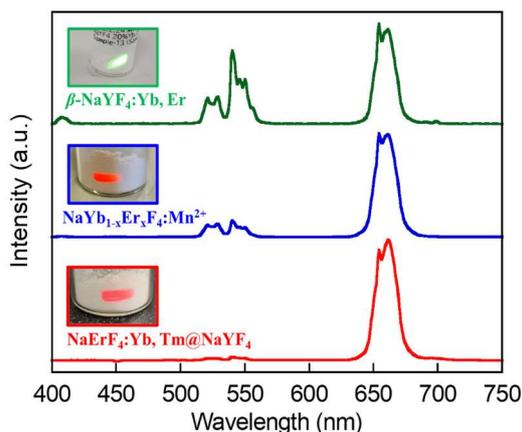


Fig.1 UC luminescence spectra of Er-based UC particles ($\lambda_{\text{ex}} = 980$ nm). Insets show UC emissions under NIR light irradiation (980 nm, 100 mW).

銅(I)カルベン多核錯体の合成と発光

(成蹊大院¹⁾ ○中村 寛太¹・坪村 太郎¹

Luminescent copper(I) carbene complexes (¹ *Seikei University*)

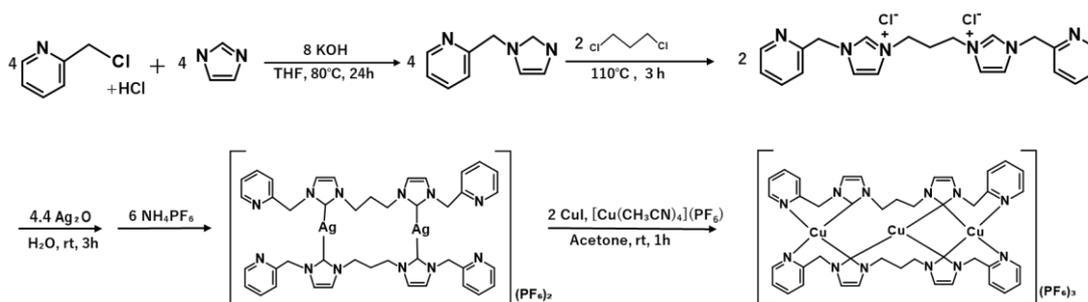
○Kanta Nakamura,¹ Taro Tsubomura,¹

Imidazole, which has an N-heterocyclic structure, is often used as a carbene ligand precursor because it is easy to handle and synthesize, and because it forms complexes that exhibit luminescence, and these complexes exhibit various luminescent properties and chromic behavior. We have studied Cu(I) complexes using a ligand in which two N-heterocyclic carbene units are connected by a propylene chain, and found that they emit light in solids and solutions. Furthermore, we have been studying how dinuclear complexes synthesized by changing substituents change their luminescent color upon mechanical stimulation¹⁾. When the terminal substituent was a pyridylmethyl group, a trinuclear complex in which three Cu atoms exist in a linear manner, which is rarely reported, was synthesized. In this study, we aimed to synthesize this copper complex and investigate in detail its luminescence, which is still unknown. We also investigated the copper complexes with a similar trinuclear complex structure.

Keywords : carbene complex; copper complex; luminescence

N-複素環構造を持つイミダゾールは、取り扱いやすさ、合成の簡便さ、そして発光を示す錯体を形成することからカルベン配位子の原料としてよく用いられ、その配位子を用いた錯体には様々な発光特性やクロミック挙動がみられ注目されている。

これまで2つのN-複素環カルベンユニットがプロピレン鎖で連結された配位子を用いたCu(I)錯体の研究を行い、固体及び溶液中で発光を示す事を見出した。さらに置換基を変えることで合成される二核錯体が機械的刺激などで発光色が変化するなどを研究してきた¹⁾。その際、末端の置換基をピリジルメチル基にした場合、Cuが3つ直線状に存在する報告例の少ない三核錯体が合成された。本研究ではこの銅錯体の合成を行い、まだ未解明である発光について詳細に調査することを目的とした。また、三核錯体の構造をもつ他の銅錯体の存在を探究した。



- 1) S. Ogawa, H. Katsuragi, T. Ikeda, K. Oshima, S. Satokawa, Y. Yamazaki, T. Tsubomura, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 8845.

電気化学的な還元法による MOF 内部での Ag ナノ粒子合成

(東理大院理¹⁾ ○加藤 準也¹・原口 知之¹

Ag nanoparticle synthesis inside MOF by electrochemical reduction method (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Junya Kato¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Metal Organic Frameworks (MOF) are crystalline materials with high porosity formed by self-assembly of metal ions and organic ligands. Recently, many studies have been carried out to construct composites of metal nanoparticles and MOFs for catalysts. In this study, Ag nanoparticles were formed in the pores of HKUST-1 by electrochemical reduction. The retention of the structure was confirmed by single crystal X-ray structure analysis for HKUST-1 after the reduction. Elemental mapping of the HKUST-1 single-crystal cross section by SEM-EDS confirmed that silver was introduced into the pores, showing that silver was distributed throughout the cross section.

Keywords : Metal Organic Frameworks; metal nanoparticles

多孔性配位高分子(MOF)は、金属イオンと有機配位子が自己集合して形成された高い空孔率を持つ結晶性材料である。選択的なガス分離・貯蔵を可能とする MOF と高い触媒活性を持つ金属ナノ粒子を組み合わせた複合材料を作製する研究は近年数多く行われている。¹⁾ しかしながら、従来の化学的な還元法では MOF 細孔内で密にナノ粒子を形成することは困難であった。そこで本研究では HKUST-1 ($\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$) の細孔内で電気化学的な還元法によって Ag ナノ粒子を形成させた。

Figure に示すように、作製した Ag@HKUST-1 の SEM-EDS による結晶断面の元素マッピングによって、結晶断面全体に銀が分布していることから、細孔内に銀が導入されていることが確認された。また、XPS 測定によって細孔内に導入された銀イオンが還元されていることが確認された。さらに単結晶 X 線構造解析から、電気還元前後で HKUST-1 の骨格構造が保持されていたことが確認された。

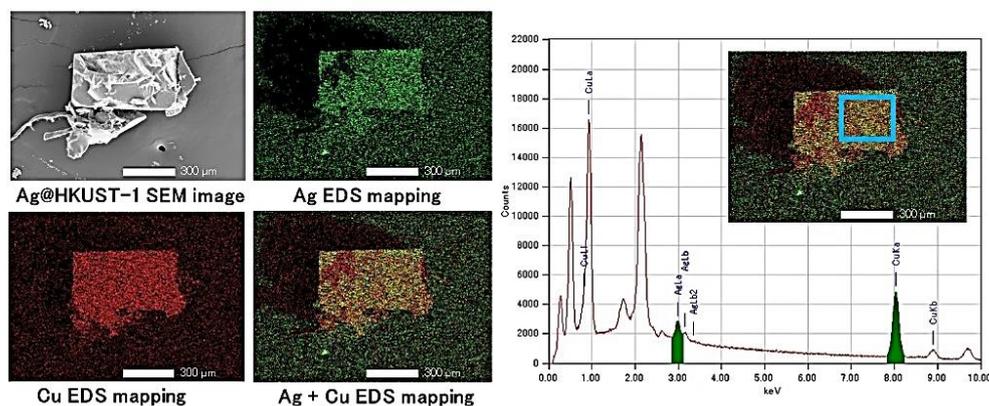


Figure. Ag@HKUST-1 の元素マッピング

1) Y. Liu, et al., *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4112

電気化学的な還元法による COF 内部での鉛ナノ粒子の合成

(東理大院理¹⁾) ○王 威樺¹・原口 知之¹

Pb nanoparticle synthesis within COF by electrochemical reduction method (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Weihua Wang,¹ Tomoyuki Haraguchi¹

Covalent Organic Frameworks (COFs) are crystalline porous structures formed through covalent bond between organic molecules, having functionalities like gas separation and catalysis. Metal nanoparticles within a COF form a composite material, garnering attention for catalytic applications. However, conventional chemical reduction methods used in previous studies pose a challenge in achieving a densely packed nanoparticle distribution within the COF pores. In this study, we introduced Pb²⁺ ions into COF-300 and synthesized Pb@COF-300 through an electrochemical reduction method.

Keywords : Covalent Organic Frameworks; Metal nanoparticles

共有結合性有機構造体 (COF) は、有機分子同士の共有結合によって形成される結晶性多孔体で、ガス分離や触媒作用などの機能を示す。COF 内部に金属ナノ粒子を包接した金属ナノ粒子/COF 複合材料が触媒などの観点から近年注目されている¹⁾。しかしながら、従来の化学還元法では COF 細孔内にナノ粒子を密に形成することは困難である²⁾。そこで、本研究では COF-300 の細孔に Pb²⁺を導入し、電気化学的な還元法で鉛ナノ粒子を形成し、Pb@COF-300 の合成を行った。

COF-300 単結晶が Pb(NO₃)₂ の DMF 溶液に対して安定であることを確認し、COF-300 の細孔内に Pb(NO₃)₂を導入し、電気化学的な還元法で鉛ナノ粒子を形成することで Pb@COF-300 を作製した。

また、Figure に示すように SEM-EDS の元素マッピングを行ったところ、電気還元後の結晶断面に鉛が分布していることが明らかとなり、細孔内に鉛が導入されていることが確認された。さらに、還元後の Pb@COF-300 の XPS 測定によって、鉛イオンが還元されていることが確認された。

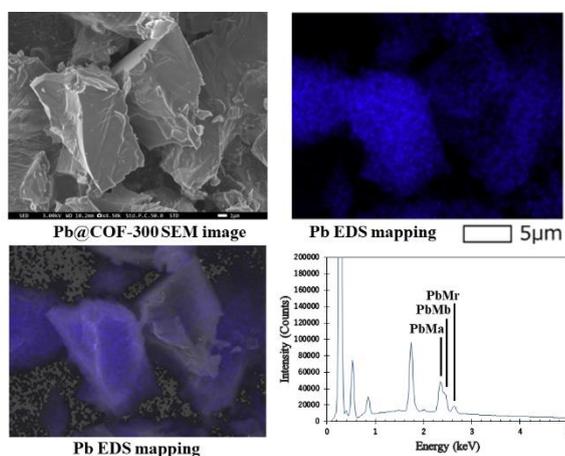


Figure. Pb@COF-300 の元素マッピング

1) Bing-Jian Yao, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2018**, 10, 20448–20457.

2) Kae Jye Si, et al., *Adv. Sci*. **2018**, 5, 1700179.

Cu(BDC-NH₂) MOF 配向膜のキャスト法による構築と評価

(東理大院理¹) ○西垣 拓海¹・張 啓原¹・原口 知之¹

A Synthesis and evaluation of Cu(BDC-NH₂) MOF oriented film by casting method (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Takumi Nishigaki¹, Qiyuan ZHANG¹, Tomoyuki Haraguchi¹

In this study, MOF alignment films were easily prepared using the casting method. we synthesized Cu(BDC-NH₂) MOF nanosheets by combining 2-aminoterephthalic acid (BDC-NH₂), an amino-substituted derivative of BDC, with Cu²⁺ ions. The result of powder X-ray diffraction measurement and IR measurement proved that the target nanosheet was synthesized. Furthermore, oriented MOF thin films with a two-dimensional structure were easily constructed by using a casting method in which the resulting colloidal solution of nanosheets was spontaneously dropped and dried on a substrate. The high orientation and crystallinity of the obtained thin films were demonstrated by the results of the thin film X-ray diffraction measurement.

Keywords : Metal Organic Frameworks; thin film

多孔性配位高分子(MOF)は金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成される設計性の高い多孔性材料である。近年、MOF 配向膜を構築することでデバイスに応用する研究がなされているが、従来の MOF 配向膜の作製は、Layer-by-Layer 法¹⁾などの複雑な手法にほぼ限られてきた。一方、当研究室では MOF ナノシート、Cu(BDC)のコロイド溶液を基板上に滴下・乾燥させるだけの簡便なキャスト法によって二次元 MOF 配向膜を構築できることを既に報告している²⁾。本研究では、プロトン伝導性などの物性面での展開が期待できるテレフタル酸のアミノ基置換体、2-aminoterephthalic acid (BDC-NH₂)を用いて Cu(BDC-NH₂)の MOF ナノシートを作製した。さらに、このナノシートを用いて二次元 MOF 配向膜をキャスト法で構築し、得られた膜について構造評価を行った。

合成したバルクについて赤外分光分析(IR)、元素分析から同定を行った。さらに図に示すように粉末 X 線回折(XRD)測定から、得られた回折パターンがシミュレーションとよく一致していることから、目的の Cu(BDC-NH₂)が合成されたことを確認した。また薄膜 XRD 測定から、out-of-plane 方向(基板垂直方向)および in-plane 方向(基板水平方向)においてそれぞれ独立な回折パターンが観測され、得られた薄膜は高い配向性と結晶性をもつことが示唆された。

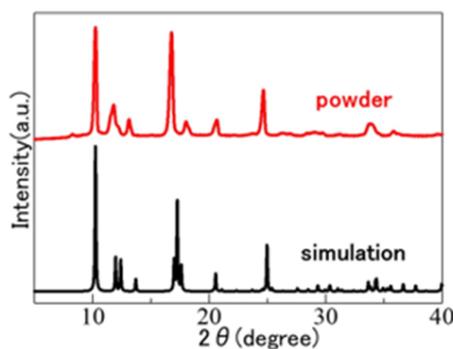


図 Cu(BDC-NH₂)のXRDパターン

1)T. Haraguchi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 16128 16135

2)Y.Fujii, et al., The 103rd CSJ Annual Meeting, **2023**

カチオン性フレームワークからなる MOF 配向膜のキャスト法による構築 (東理大院理) ○佐藤 泰聖¹・張 啓原¹・原口 知之¹

Fabrication of oriented crystalline thin film of cationic MOF by casting method

(¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Taisei Sato¹, Qiyan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Metal-Organic Frameworks (MOFs), which are formed by self-assembly of metal ions and organic ligands, have various applications such as gas storage and separation, and so on. Recently, highly oriented crystalline MOF thin films have been intensively desired, which are expected to be applied as functional devices such as gas sensors, membranes, and so on. We have already succeeded in fabricating oriented crystalline MOF thin films by-casting method using a colloidal solution of charge-neutral MOF nanosheets. In this study, we fabricated 2D ELM-12 - [Cu(bpy)₂(OTf)₂] thin film on a substrate using the casting method.

First, we synthesized ELM-12 MOF nanosheets through the solution diffusion method. Next, we fabricated 2D ELM-12 thin film on a substrate using the casting method. The pillar ligand SiF₆²⁻ was then introduced to form 3D MOF thin film of [Cu(bpy)₂SiF₆]. High crystallinity and orientation of the films were confirmed by X-ray diffraction measurements in both parallel (in-plane) and vertical (out-of-plane) directions to the substrate.

Keywords : Metal-Organic Frameworks, Thin film.

金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成される多孔性配位高分子(MOF)はガスの貯蔵・分離、触媒などの様々な機能を示す。近年、高い配向性と結晶性を有する MOF 薄膜はセンサーや分離膜としての応用が期待されている。我々は電荷中性の MOF ナノシートのコロイド溶液を用いて乾燥・塗布するだけの簡便なキャスト法による MOF 配向膜の構築に既に成功している。¹⁾ 本研究ではアニオン性無機配位子を含むカチオン性フレームワークを有する MOF である ELM-12、[Cu(bpy)₂(OTf)₂] (OTf = Trifluoromethanesulfonate) を用いて、キャスト法による MOF 配向膜の構築と評価を行った。

既報²⁾に従い MOF ナノシート、ELM-12 を合成した。次に ELM-12 のコロイド溶液を用いてキャスト法により、薄膜を作製した。さらに、この薄膜に対してアニオン性無機ピラー配位子として SiF₆²⁻を導入することにより三次元骨格を有する MOF、[Cu(bpy)₂SiF₆]の配向膜も作製した。図 1 に示すように ELM-12 配向膜について X 線回折(XRD)測定を行ったところ、Out-of Plane 方向(基板垂直方向、図左)ではレイヤー間の周期構造由来の(*h*00)の回折ピークのみが、In-plane(基板水平方向、図右)ではレイヤー内の周期構造由来の(0*kl*)の回折ピークのみが観測され、膜が高い結晶性と配向性を有することが明らかとなった。吸着特性を含む詳細については当日報告する。

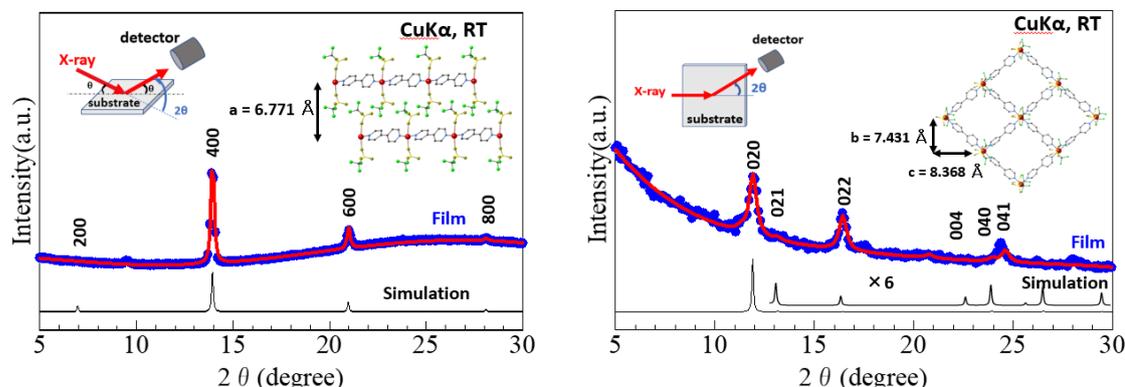


図 1 ELM-12 配向膜の XRD パターン(CuK α , RT) : Out-of-Plane(左)、In-Plane(右)

1) T. Haraguchi *et al.*, *70th JSCC*, 2020.

2) A. Kondo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10512-10522.

キャスト法による COF 配向膜の構築

(東京理科大学¹) ○高野 浩一¹、張 啓原¹、原口 知之¹

Construction of COF-oriented film by casting method (Graduate School of Science, Tokyo University of Science¹) ○Koichi Takano¹, Qiyuan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Covalent organic frameworks (COFs) are crystalline porous materials with potential applications in catalytic reactions and gas storage. In recent years, there have been numerous reports on the construction of COF-oriented films as part of efforts to develop functional surface devices. In this study, COF-1 was synthesized, dispersed in acetonitrile and toluene solution, and drop-cast onto a substrate. The resulting thin film, upon drying, exhibited high crystallinity and orientation, as indicated by X-ray study.

Keywords : Covalent Organic Framework; thin film

共有結合性有機構造体 (COF) は結晶性多孔体であり高い比表面積や熱安定性から触媒、ガス貯蔵などへの応用が期待される。近年、機能性表面デバイスの開発を目指す上で、COF 配向膜の構築に関する研究が多く報告されている。本研究では、COF-1 のコロイド溶液を基板に滴下・乾燥させる簡便なキャスト法で COF-1 薄膜を構築し、配向性などを評価した。既報¹⁾に従い 1,4-phenylene diboronic Acid を 1,4 ジオキサン：メシチレン溶媒として、ソルボサーマル法により COF-1 を合成した。アセトニトリル：トルエン溶液に分散させコロイド溶液にし、基板の上に塗布し乾燥させ薄膜を作製した。膜の構造と配向性を評価するため X 線回折測定を行ったところ、in-plane 方向 (基板水平方向、左図) ではレイヤー内周期構造由来の(*hk*0)に帰属される回折ピークのみが観測され、out-of-plane 方向 (基板垂直方向、右図) ではレイヤー間周期構造由来の(00*l*)に帰属される回折ピークのみがそれぞれで独立に観測され、膜は高い結晶性と配向性を有していることが明らかとなった。

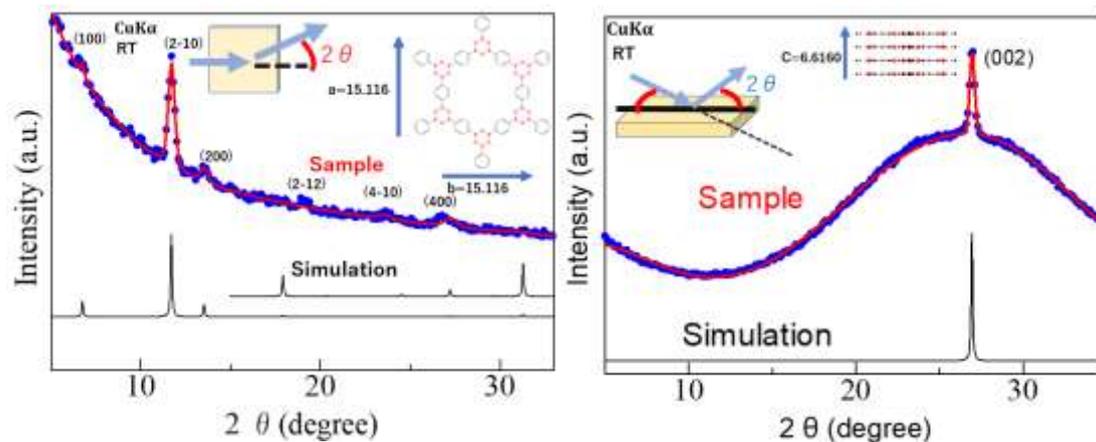


Fig. 1 COF-1 の XRD パターン(CuK α , RT): in-plane (左)、out-of-plane (右)

1) John W. Colson, et al., *Science*. **2011**, 332, 228–231.

三次元骨格を有する MOF 配向膜のキャスト法による構築と評価

(東理大院理¹) ○藤井 祐輔¹・チョウ ケイゲン¹・原口 知之¹

Construction and evaluation of MOF oriented films with three-dimensional framework by casting method.^(¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Yusuke Fujii¹, Qiyuan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are formed through the self-assembly of metal ions and organic ligands. Recently, MOF thin films have been expected to be applied as functional devices, though the methods of fabricating such films have been limited to complicated techniques. In this study, we successfully fabricated Cu(BDC) thin film and Cu₂(BDC)₂(DABCO) thin film using casting method. First, we synthesized MOF nanosheets, Cu(BDC), by the solution diffusion method. Next, we fabricated a 2D-MOF thin film of Cu(BDC) on a substrate using the casting method. After introducing DABCO as a pillar ligand, the 3D-MOF thin film of Cu₂(BDC)₂(DABCO) was constructed. X-ray diffraction measurements of the films show their high crystallinity and orientation.

Keywords : Metal Organic Frameworks; thin film

金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成される多孔性配位高分子は、ガスの貯蔵などへの応用が期待されている。近年、MOF を配向膜としてデバイス応用することが期待されているが、膜作製は複雑な方法に限られている。我々は MOF ナノシート、CuTCPP のコロイド溶液をガラス基板に滴下・乾燥させる簡便なキャスト法で MOF 配向膜の作製に成功している。本研究では MOF ナノシート、Cu(BDC)を用いたキャスト法による MOF 配向膜を作製した後に、ピラー配位子として DABCO を導入することにより三次元骨格を持つ MOF 配向膜を作製した。得られた膜の構造と配向性について検討するため薄膜 X 線回折測定を行った。Cu(BDC)薄膜(図 1)、Cu₂(BDC)₂(DABCO)薄膜ともに、out-of-plane 方向(基板垂直方向)ではレイヤー間の周期構造由来の回折ピークのみが観測された。また in-plane 方向(基板水平方向)ではレイヤー内の周期構造由来の回折ピークが観測された。それぞれの XRD パターンは独立に観測され、シミュレーションと一致したことからそれぞれの膜が高い配向性を有することが明らかとなった。

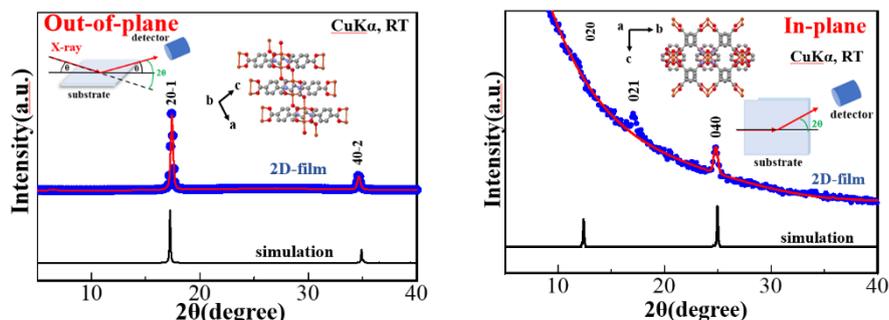


図. Cu(BDC) MOF 配向膜の XRD パターン out-of-plane (左)、in-plane (右)

1) T. Haraguchi, et al., 70th JSCC, 2020.

キャスト法による $Zn_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ MOF 配向膜の構築(東京理科大学¹) ○張 嘉浩¹、張 啓原¹、原口 知之¹Fabrication and Evaluation of Oriented Crystalline $Zn_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ MOF Thin Film by Casting Method (Graduate School of Science, Tokyo University of Science¹) ○Jiahao Zhang¹, Qiyuan Zhang¹, Tomoyuki Haraguchi¹

Recently, there has been significant research focused on the fabrication of crystalline-oriented Metal-organic framework (MOF) thin films, with potential applications as functional surface materials. In this study, we fabricated a 2D-oriented crystalline MOF: $Zn_3(\text{TCPP})$ thin film by casting method. Then 3D-oriented crystalline MOF thin film was formed by introducing DABCO. The high crystallinity and controllable orientation of the obtained films were confirmed by thin film X-ray diffraction measurement.

Keywords : Metal-Organic Framework, Thin Film, Surface

多孔性配位高分子 (MOF) は、金属イオンと有機配位子の自己集合から形成され、ガス貯蔵材料や触媒などの機能を示す。MOF を配向膜にすることにより、ガス分離膜、触媒、プロトン伝導膜としての応用が期待されているが、これまでの MOF 配向膜の作製は、Layer-by-Layer 法などの煩雑な手法にほぼ限られていた。本研究では、MOF ナノシート、 $Zn_3(\text{TCPP})$ (TCPP = Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) のコロイド溶液を使用しキャスト法で二次元層状 MOF 配向膜を構築した¹⁾。更に、1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) を得られた薄膜に導入し、三次元 MOF、 $Zn_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ の配向膜を構築した。

得られた薄膜の構造と配向性について検討するために薄膜 X 線回折 (XRD) 測定を行った。Fig.1 に示すように膜の in-plane 方向ではレイヤー内の周期構造由来の (hk0) に帰属される回折ピークのみが、out-of-plane 方向ではレイヤー間の周期構造由来の (00l) に帰属される回折ピークのみが観測され、膜が高い結晶性と配向性を有することが明らかとなった。

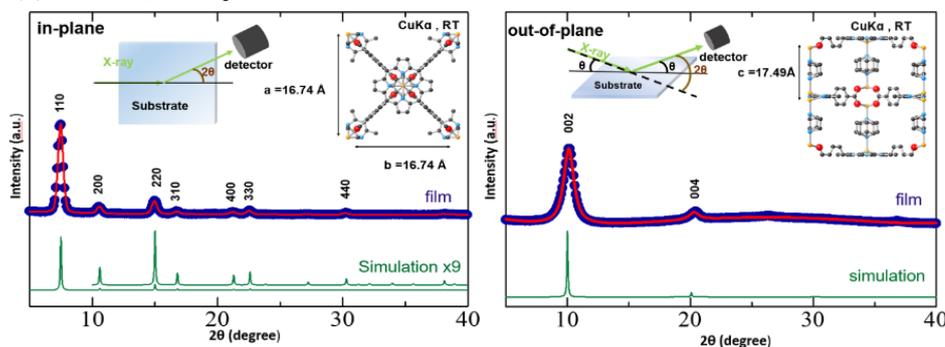


Fig. 1 $Zn_3(\text{TCPP})(\text{DABCO})$ の XRD パターン (CuK α , RT): in-plane (左)、out-of-plane (右)

1) T. Haraguchi, et al., *The 72nd Conference of JSCC*. 2020, 3A-06.

Double-Four-Ring 型分子プリカーサーを用いたアルミノシリケート構築

(中大理工¹・中大院理工²) ○大西 祐里香¹・今泉 暁²・本田 暁紀¹・張 浩徹¹
 Construction of Aluminosilicate Frameworks from Double-Four-Ring-Type Molecular Precursor (¹*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*) ○Yurika Ohnishi¹, Akira Imaizumi,² Akinori Honda,¹ Ho-Chol Chang¹

Zeolites, which possess great industrial importance, have been synthesized using discrete Al and Si sources under hydrothermal conditions. Although a variety of zeolites have been achieved by the conventional methods, further development of the method for rational zeolite construction based on the composition and structure of starting materials is an urgent issue. Therefore, we applied a single-source molecule precursor $[\text{NMe}_4]_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ([MP]) with double-four-ring (D4R)-type core structure, which is a common unit in certain zeolite frameworks, as a precursor. Interestingly, LTA-type zeolite, which can be constructed by linking only the D4R units, was formed under a wider range of Na^+ ion content and temperature than when using discrete Al and Si sources. These results indicate an important effect of the structure of starting materials during the aluminosilicate framework construction.

Keywords : Aluminosilicate; Molecular precursor; Hydrothermal synthesis; LTA-type zeolite

従来の水熱反応を利用したゼオライト合成は、別々の Al および Si 源を用いる点から、組成や構造の制御が困難であった。一方で、出発物質として予めゼオライトの部分構造および組成を有する分子プリカーサーを用いることで、その構造を保持したゼオライトの選択的形が期待される。本研究では、double-four-ring (D4R)型骨格を有する $[\text{NMe}_4]_4[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ^[1] ([MP], Fig. 1a) をプリカーサーとして使い、D4R 骨格のみから構築可能なゼオライトの合成を検証した。

[MP]へ x 当量 ($x = 1, 4,$ 及び 8) の NaOH あるいは NaCl を添加して得たゲルを y °C ($y = 100, 150,$ 及び 200) で水熱反応させると (P-xNaOH-y , P-xNaCl-y)、1 あるいは 4 当量において [MP] と近い Si/Al 比 (0.9–1.2) を有する D4R 型骨格のみから構築される LTA 型ゼオライトが生成した (Fig. 1a-c)。別々の Al および Si 源を用いた従来の方法に比べ ($\text{P}_{\text{conv-xNaOH-y}}$, $\text{P}_{\text{conv-xNaCl-y}}$)、[MP] を用いた方が広範囲の Na^+ 濃度および温度で LTA 型ゼオライトが得られた (Fig. 1b-e)。これらの結果は出発物質の構造が LTA 型ゼオライト形成に影響することを示す興味深い結果である。

Reference: [1] Smolin, Y. I.; Shepelev, Y. F.; Ershov, A. S.; Hoebbel, D. *Sov. Phys. Dokl.* **1987**, *32*, 943–945.

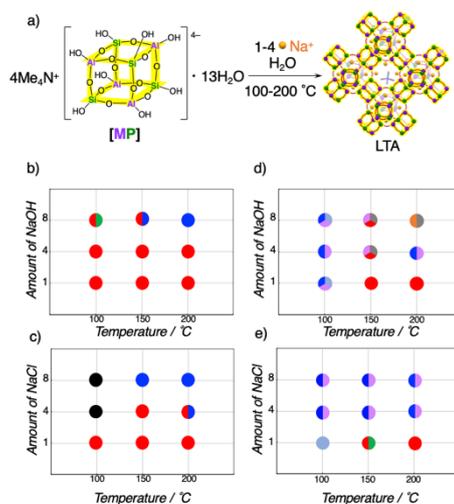


Fig. 1 a) [MP]からの LTA 型ゼオライト合成スキーム, b) P-xNaOH-y , c) P-xNaCl-y , d) $\text{P}_{\text{conv-xNaOH-y}}$, 及び e) $\text{P}_{\text{conv-xNaCl-y}}$ の生成物プロット図 ($x = 1, 4, 8,$ 及び $y = 100, 150, 200$ °C). ● = Amorphous, ● = LTA, ● = FAU, ● = SOD, ● = GIS, ● = CAN, ● = JBW, ● = 不明相.

酸化スズクラスターを基盤材料とする分子サイズエレクトライドの創成

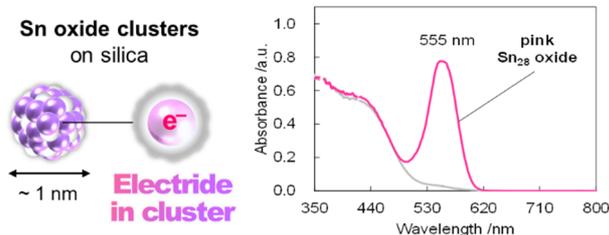
(東大生研¹・JST-さきがけ²・東工大化生研³・JST-ERATO⁴) ○塚本 孝政^{1,2}・大竹 真由美¹・吉田 希生³・森合 達也³・山元 公寿^{3,4}

Creation of Molecular-sized Electride Compounds by Using Tin Oxide Cluster as a Base Material (¹IIS, The Univ. of Tokyo, ²JST-PRESTO, ³Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech, ⁴JST-ERATO) ○Takamasa Tsukamoto^{1,2}, Mayumi Otake¹, Nozomi Yoshida³, Tatsuya Moriai³, Kimihisa Yamamoto^{3,4}

In this study, we investigated the creation of molecular-sized electrides with unpaired electrons by using 1 nm clusters as a base material. In particular, by focusing on tin oxide clusters, it was discovered that they exhibited significant coloration originating with unpaired electrons when through a specific synthesis scheme. ESR measurements and observations of temperature-dependent UV-vis absorption changes revealed that the clusters have a cage-like substructure containing unpaired electrons.

Keywords : Atomic clusters; Tin oxides; Electrides

対アニオンとして電子そのものを持つエレクトライド（電子化物）は、結晶中の格子欠陥やナノ包摂空間等のバルク固体中での単離が報告される一方で、相対的に反応性の高い分子サイズのエレクトライドはこれまで合成が困難とされてきた。本研究では、新たに分子サイズ(1 nm)のクラスター^[1]を基盤材料とし、内部に不対電子を有する分子サイズエレクトライドの合成を試みた。高分子カプセルを用いる独自のクラスター合成法^[2-4]を応用し、様々な条件でのクラスター合成を検討した結果、特定の合成スキームを経ることで、ピンク色の特徴的な発色を示す酸化スズクラスターを得ることに成功した（図）。この可視光吸収帯は、周辺温度に依存した可逆的な強度・波長変化を起こす、バルク結晶等の欠陥構造に存在する不対電子と同様の性質を示したことから、当該クラスターが内部に電子の閉じ込めを可能とするケージ様構造を有していることが示唆され、実際に、ESRによる磁性測定により不対電子を持つことを明らかにした。加えて、当該クラスターは、周辺の雰囲気（Air、N₂、CH₂Cl₂蒸気、CH₃OH蒸気等）によって大きな色調変化（赤～紫～水色）を伴う、顕著なクロミズムを示すことを見出した。この現象は、孤立電子と周辺環境との距離が非常に近い、分子性エレクトライド特有の性質であると考えられた。



- 1) T. Tsukamoto, et al., *Nature Rev. Chem.* **2021**, 5, 338.
- 2) T. Tsukamoto, et al., *Nature Commun.* **2018**, 9, 3873.
- 3) T. Tsukamoto, et al., *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54, 4486.
- 4) T. Tsukamoto, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 60, e202114353.

層状ポリシランの還元性を利用した白金イオンの選択的還元回収

(豊田中研) ○大橋 雅卓・後藤 康友・中野 秀之

Efficient reducibility of layered polysilane for selective recovery of platinum ions from aqueous media (Toyota Central R&D Labs., Inc.) ○Ohashi Masataka, Goto Yasutomo, Nakano Hideyuki

Platinum (Pt) ions dissolved in artificial seawater were recovered using layered polysilane (LpSi), which is a stacking of hydrogen-terminated monatomic silicon layers. Hydrosilyl groups ($\equiv\text{Si-H}$) in LpSi selectively reduced Pt ions to form Pt nanoparticles (Pt-NPs) on LpSi. The formed Pt-NPs can be isolated from LpSi by simple treatment with an alkaline solution. Moreover, the resulting Pt-NP loaded LpSi catalysed the H_2 evolution reaction in water splitting as an electrocatalyst, and H_2 evolution proceeded quantitatively for the supplied charges.

Keywords : Layered polysilane; Platinum nanoparticle; Hydrosilyl group; Selective reduction; Resources recovery

【緒言】 水素終端されたシリコン単原子層の積層体である層状ポリシラン (LpSi) は、還元性官能基 (ヒドロシリル基: Si-H) が高密度に存在する層間空間を有している。本研究では LpSi の還元作用を利用し、様々なイオン種を含む水系媒体中に溶存させた白金イオン (Pt^{4+}) の還元回収を検討した。

【実験】 水系媒体には種々のイオン種が混在する人工海水を用いた。塩化白金酸を溶解させた人工海水に LpSi を添加し室温攪拌することで Pt^{4+} の還元回収を評価した。

【結果・考察】 Pt^{4+} を含む人工海水に LpSi を添加すると LpSi の色調が黄色から暗緑色へと変化した。生成した暗緑色 LpSi の XRD 及び TEM 観察からは LpSi 上に 30–100 nm の Pt ナノ粒子 (Pt-NPs) が形成している事を確認した (Fig. 1)。一方、人工海水由来のイオン種は LpSi に殆ど吸着/担持していなかった。また FTIR スペクトルからは Pt-NPs の形成に伴い Si-H 振動の大幅な減衰が確認された。以上の結果は、人工海水中の希薄な Pt^{4+} が LpSi の Si-H 基によって選択的に還元され Pt-NPs として LpSi 上に回収された事を示している。Pt-NPs が担持した LpSi (Pt/LpSi) をアルカリ処理すると、LpSi の Si 骨格が分解して Pt-NPs が簡単に単離回収された。また導電性担体に塗布した Pt/LpSi を電極触媒とする水電解反応では、LpSi 上の Pt-NPs が触媒活性点として機能し、投入電荷に対して定量的に水素生成反応が進行した。

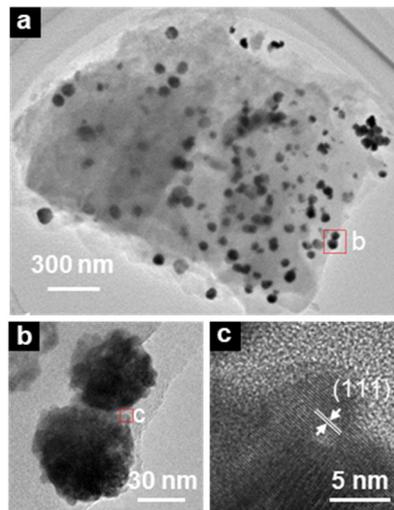


Fig. 1 HRTEM images of Pt/LpSi (a) and formed Pt-NPs on LpSi (b, c)

M. Ohashi, Y. Goto, H. Nakano, *New J. Chem.* **2023**, *47*, 10638–10644.

産地によってモンモリロナイトのセシウムイオン交換挙動は異なるのか？

(昭和薬大・薬) ○鈴木 憲子・澤田 雅斗・守谷 礼司

Does the origin of montmorillonite affect cesium ion exchange behavior? (*Department of Analytical Chemistry of Medicines, Showa Pharmaceutical University*) ○Noriko Suzuki, Masato Sawada, Reishi Moriya.

Bentonite deposits are formed through hydrothermal denaturation of volcanic ash deposited by volcanic eruptions and other processes. Bentonite deposits are found in the United States, Europe, China, and other parts of the world. It is also produced in Japan, such as Niigata, Yamagata and so on. Montmorillonite is the main component of bentonite and is a silicate mineral with a 2:1 layered structure. It is well known that it has exchangeable cations between the layers, so that the ion-exchange properties will be observed. In this study, we examined the cesium ion exchange of two types of montmorillonite (Tsukinuno and Mikawa), which are distributed by the Clay Science Society of Japan. The CEC of smectite clay minerals is 100-150 meq/100 g, so there was no difference in sorption in the low concentration range, but there was a significant difference in the high concentration range.

Keywords : clay minerals, montmorillonite, cesium ion, ion exchange.

ベントナイトは火山噴火などによって堆積した火山灰などが熱水変性などを経て鉱床を生成する。ベントナイト鉱床は米国、欧州、中国など世界各地に存在し、我が国でも新潟県、山形県などで産出している。モンモリロナイトはベントナイトの主成分で、2:1型の層状構造をもつ珪酸塩鉱物である。層間に交換性陽イオンをもち、イオン交換性を示すことが知られている。本研究では、日本粘土学会より頒布されている2種類のモンモリロナイト(月布、三川)のセシウムイオン交換について検討した。

三川モンモリロナイトは月布モンモリロナイトと比べクリストバライト、雲母、角閃石、少量の石英、長石などの不純物を含む。したがって、SiやKを多く含み、AlやNaが少ない。この不純物によりセシウムに対するイオン交換挙動が月布と異なることが予想された。所定の初期濃度による各モンモリロナイトのセシウムイオン収着率を Fig. 1に示した。スメクタイト系粘土鉱物の陽イオン交換容量は100~150 meq/100 gなので低濃度領域では収着量の差は見られないが、高濃度域では大きな違いがあった。

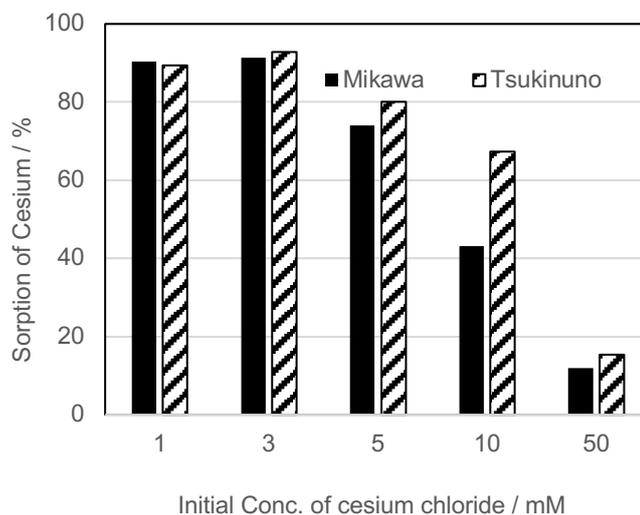


Fig. 1 Sorption of cesium ion by the initial concentration.

ポリウレタンフォームへの有機修飾した層状ケイ酸塩の分散

(信州大工) ○佐々木 春奈・渡邊 朋憲・岡田 友彦

Dispersion of organically modified layered silicates in polyurethane foam (*Faculty of Engineering, Shinshu university*) ○Haruna Sasaki, Tomonori Watanabe, Tomohiko Okada

A polyurethane foam (PUF) has been used as a thermal insulation material; however, the performance has degraded because of replacing the insulation gases in bubbles with air. The aim of this study is to disperse a nanosheet (layered silicate) in PUF as a gas barrier for improving thermal insulation performance. Here, we examined that organically modified montmorillonites prepared through cation-exchange reactions with quaternary ammoniums (hexadecyldimethylbenzylammonium, dioleyldimethylammonium or bis(2-hydroxyethyl)dimethylammonium), were mixed with polyols, followed by reacting with an isocyanate. Whereas the polyols were scarcely intercalated into the bis(2-hydroxyethyl)dimethylammonium-form, high dispersion of the nanosheets was found in PUF owing to the increase in polarity from polyol to polyurethane by the polymerization reactions.

Keywords : Layered silicates; Polyurethane foam; Organic modification; Dispersion; Polymer-clay hybrids

ポリウレタンフォーム (PUF) は、ポリオールとイソシアネートの重合反応により生成し、気泡層の多孔質構造を持つ。断熱材として用いられるが、気泡層の断熱ガスが空気と入れ替わることで断熱性能が経年劣化することが課題となっている。本研究では、断熱ガスと空気の置換を遅延させ、断熱性能を向上させることを目的に、層状ケイ酸塩 (モンモリロナイト) のナノシートを PUF 中に分散させる方法を検討した。

4級アンモニウム (ヘキサデシルジメチルベンジルアンモニウム (C₁₆B)、ジオレイルジメチルアンモニウム (2C₁₈=)、ビス(2-ヒドロキシエチル)ジメチルアンモニウム (2C₂OH)) との陽イオン交換反応により調製した有機修飾モンモリロナイトをポリオールと混合し、続いてイソシアネートと反応させ PUF を調製した。C₁₆B または 2C₁₈= で修飾したモンモリロナイトの(001)回折線は、ポリオール混合後により低角側に現れたことから、ポリオールの層間取り込みにより層間距離が拡大した。一方、2C₂OH で修飾した場合は、ポリオール混合前後で(001)回折線の位置が変化せず、ポリオールは層間に取り込まれなかった。イソシアネートと反応させて得られた PUF の SAXS 測定の結果、 $q = 0.01 \sim 0.1 \text{ nm}^{-1}$ における散乱強度は、C₁₆B、2C₁₈=、2C₂OH の順に減少した。特に、2C₂OH 型モンモリロナイトを添加した PUF での散乱強度は無添加の PUF とほぼ一致したことから、 μm 級の凝集粒子はほとんど存在しないと解釈できる。ポリオールから PUF へと重合すると極性が高くなり、ヒドロキシ基を持つ 2C₂OH と PUF との親和性が高まったため、モンモリロナイトが PUF へ良好に分散したと考えられる。以上のように、モンモリロナイトの有機修飾に用いる 4級アンモニウムの官能基は PUF への分散性に影響を与えることがわかった。

フッ素白雲母系マイカセラミックスの選択溶解によるマイクロ多孔化

(信州大院総合理工¹・信州大工²) ○青柳 大知¹・山口 朋浩²・樽田 誠一²

Development of microporosity by the selective leaching of fluorine muscovite mica ceramics

(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University · ²Faculty of Engineering, Shinshu University)

○Daichi Aoyagi,¹ Tomohiro Yamaguchi,² Seiichi Taruta²

Fluorine muscovite mica ceramics were prepared using kaolinite and potassium hexafluorosilicate as raw materials by firing at 600°C. Selective leaching of powder sample of the mica ceramics was attempted to develop microporosity using H₂SO₄ at 50°C. Micropores formed depending on the acid-treatment conditions. Specific surface area of the acid-treated product obtained by a 12 h acid-treatment using 0.125 M H₂SO₄ reached 119 m²/g. Upon acid-treating under more severe conditions, specific surface area of the acid-treated product decreased.

Keywords : Fluorine Muscovite; Mica Ceramics; Selective Leaching; Micropore

【緒言】層状ケイ酸塩鉱物を酸処理すると、鉱物種および酸処理条件に依存してシリカリッチな多孔体が生成する。マイカセラミックスは機械加工性を有し、そのマイカ相に多孔性を付与できれば、吸着能やイオン交換能などの化学的機能の発現が期待できる。本研究では、カオリナイトを用いて作製したフッ素白雲母[KAl₂(AlSi₃O₁₀)F₂]系マイカセラミックス粉末の酸処理によるマイクロ多孔化を試みた。

【実験方法】カオリナイト(<45 μm)とケイフッ化カリウムを、モル比 1.5:0.6 で全量が 0.5 g となるように秤取・混合した。これを 75 MPa で真空一軸加圧成形し、600°Cで6時間焼成してマイカセラミックス試料とした。75 μm 以下に粉碎したマイカセラミックス試料 0.15 g を 0.025~1 M の硫酸 15 mL 中で、室温または 50°Cで6~48時間攪拌して酸処理した。生成物を蒸留水で洗浄し、60°Cで24時間乾燥させて酸処理試料とした。各試料について、XRD および窒素吸脱着等で分析・評価した。

【結果と考察】マイカセラミックス試料粉末を 0.25 M の硫酸を用いて室温または 50°Cで24時間酸処理したところ、いずれの酸処理試料もマイカの周期構造を維持していることが分かった。また、酸濃度をより大きくした場合でも、周期性はやや低下するものの酸処理試料はマイカ構造を維持した。処理温度を 50°Cとして24時間酸処理したところ、酸濃度を大きくするにつれて生成物の比表面積は増大し、0.125 M の硫酸で処理をしたときに生成物の比表面積が最も増大した。一方で、さらに酸濃度を大きくすると、酸処理生成物の比表面積は低下した。また、酸処理生成物のマイクロ孔容積は低濃度の酸を用いたときに大きく、酸濃度を大きくすると低下した。0.125 M の硫酸を用いて 50°Cで6-48時間酸処理したところ、生成物の比表面積およびマイクロ孔容積はともに12時間で最大となり、BET比表面積は119 m²/gに達した。

ポリヒドロキソ Al 錯体水溶液を用いる均一沈殿法による Zn 板表面への Zn-Al 系 LDH 膜の析出

(信州大院総合理工¹・信州大工²) ○小久保 一誠¹・山口 朋浩²・樽田 誠一²

Formation of Zn-Al LDHs as coating on a Zn plate by the homogeneous precipitation method using a polyhydroxoaluminum complex solution

(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Faculty of Engineering, Shinshu University) ○Issei Kokubo¹, Tomohiro Yamaguchi², Seiichi Taruta²

Zn-Al layered double hydroxides (LDHs) were prepared as coating on a Zn plate by the homogeneous precipitation method using a polyhydroxoaluminum complex solution. LDH particles were deposited on a Zn plate after a reaction time of 6 h, and the Zn plate was completely covered by LDH particles for reaction times longer than 24 h. LDH particles were selectively deposited on the surface of the Zn plate in the initial stage of reaction. Subsequently, LDH particles were also deposited besides the surface of the Zn plate after a reaction time of 12 h.

Keywords : Layerd double hydroxide; Zinc; Homogeneous precipitation method; LDH coating

層状複水酸化物 (LDH) は、 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}\cdot yH_2O]^{x+}$ の一般式で示される層状化合物である。本研究では Zn 板を Zn 源としても利用する均一沈殿法により、Zn 板表面に Zn-Al 系 LDH を膜状に析出させ、その析出挙動を明らかにすることを目的とした。また析出する LDH 粒子の形態制御の可能性も検討した。

ポリヒドロキソ Al 錯体(PHA)水溶液を蒸留水で希釈し($[Al^{3+}] = 0.05$ または 0.15 M)、そこに Zn 板($45 \times 15 \times 0.3$ mm)と $ZnCl_2$ ($Zn/Al = 0.12$) および尿素(尿素/Al = 2.0)を加えた。その後約 $100^\circ C$ で 3 ~ 48 時間還流した。還流後の生成物を蒸留水で洗浄し、 $60^\circ C$ で 48 時間乾燥させ、Zn 板試料とフラスコ内沈殿物試料を得た。これらを XRD および SEM で分析し、LDH 膜の析出挙動を調査した。

Zn 板試料の XRD を測定したところ、いずれの濃度の PHA 水溶液を用いた場合も、還流時間を 6 時間以上とした場合に Zn 板上に LDH が生成することがわかった。また 0.05 M の PHA 水溶液を用いた方が、Zn 板上での LDH の成長が速いことが示唆された。フラスコ内沈殿物中には、 0.05 M の PHA 水溶液を用いた場合では 12 時間以上、 0.15 M の PHA 水溶液を用いた場合では 18 時間以上の反応で LDH が生成した。すなわち、反応時間の初期には LDH が Zn 板上に選択的に析出し、その後、基板表面以外でも LDH が析出するようになることが判断される。Zn 板試料を SEM 観察したところ、 0.05 M の PHA 水溶液を用いた場合には 24 時間以上の反応で Zn 板が完全に被覆されたが、 0.15 M の PHA 水溶液を用いた場合には完全な被覆に 48 時間を要した。また 0.05 M の PHA 水溶液を用いた場合には、 0.15 M の PHA 水溶液を用いた場合よりもアスペクト比の高い LDH 粒子が観察され、反応条件の制御によって LDH 粒子の析出形態を制御できる可能性が示唆された。

ナトリウム添加量を変化させたホウ化水素シートの合成と評価

(筑波大学¹) ○下里 昇平¹・引地 美亜¹・伊藤 伸一¹・野口 夏未¹、竹下 幸佑¹・近藤 剛弘¹

Synthesis and Evaluation of Sodium-doped Hydrogen Boride Sheets with Controlling Dopant Amount (¹University of Tsukuba) ○Shohei Shimozato¹, Miwa Hikichi¹, Shinichi Ito¹, Natsumi Noguchi¹, Kosuke Takeshita¹, Takahiro Kondo¹

Hydrogen Boride (HB) sheet is composed of hydrogen and boron. Previous theoretical studies predict that decoration of HB sheets by alkali metal atoms such as Li have the property of controlling the physical adsorption and desorption of molecular hydrogen by simply controlling the hydrogen pressure at room temperature. In this study, we challenge to synthesis and evaluate Na-doped HB sheets by titrating with NaOH.

FTIR for Na-doped HB shows the peak associated with Boron-Hydrogen groups of HB sheets shifted to lower wavelength compared with HB sheets by Na introduction. XPS shows the Na1s peak and the negatively charged B peak which only HB sheets have. In addition, when HB sheets titrated with NaOH to pH11 was heated to 1200°C, needle-like structure were observed in SEM and XPS shows the B peak shifted to lower binding energy than the negatively charged B peak. These results suggest that a new material based on HB, whose properties were changed by the decoration by Na, was synthesized.

Keywords : Hydrogen Boride (HB) sheet; sodium; titration; needle-like structure

ホウ素と水素で構成される2次元状のシート物質であるホウ化水素 (HB) シートは、既往の理論研究によると Li などのアルカリ金属原子で修飾することにより、室温での水素圧力の制御だけで水素分子の物理吸着と脱離を制御できる特性があることが知られている。本研究では、HB シートは水中では酸性になることを生かし、NaOH で滴定をすることで Na を修飾した HB シートを調製し評価することを目的とした。

NaOH を滴下した HB シートについて、FTIR では HB シート BH 基由来のピークの低波長側へのピークシフトが観測され、XPS では Na1s と HB シート特有の負に帯電した B の両方が観測された。これは HB シートの BH 基の H が Na に置換されたこと、及び Na 導入により BH 基の BH 結合が弱くなったことを示唆している。また pH11 まで滴定を行った試料はより酸性側の試料と比べて FTIR、EEM-ABS、水素放出特性などが大きく異なっていた。さらにこの pH11 の試料を 1200°C まで加熱すると針状試料が観測され、XPS では負に帯電した B よりもさらに低エネルギーへシフトしたピークが観測された。以上の結果により Na を導入することで性質が変化した HB シートを基軸とした新物質が合成されたことが示唆された。

ランタノイド硝酸塩水和物の ^1H 固体 NMR スペクトル

(1 国立研究開発法人 産業技術総合研究所) ○服部 峰之 1 、大沼 恵美子 1
 ^1H solid state NMR spectra of lanthanoid nitrate hydrate
 ($^1\text{NMIJ}$, AIST) Mineyuki Hattori 1 , Emiko Oonuma 1

Solid-state NMR spectra of lanthanide nitrate hydrates of Sc, Y, and La~Lu were acquired. For Sc, Y, La, and Lu without magnetism, widening due to symmetrical ^1H dipole interaction with no shift during MAS rotation at 600 MHz and 0~12 kHz was observed to be sharpened by increasing the width and speeding of rotation. In the nitrates of intermediate magnetic lanthanides, shifted asymmetric broad spectra and sharpening patterns were observed. The pattern varied depending on the anisotropy and magnitude of the magnetism on the lanthanide ions.

Keywords : nuclear magnetic resonance, lanthanoid, hydrate

概要 (Summary) : Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の硝酸塩・水和物の固体 NMR スペクトルを取得した。

実験 (Experimental) : NMR 測定は、Bruker Avance III HD 600WB を用いて行った。 ^1H 測定周波数は 600.395 MHz である。外径 4 mm のジルコニアローターを用い、マジック角回転 (MAS) 速度を 0~12 kHz とした。パルス系列はシングルパルス (SP) 法および DEPTH 法を用いた。

結果と考察 (Results and Discussion) : 磁性のない Sc, Y, La, Lu については、600MHz、0~12kHz の MAS 回転中の対称な ^1H の双極子相互作用による広幅と回転の高速化により先鋭化した。磁性のある Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb の硝酸塩・水和物では、シフトのある非対称な広幅と先鋭化パターンが観測された。図 1. に ^1H MAS NMR スペクトルを示す。ランタノイドイオン上の磁性の異方性や大きさに依存して変化した。

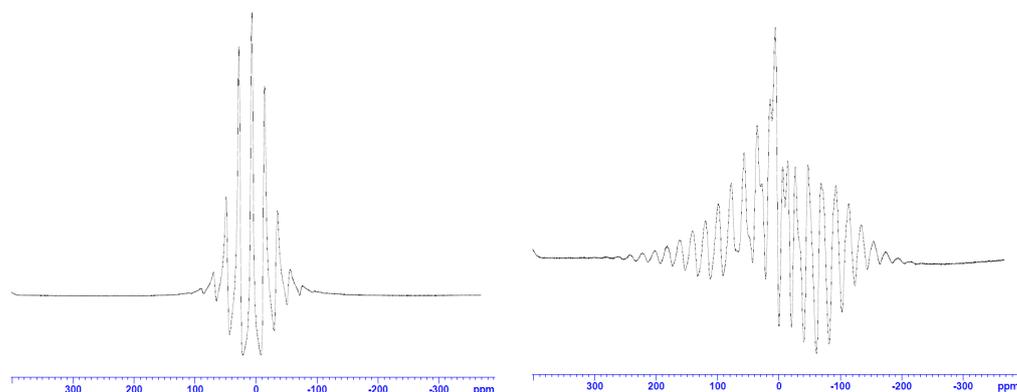


図 1. 左) $\text{ScNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の ^1H NMR (12kHz)、右) $\text{CeNO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の ^1H NMR (12kHz)

水溶性フッ素化クロリン鉄 (III) 錯体の触媒活性

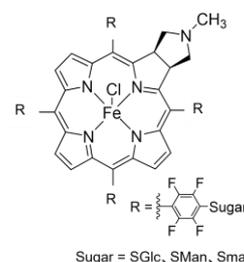
(岡山理科大) ○中島 しの・赤司 治夫

Catalytic activity of water-soluble fluorinated chlorin iron (III) complexes (*Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science*)

○ Shino Nakashima, Haruo Akashi

We have reported that Zn(TFPC) ($H_2TFPC = 5,10,15,20$ -tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminoethano)chlorin) shows an excellent catalytic activity for highly selective oxidation of benzylamines.¹⁾

In this study, we prepared iron complexes with sugar-conjugated fluorochlorins (Figure 1, **FeCl(TFPC)-SGlc**, **FeCl(TFPC)-SMan**, **FeCl(TFPC)-SMal**). Using these complexes as catalysts, we conducted oxygenation reactions of olefins under an oxygen atmosphere and in the presence of sodium borohydride. Particularly, in the oxygenation reaction of cycloolefins, the catalytic reaction proceeds with high efficiency compared to **FeCl(TFPC)** without sugar conjugation (Scheme 1, Table 1).

Figure 1 **FeCl(TFPC)-Sugar**.

Scheme 1

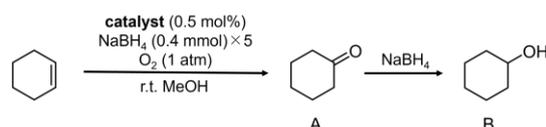


Table 1 Oxygenation reaction of cyclohexene

catalyst	substrate (%)	A (%)	B (%)	total	TON
FeCl(TFPC)	28	3	69	100	144
FeCl(TFPC)-SMal	0	3	97	100	200

Keywords : Iron complex; Metal complex catalyst; Oxygenation

我々は、Zn(TFPC) ($H_2TFPC = 5,10,15,20$ -tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminoethano)chlorin)が、ベンジルアミンの酸化反応の優れた触媒になることを報告している。¹⁾

本研究では、 H_2TFPC にグルコース、マンノース、およびマルトースを連結した配位子を合成し、糖連結フッ素化クロリンを配位子とする鉄錯体 (Figure 1, **FeCl(TFPC)-SGlc**, **FeCl(TFPC)-SMan**, **FeCl(TFPC)-SMal**) を合成した。これらの錯体を触媒として、酸素雰囲気下、水素化ホウ素ナトリウム共存下で、オレフィンの酸素化反応を行ったところ、特に、シクロオレフィン類の酸素化反応において、糖を連結していない **FeCl(TFPC)** と比較して、高効率で触媒反応が進行することを明らかにしたので報告する (Scheme 1, Table 1)。

(1) K. Marui, K. Moriwaki, H. Akashi, A. Nomoto, M. Ueshima, S. Yano and A. Ogawa, *Synthesis*, **2016**, 48(1), 31 - 42.