

Academic Program [Oral A] | 19. Colloid and Interface Chemistry : Oral A

📅 Fri. Mar 28, 2025 9:30 AM - 11:30 AM JST | Fri. Mar 28, 2025 12:30 AM - 2:30 AM UTC 🏛️
[C]C507(C507, Bldg. 2, Area 2 [5F])

[[C]C507-3am] 19. Colloid and Interface Chemistry

Chair: Masaki Saruyama, Hayato Otsuka

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C507-3am-01]

Synthesis and catalytic property of core-satellite composite constructed from a metal-organic framework and Pd nanoparticles

○Yui Murakami¹, Takaaki Tsuruoka², Kensuke Akamatsu², Yohei Takashima² (1. Graduate School of FIRST, Konan Univ., 2. Konan Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C507-3am-02]

Temperature dependence of alcohol oxidation catalysis using copper nanoparticle-zeolite composites

○Junnosuke Kaneko¹, Harunobu Iwatuki, Syunnya Sakane², Hideki Tanaka¹ (1. The Univ. of Chuo, 2. The Univ. of Ibaraki)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C507-3am-03]

Synthesis of Platinum-Palladium Perforating Nanoporous Films Coating Silica Sphere Surfaces

○Yuma Kitamura¹, Yugo Hirade², Atsuko Nagataki², Mihar Eguchi^{1,2} (1. School of Advanced Science and Engineering, Waseda University, 2. Advanced Collaborative Research Organization for Smart Society (ACROSS), Waseda University)

🇬🇧 English

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

[[C]C507-3am-04]

Synthesis and catalytic properties of novel shape-controlled Cu-based nanocubes

○JIAHAO LIU¹, Hirokazu Kobayashi², Miho Yamauchi^{1,2,3,4,5} (1. Dep. Chem., Sch. Sci., Kyushu Univ., 2. K-NETs, Kyushu Univ., 3. IMCE, Kyushu Univ., 4. WPI-I2CNER, Kyushu Univ., 5. WPI-AIMR, Tohoku Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[C]C507-3am-05]

Preparation of supported concave gold nanocubes and their catalytic performance of alcohol oxidation

○Shu Saito¹, Yoshiro Imura¹ (1. Tokyo university of science)

🇬🇧 English

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

[[C]C507-3am-06]

RuSn Solid-Solution Alloy Nanoparticles and Their Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Activity

○Zhou Xin¹, Megumi Mukoyoshi¹, Kohei Kusada¹, Tomokazu Yamamoto², Takaaki Toriyama², Yasukazu Murakami², Shogo Kawaguchi³, Toshiaki Ina³, Yoshiki Kubota⁵, Okkyun Seo^{3,4}, Osami Sakata^{3,4}, Hiroshi Kitagawa¹ (1. Kyoto Univ., 2. Kyushu Univ., 3. JASRI/SPRING-8, 4. NIMS, 5. Osaka Metro. Univ.)

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

Break

◆ Japanese

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

[[C]C507-3am-07]

Development of liquid materials based on imide moieties

○Kyosuke ISODA¹, Takumi Omura^{1,2}, Shogo Morisako¹ (1. SCRI, 2. Grad. Sch. of Sci., Kitasato Univ.)

◆ Japanese

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

[[C]C507-3am-08]

Cleaning mechanism of oil stains stuck on solid substrate by carbonated water

○Tomoya Nakamura¹, Takanori Kotera^{1,2}, Toshio Sakai¹ (1. Shinshu University, 2. Kao Corporation)

◆ Japanese

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

[[C]C507-3am-09]

Molecular Modeling of Active Oil Droplet Propulsion Using Coarse-Grained Molecular Simulation

Ken Sasaki¹, Yuuki Ishiwatari¹, Kazuki Ueno¹, Tomoya Kojima¹, Taisuke Banno¹, ○Noriyoshi Arai¹ (1. Keio University)

◆ Japanese

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

[[C]C507-3am-10]

Effect of sequential ultrasound irradiation on the properties of emulsifier-free water-in-oil (EF-W/O) emulsions

○Shunsuke Suzumori¹, Kazuo Takei², Toshio Sakai¹ (1. Shinshu University, 2. Tokyo Food Corporation)

◆ Japanese

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

[[C]C507-3am-11]

Evaluation of vibrational strong coupling of water depending on hydrogen bonding network

○Nobuki Iwasa¹, Itatani Masaki², Fukushima Tomohiro^{2,3}, Kei Murakoshi (1. Faculty of Science, Hokkaido University, 2. Faculty of Science, Hokkaido University, 3. JST-PRESTO)

MOF とパラジウムナノ粒子からなるコア-サテライト複合体の合成と触媒性能評価

(甲南大院) ○村上 由依・鶴岡 孝章・赤松 謙祐・高嶋 洋平

Synthesis and catalytic property of core-satellite composite constructed from a metal-organic framework and Pd nanoparticles (*Department of Nanobiochemistry, Frontiers of Innovative Research in Science and Technology, Konan University*) ○Yui Murakami, Takaaki Tsuruoka, Kensuke Akamatsu, Yohei Takashima

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are promising porous materials and used in the field of catalysis. Especially, MOF composites with metal nanoparticles has been reported to show high catalytic activity. In this work, we have constructed core-satellite composite (PdNPs on MIL-101) from a MOF (MIL-101) as core and Pd nanoparticles (PdNPs) as satellite and compared its catalytic activities with the conventional MOF composite (PdNPs@MIL-101) where PdNPs were accommodated inside their pores. As a result, PdNPs on MIL-101 showed higher catalytic activity than PdNPs@MIL-101 for the hydrogenation of a series of alkene substrates.

Keywords : *Metal-Organic Framework; Pd Nanoparticles; Core-satellite composite*

多孔性金属錯体 (MOF) は、金属イオンと有機配位子が自己集合することにより形成される結晶性の多孔質材料であり、ガスの貯蔵・分離材料や触媒としての利用を目的とした研究がこれまで展開されているが、中でも金属ナノ粒子を担持させた複合体は高い触媒活性が期待できるため数多くの例が報告されている。その複合体は金属ナノ粒子を細孔内に担持させたものと結晶表面に担持させたものの 2 種類に大別できるが、後者のものについては、その合成自体が困難であるため報告例が非常に少なく、複合化が金属ナノ粒子の触媒活性に与える影響などについても十分評価されていないのが現状である。そこで本研究では、MOF の結晶表面にパラジウムナノ粒子 (Pd NPs) を選択的に担持させる手法を新たに開発し、得られた複合体の触媒活性について金属ナノ粒子が細孔内に担持された複合体と比較しながら評価した。

大きな 2 種類の細孔を有している Cr ベースの MOF (MIL-101) と酢酸パラジウムをアセトン中で攪拌することで MIL-101 の細孔内に酢酸パラジウムを導入した後、トリメチルシリルアセチレン溶液中で水素還元を行うことにより Pd NPs を結晶表面に選択的に形成させた。また、本複合体を触媒として用いて炭素鎖の異なる 3 種類のアルケン (1-オクテン、1-デセン、1-オクタデセン) の水素化反応 ([Pd] 0.03 mol%、70 °C、5 時間) を行ったところ、いずれにおいても PdNPs on MIL-101 のほうが PdNPs@MIL-101 より収率が高い結果が得られた。また、1-オクテンの水素化反応を追跡したところ、PdNPs on MIL-101 のほうが速く水素化反応が進行していることが明らかとなった (Figure)。

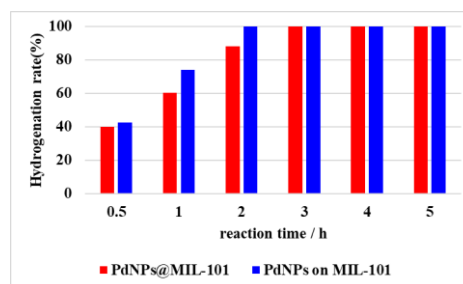


Figure The reaction progresses of the hydrogenation of 1-octene with PdNPs @MIL-101 and PdNPs on MIL-101

銅ナノ粒子-ゼオライト複合体を利用したアルコール酸化触媒反応の温度依存性

(中央院理工¹・中央理工²茨大院理工³) ○金子淳之介¹、岩月晴頌¹、坂根駿也³、田中秀樹^{1,2})

Temperature dependence of alcohol oxidation catalysis using copper nanoparticle-zeolite composites (¹*Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*, ²*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, ³*Faculty of Science and Engineering, Ibaraki University Graduate School*) ○Junnosuke Kaneko¹, Harunobu Iwatuki¹, Shunya Sakane³, Hideki Tanaka^{1,2}

Metal nanoparticles are known to have high catalytic activity due to their large specific surface area. However, they are prone to oxidation and aggregation, so the presence of a support is important. In our laboratory, we have focused on zeolite, which has a cation exchange capacity and pores of approximately 1 nm, as a support, and have synthesized copper nanoparticles in zeolite pores using a photoreduction method in which reduction proceeds gently to prevent aggregation (Cu NP-zeolite)¹⁾. The objective of this study was to compare the catalytic activity of Cu-NP Zeolite with that of benzyl alcohol and 4-methoxybenzyl alcohol as a function of temperature. Structural characterization was performed by diffuse reflectance UV-vis spectrophotometry (DR UV-vis), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive X-ray analysis (EDX). Catalyst evaluation was performed by gas chromatography using acetonitrile as solvent and tridecane as standard.

Cu-NP Zeolite showed improved catalytic activity at low temperatures, but the calculated active energy was lower than that of 4-methoxybenzyl alcohol. This may be due to the interaction between the substituents and the zeolite.

Keywords : *Copper nanoparticles, Alcohol oxidation, Zeolite, Photoreduction, Catalytic activities*

金属ナノ粒子は大きな比表面積を持つことから、触媒活性が高いことが知られている。しかし、酸化や凝集が起りやすいため担体の存在が重要である。当研究室では、担体として陽イオン交換能を持ち約 1 nm の細孔があるゼオライトに注目し、凝集を防ぐために、還元が穏やかに進む光還元法を用いてゼオライト細孔内へ銅ナノ粒子の合成を行なってきた (Cu NP-zeolite)¹⁾。本研究では、Cu-NP Zeolite の触媒活性が高いベンジルアルコールと 4-メトキシベンジルアルコールについて、温度変化による触媒活性の変化を比較することを目的とした。構造評価は拡散反射紫外可視分光光度計 (DR UV-vis)、走査型電子顕微鏡 (SEM)、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) で行った。触媒評価はアセトニトリルを溶媒として行い、トリデカンを標準物質としてガスクロマトグラフィーで行った。

Cu-NP Zeolite は低温で触媒活性が向上したが、活性エネルギーを算出すると 4-メトキシベンジルアルコールのほうが低かった。これは、置換基とゼオライトの相互作用によるものだと考えられる。

1) Shunya Sakane, *et al*, *ACS Omega* 2024,9,970–976

シリカ表面を被覆する白金-パラジウムの貫通型ナノポーラス膜の合成

(早稲田大学先進理工学部¹・早稲田大学 スマート社会技術融合研究機構²) ○北村 悠真¹・平出 有吾²・長瀧 篤子²・江口 美陽^{1,2}

Synthesis of Platinum-Palladium Perforating Nanoporous Films Coating Silica Sphere Surfaces (¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Advanced Collaborative Research Organization for Smart Society (ACROSS), Waseda University*) ○ Yuma Kitamura¹, Yugo Hirade², Atsuko Nagataki², Mihar Eguchi^{1,2}

Precious metal materials have long been used as catalysts in many fields, such as hydrogen generation and gas purification. However, in recent years, due to their scarcity, there are concerns that excessive use will cause resource depletion, and it is necessary to achieve great effects with small amounts of precious metals. One method is to increase the surface area by controlling the nanostructure. In particular, there is interest in synthesis methods that form nanoporous structures that can control uniform nanostructures with an area of micrometer order. In this study, unlike the synthesis by electrolytic plating reported previously, we developed a synthesis method by chemical reduction. By using the soft-templating method with a non-ionic surfactant (Pluronic® F-127), we created a Pt-Pd nanoporous structure with a network structure of pores with an average pore size of 12 nm on the surface of silica beads (Nippon Shokubai, SEAHOSTAR™ KE-S150) with a diameter of 1.2 μm . In addition, by removing the silica beads by base treatment, a hollow Pt-Pd nanoporous structure was successfully synthesized.

Keywords : Catalyst; Nanoporous Material; Surface modification; Metal; Surfactant

貴金属材料は触媒として水素生成やガスの浄化など多方面で長い間活用されてきた。しかし近年、その希少性から過剰な使用による資源の枯渇が危惧されており、少ない使用量で効果を無駄なく発揮させる必要がある。その方策の一つにナノ構造制御によって表面積を増大させるものがある。とりわけマイクロオーダーの面積で均一なナノ構造を制御できるナノポーラスの形成による合成方法¹⁾には関心が寄せられている。

本研究では、既出の報告にある電解メッキによる合成とは異なり、化学的な還元による合成方法を開発した。非イオン性活性剤 (Pluronic®F-127)を用いた Soft-Template 法により、直径 1.2 μm のシリカビーズ表面 (日本触媒、シーホスター™ KE-S150) に平均孔径 12 nm の細孔がネットワーク構造を持つ Pt-Pd ナノポーラス構造を作製した。また、塩基処理によってシリカビーズを除去し、中空の Pt-Pd ナノポーラス構造の形成に成功した。

1) Multimetallic Mesoporous Spheres Through Surfactant-Directed Synthesis. B. Jiang, C. Li, M. Imura, J. Tang, Y. Yamauchi, *Adv. Sci.*, **2015**, 2, 1500112.

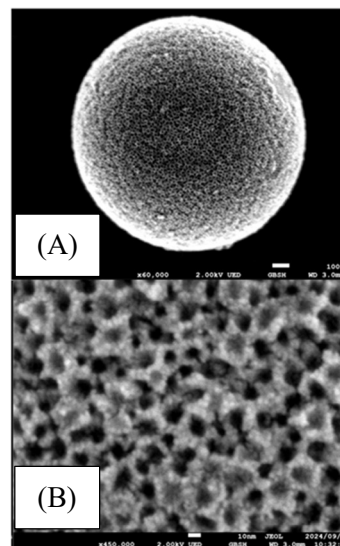


図 シリカ球表面の Pt-Pd ナノポーラス膜の FE-SEM 像 (A)60000 倍 (B)450000 倍

Synthesis and catalytic properties of novel shape-controlled Cu-based nanocubes

(¹ Department of Chemistry, School of Science, Kyushu University, ²Research Center for Negative Emissions Technologies, Kyushu University, ³Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, ⁴International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University, ⁵Advanced Institute for Materials Research, Tohoku University)

○Jiahao Liu,¹ Hirokazu Kobayashi,² Miho Yamauchi^{1,2,3,4,5}

Keywords: Cu, Shape control, Surface modification, Catalytic property

Cu and Cu-based nanomaterials have attracted considerable attention in the field of catalysis due to their abundance and cost effectiveness¹⁾. Surface modification on Cu is a useful strategy for significantly altering its physicochemical properties, thereby enhancing their catalytic performance. In order to develop advanced novel Cu-based nanocrystals (NCs) for catalytic applications, we focus on combining Cu with CO-dissociating metal (e.g., W)²⁾, and exploring surface modification methods to tailor their catalytic properties.

We have synthesized Cu-W core-shell NCs, where a shell part of Cu is covered with W by wet chemical method. The atomic ratio of W contained in Cu-W NCs was controlled by the amount of W precursor. To characterize the shape and structure of the synthesized nanocrystals, we conducted transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy-energy dispersive X-ray spectroscopy (STEM-EDS), and powder X-ray diffraction (XRD) measurements. Furthermore, the electrocatalytic CO₂ reduction performance and thermocatalytic CO/CO₂ hydrogenation activity of these materials were investigated.

From TEM images, the synthesized Cu-W NCs exhibited cubic shapes similar to those of pure Cu NCs. Fig. 1 shows STEM-EDS of the Cu-W NCs. The EDS mappings suggested that W elements were distributed around the surface of Cu NCs to form core-shell structure. The atomic percentage of W in the Cu-W NCs was estimated to be 0.6%. The performance of electrocatalytic CO₂ reduction and thermocatalytic hydrogenation reaction on Cu-W NCs will be addressed on the day.

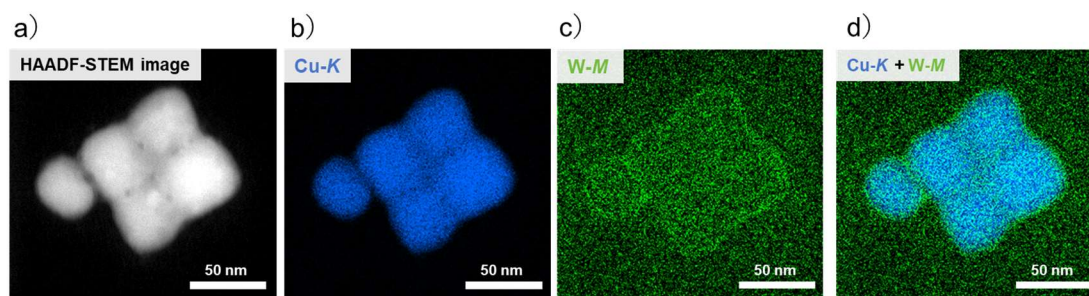


Fig. 1 (a) HAADF image, (b) Cu-K and (c) W-M STEM-EDX maps for Cu-W NCs. (d) Reconstructed overlay image of the maps shown in panels (b) and (c) (blue, Cu; green, W).

- 1) M.B. Gawande, A. Goswami, F.X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, R.S. Varma, *Chem. Rev.*, **2016**, 116(6), 3722-3811.
- 2) E. Miyazaki. *J. Catal.*, **1980**, 65(1), 84-94.

担持表面凹型金ナノキューブの調製とアルコール酸化反応に対する触媒特性

(東京理科大学) ○齋藤 修宇・伊村 芳郎

Preparation of supported concave gold nanocubes and their catalytic performance of alcohol oxidation (*Tokyo University of Science*) ○Shu Saito, Yoshiro Imura

Anisotropic Au nanocrystals are expected as catalysts with novel catalytic performance. Previously, we reported that alumina-supported Au nanocubes had high catalytic performance for alcohol oxidation reactions compared to alumina-supported spherical Au nanoparticles. In this study, we prepared concave Au nanocubes supported on alumina and evaluated catalytic performance for oxidation reaction from 1-phenylethyl alcohol to acetophenone. The concave Au nanocubes were prepared by the seed growth method using cetyltrimethylammonium chloride as a capping agent. The supported concave Au nanocubes were obtained by adding alumina powder to concave Au nanocube dispersion after centrifugation. In addition, we prepared supported spherical Au nanoparticles by heating supported concave Au nanocubes at 200°C for 3 h. The acetophenone formation rate of supported concave Au nanocubes was higher than that of supported spherical Au nanoparticles.

Keywords : *Nanocube, Nanocrystal, Gold*

異方形金ナノ結晶は、球状金ナノ粒子とは異なる触媒特性を持つことが知られている¹⁾。アルコール酸化反応に対して、アルミナ上に担持した金ナノキューブが球状金ナノ粒子よりも高い触媒活性を示すことを報告した。金ナノキューブの表面が凹型になった表面凹型金ナノキューブは、金ナノキューブよりも高い触媒活性を示すことが期待される。そこで本研究では、アルミナ担持表面凹型金ナノキューブを調製し、その触媒特性を評価した。

表面凹型金ナノキューブの合成は、保護剤にセチルトリメチルアンモニウムクロリド (CTAC) を用いたシード成長法により行った。TEM 観察を行ったところ、Figure 1 のような表面凹型金ナノキューブを形成したことが示された。さらに、その分散液から CTAC を洗浄除去した後に、アルミナを加えることでアルミナ担持表面凹型金ナノキューブを得た。その後、洗浄操作により、CTAB の除去を再度行った。また、形状による影響について調べるため、担持表面凹型金ナノキューブを 200°C で 3 時間焼成し、担持球状金ナノ粒子を調製した。触媒特性は、1-フェニルエチルアルコールからアセトフェノン生成する酸化反応により評価した。その結果、担持表面凹型金ナノキューブは、担持球状金ナノ粒子よりも高いアセトフェノン生成速度を示すことが分かった。

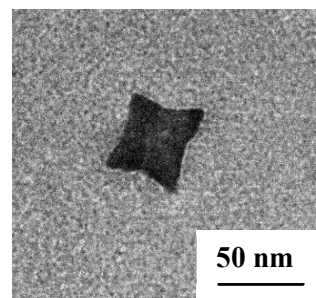


Figure. 1 TEM image of concave Au nanocube.

- 1) Y. Imura, S. Furukawa, K. Ozawa, T. Kawai, T. Komatsu, *RSC Adv.* **2016**, 6, 17222-17227.

RuSn Solid-Solution Alloy Nanoparticles and Their Enhanced Hydrogen Evolution Reaction Activity

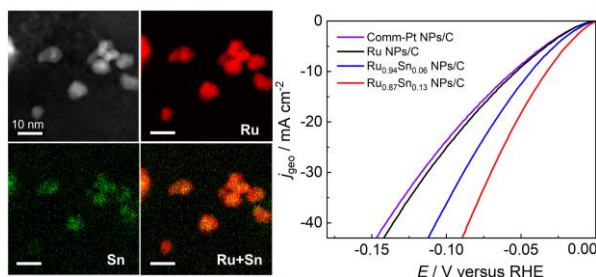
(¹Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ., ²Hakubi Center, Kyoto Univ., ³URC, Kyushu Univ., ⁴Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., ⁵JASRI/SPring-8, ⁶Grad. Sch. Sci., Osaka Metro. Univ., ⁷NIMS) ○Xin Zhou,¹ Megumi Mukoyoshi,¹ Kohei Kusada,^{1,2} Tomokazu Yamamoto,³ Takaaki Toriyama,³ Yasukazu Murakami,^{3,4} Shogo Kawaguchi,⁵ Toshiaki Ina,⁵ Yoshiki Kubota,⁶ Okkyun Seo,^{5,7} Osami Sakata,^{5,7} and Hiroshi Kitagawa¹

Keywords: Ru; Sn; Solid-Solution Alloy; Nanoparticles; Hydrogen Evolution Reaction

Platinum group metal (PGM) alloy nanoparticles (NPs) have been widely studied due to their excellent catalytic properties.^{1,2} However, PGMs are scarce and expensive resources, and therefore alloying with non-noble metals would be an effective way of reducing the usage of PGMs. Sn is a non-precious metal with the potential to be an efficient alloy catalyst.^{3,4}

In this work, the novel RuSn solid-solution alloy NPs were synthesized via electrochemical cyclic voltammetry sweeping of RuSn@SnO_x NPs. A polyol reduction method was used for the synthesis of RuSn@SnO_x NPs. Energy-dispersive X-ray mapping revealed that the Ru and Sn elements are randomly distributed in RuSn alloy NPs. Synchrotron X-ray diffraction pattern showed that the RuSn alloy NPs have a face-centered cubic crystal structure. Compared with monometallic Ru NPs, the RuSn alloy NPs showed improved hydrogen evolution reaction (HER) performance. The overpotential of RuSn NPs/C at a current density of 10 mA cm⁻² was 33.2 mV, lower than those of monometallic Ru NPs/C (53.5 mV) and commercial Pt NPs/C (55.8 mV). The downward shift of the d-band center in RuSn NPs effectively regulates the adsorption energy of intermediate H_{ads}, and thus enable the RuSn solid-solution alloy NPs to exhibit excellent HER catalytic properties.

This research was partially supported by “Demonstration Project of Innovative Catalyst Technology for Decarbonization through Regional Resource Recycling”, the Ministry of the Environment, Japan.



1) K. Kusada and H. Kitagawa, *Adv. Mater.*, **2016**, 28, 1129–1142. 2) S. Alayoglu and B. Eichhorn, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17479–17486. 3) L. Su, X. Fan, Y. Jin, H. Cong and W. Luo, *Small*, **2023**, 19, 2207603. 4) Z. Wang, Z. Lin, Y. Wang, S. Shen, Q. Zhang, J. Wang and W. Zhong, *Adv. Mater.*, **2023**, 35, 2302007.

イミド骨格を有する新規機能性液体材料の開発(相模中研¹、北里大院²)

○磯田 恭佑¹、大村 拓実^{1,2}、森迫 祥吾¹

Development of liquid materials based on imide moieties (¹SCRI, ²Graduate School of Science, Kitasato University) ○Kyosuke ISODA¹, Takumi Omura^{1,2}, Shogo Morisako¹

Solvent-free liquid materials have much attention as low environmental-loaded soft materials that can be used by anyone, anytime, anywhere, without using volatile organic solvents., which have the potential to achieve some of the Sustainable Development Goals (SDGs) as an alternative to solid materials. Herein, we report on development novel imide-based liquid materials. This imide-based liquid material is capable of dissolving various π -conjugated molecules as solute. Since the imide-based liquid can behave as electron acceptor, the degree of charge-transfer can be tuned by selecting π -conjugated molecules, which were found to be dependent upon HOMO levels of them.

Keywords : *imide materials; Supramolecular chemistry; Charge-transfer complex; Sensing material, Stimuli-responsive liquid materials*

有機溶媒フリーの液体材料は、揮発性有機溶剤を使用せず、いつでも、どこでも、誰でも使用できる環境負荷の低いソフトマテリアルとして注目されており、固形材料に代わる持続可能な開発目標 (SDGs) の一部を達成する可能性を秘めた機能性材料である。これまで我々は、**imide** 骨格を有する **pyromellitic diimide** を用いた新規液体材料を開発しており、当該液体を溶媒として様々な π 共役化合物を溶解することで、電荷移動錯体/**exciplex** を形成することが可能となり、様々な発光色を有する液体材料および刺激応答材料への応用を行ってきた。¹そこで本研究ではさらなる液体材料の開発のために、**pyromellitic diimide** よりもさらに π 共役部位を拡張した液体材料の開発に成功したので報告する。²

今回開発した液体材料は、**naphthalene diimide** 骨格からなり、室温にて過冷却液体状態をとり、水色発光特性を示した。また、当該液体は **naphthalene** を溶解することで黄緑色発光溶液へと変化することが明らかとなった。さらに、溶解する **naphthalene** 誘導体へ様々な置換基を導入したところ、発光色を制御可能であることが分かった。一方、**N,N**-dimentylamino **naphthalene** (**Me₂N-NA**) を溶解した溶液は、発光を示さずに電荷移動錯体形成由来の濃青色を示した。

その他に **naphthalene** 骨格よりも π 共役部位を拡張した誘導体を溶解したところ、**Me₂N-NA** 溶液同様に発光色を示さずに、電荷移動錯体の形成が示唆される結果となった。上記の発光色の変化や電荷移動錯体形成を解明するために **DFT** 計算を行ったところ、**naphthalene diimide** 骨格の **LUMO** と溶解した誘導体の **HOMO** 準位と関連がある示唆される結果が得られた。

- 1) Takumi Omura, Shogo Morisako, Kyosuke Isoda*, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 9352. (selected as cover picture); Yuya Tanabe, Hiroki Tsutsui, Shinya Matsuda, So Shikita, Takuma Yasuda, Kyosuke Isoda*, **2023**, *ChemPhotoChem*, e202200287. (selected as cover picture); 特開 2024-109062 ; 特願 2024-194222; 特願 2024-231482
- 2) 特願 2024-038536

炭酸水による固体基板に付着した油汚れの洗浄機構の解明

(信州大工¹・花王(株)²) ○中村 智哉¹・小寺 孝範^{1,2}・酒井 俊郎¹

Cleaning mechanism of oil stains stuck on solid substrate by carbonated water (¹*Faculty of Engineering, Shinshu University*, ²*Kao Corporation*) ○Tomoya Nakamura,¹ Takanori Kotera,^{1,2} Toshio Sakai¹

Detergency of oil stain stuck on glass (GL) and polypropylene (PP) substrates in carbonated water was examined to elucidate the cleaning mechanism of oil stains on solid substrates with carbonated water. The detergency of oil stains on the GL and PP substrates were similar for oil stains on both substrates. In addition, we found that the removal behavior of oil stains from solid substrate differed between GL and PP substrates.

Keywords : *Cleaning; Solid substrate; Oil stain; Bubble; Carbon dioxide*

【緒言】近年、世界的な人口増加に伴い、洗浄などに使用される界面活性剤の使用量が増加している。一方で、界面活性剤の原料となるパーム油の生産量には限りがあるため、パーム油の供給が界面活性剤の需要に追い付かない状況となりつつある。そのため、界面活性剤を使用しない洗浄技術の開発が求められている。そこで、我々は、界面活性剤を使用しない洗浄技術の開発を目的として、二酸化炭素バブル（炭酸水）を用いた固体基板上に付着した油汚れの洗浄について検討してきた。その結果、液体状油汚れが付着したガラス（GL）基板、ポリプロピレン（PP）基板を炭酸水に浸漬すると、約 70%の油汚れが洗浄できることが明らかとなった。本研究では、炭酸水による固体基板に付着した油汚れの洗浄機構を解明することを目的とする。

【実験】油汚れのモデル油脂として固体状油である牛脂、液体状油である菜種油とそれらの混合油を使用した。炭酸水（75 mL CO₂/100 mL H₂O at 25°C）は炭酸水メーカー（Multi Sparkle II）を用いて超純水から作製された。固体（GL、PP）基板に付着した油汚れの洗浄率は、油 2.5 μL を計 16 滴付着させた固体基板を 25°Cにおいて炭酸水 250 mL に 30 min 浸漬させ、洗浄前後の固体基板に付着している油の重量差から算出された。比較洗浄液として超純水が使用された。さらに、炭酸水による固体基板に付着した油汚れの洗浄機構を解明するため、油溶性染料である Sudan IIIにより着色された油汚れを固体基板に付着させ、固体基板からの油汚れの脱離挙動を観察した。

【結果・考察】油汚れ（牛脂/菜種油=0.2/0.8 重量比）が付着した GL、PP 基板を炭酸水に浸漬するといずれの基板においても約 70%の油汚れが洗浄され、超純水では約 10%の油汚れが洗浄された。そこで、炭酸水による固体基板に付着した油汚れの洗浄機構を解明するため、炭酸水中での固体基板に付着した油汚れの脱離挙動を観察した。その結果、GL 基板に付着した油汚れの場合、バブルが油に付着した後、バブルが成長してバブル径が大きくなり浮力を受けて浮上する際にバブルと共に油汚れが GL 基板から脱離する様子が観察された。一方で、PP 基板に付着した油汚れの場合、バブルが PP 基板に付着して、そのバブルが PP 基板上を上昇しながら油と接触し、バブルが浮上する際にバブルと共に油汚れが PP 基板から脱離する様子が観察された。

粗視化分子シミュレーションを用いた油滴駆動の分子モデリング

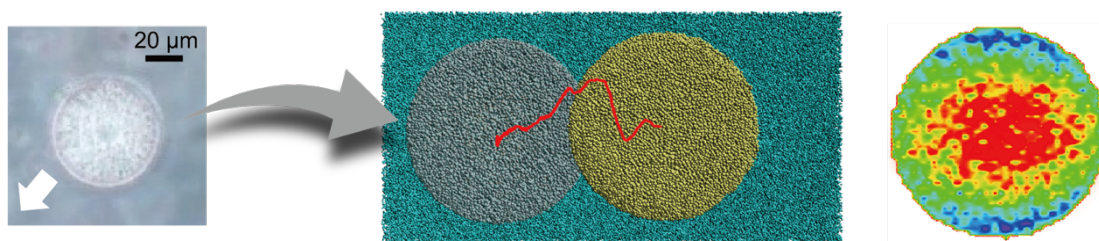
(慶應大理工) 佐々木 謙・石渡 悠幹・上野 和輝・小島 知也・伴野 太祐・○荒井 規允

Molecular Modeling of Active Oil Droplet Propulsion Using Coarse-Grained Molecular Simulation (*Keio University*) Ken Sasaki, Yuuki Ishiwatari, Kazuki Ueno, Tomoya Kojima, Taisuke Banno, ○Noriyoshi Arai

This study employed dissipative particle dynamics (DPD) simulations to investigate the self-propelled motion of oil droplets in water–oil–surfactant systems. It is the first attempt to replicate self-propulsion models of oil droplets at the molecular level, contrasting previous simulations focused on Brownian motion and hydrodynamic behavior of colloidal particles. The DPD model reproduced droplet propulsion and visualized internal Marangoni flow, showing that larger droplet radii and more significant interfacial tension differences increase propulsion speeds. Additionally, surfactants with more potent oil–oil repulsion enhanced propulsion speed, suggesting that surfactant-induced local structures are crucial for self-propulsion.

Keywords : Active matter; Oil droplet; Molecular Simulation; Dissipative Particle Dynamics

本研究では、粗視化分子シミュレーションを用いて、水-油-界面活性剤系における油滴の自己駆動現象を調べた¹⁾。ブラウン運動やコロイド粒子の流体力学的挙動に焦点を当てたこれまでの研究とは対照的に、油滴の自己駆動現象を分子レベルのシミュレーションで再現した。粗視化分子シミュレーションの一種である DPD 法によって、油液滴駆動における内部のマランゴニ流を可視化し、液滴半径が大きく、界面張力の差が大きいほど推進速度が速くなることを示した。さらに、より強力な油-油反発を持つ界面活性剤が推進速度を向上させたことから、界面活性剤による局所構造が自己推進に重要であることが示唆された。



1) K. Sasaki, Y. Ishiwatari, K. Ueno, T. Kojima, T. Banno, N. Arai, *Chem. Phys. Lett.* **2024**, 857, 141680.

乳化剤フリー油中水滴型 (EF-W/O) エマルションの物性に及ぼす超音波の逐次照射の影響

(信大工¹・東京フード株式会社²) ○鈴森 舜介¹・武井 和音^{1,2}・酒井 俊郎¹
Effect of sequential ultrasound irradiation on the properties of emulsifier-free water-in-oil (EF-W/O) emulsions (¹*Faculty of Engineering, Shinshu University*, ²*Tokyo Food Corporation*)
○Shunsuke Suzumori,¹ Kazuo Takei,^{1,2} Toshio Sakai¹

We have studied the preparation of emulsifier-free oil-in-water emulsions (EF-O/W-Ems) using ultrasound (US). We revealed the decrease in the oil droplet size and increase in the colloidal stability of EF-O/W-Ems prepared using low-frequency US by sequential irradiation with medium-frequency and high-frequency US. In this study, we examined the effects of sequential US irradiation on the properties (water droplet diameter, dispersion stability, and water state) of emulsifier-free water-in-oil emulsions (EF-W/O-Ems).

Keywords : *Emulsifier-free; Water-in-oil emulsion; Ultrasound; Sequential irradiation; Emulsion property*

【緒言】エマルションは油と水が過渡的に混合したコロイド分散系であるため、熱力学的に不安定である。そのため、一般にエマルションの調製には界面活性剤などの乳化剤が使用され、エマルションは分散安定化されている。一方、近年では安心・安全なエマルション製品が求められるようになり、界面活性剤などの添加剤の使用量を削減する、使用しない乳化処方の開発が進められている。我々は、界面活性剤などの乳化剤を一切使用せず、超音波を用いて油と水のみを乳化した乳化剤フリーエマルション (EF-Em) の調製技術の開発に取り組んできた。その結果、低周波超音波を用いて乳化した後、中周波、高周波超音波を逐次的に照射すると乳化剤フリー水中油滴型エマルション (EF-O/W Em) 中の油滴径が小さくなり、分散安定性が向上することを明らかとした[Kamogawa, Sakai et al. *Langmuir* 2004]。そこで、本研究では、乳化剤フリー油中水滴型エマルション (EF-W/O Em) の物性 (分散安定性、粒子径、水の状態) に及ぼす異なる周波数の超音波の逐次照射の影響について検討した。

【実験】EF-W/O Em は 25 mL のトリオレイン (TO) 中に所定量 (0.02~0.5 mL) の超純水を加え、バス型超音波照射器 (28 kHz, 300 W, 5 min) を用いて調製された。調製された EF-W/O Em に 200 kHz 超音波、950 kHz 超音波を照射、あるいは、200 kHz 超音波と 950 kHz 超音波を逐次的に照射することにより超音波の周波数と逐次照射の影響について検討した。EF-W/O Em の分散安定性は、紫外可視分光光度計 (UV-Vis) を用いた EF-O/W Em の濁度の経時測定と目視による経時観察により評価された。また、EF-W/O Em 中の水滴径は粒度分布測定装置を用いて評価された。さらに、EF-W/O Em 中の水の状態は、フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) の ATR 法により測定された EF-W/O Em 中の水の OH 伸縮振動に由来する吸収帯 (3800~3000 cm⁻¹) を波形分離することにより評価された。

【結果・考察】油 25 mL 中に超純水を添加して 28 kHz 超音波照射すると、油中の水の含有量が 0.02 mL までは透過な液体であったのに対して、油中の水の含有量が 0.03 mL 以上になると油が白濁して EF-W/O Em となった。28 kHz 超音波を用いて調製された EF-W/O Em に高周波超音波を逐次照射すると、EF-W/O Em の濁度が低下した。すなわち、EF-W/O Em に高周波超音波を照射すると、EF-W/O Em は分散不安定化 (解乳化) することが明らかとなった。また、EF-W/O Em に高周波超音波を逐次照射すると、EF-W/O Em 中の水滴径が大きくなることが分かった。これらのことから、EF-W/O Em に高周波超音波を逐次照射すると、水滴径が大きくなり、水滴が沈降することにより EF-W/O Em が不安定化 (解乳化) することが明らかとなった。さらに、FT-IR を用いて EF-W/O Em 中の水の OH 伸縮振動に由来する吸収帯 (3800~3000 cm⁻¹) を波形分離すると EF-W/O Em 中の水には 3 つの状態があり、高周波超音波を逐次照射すると、3 つの状態の割合が変化することが明らかとなった。

水素結合形成状態に依存した水分子の振動強結合状態評価

(北大理¹・北大院理²・JST-さがけ³) ○岩佐 敦己¹・板谷 昌輝²・福島 知宏^{2,3}・村越 敬²

Evaluation of Vibrational Strong Coupling of Water depending on Hydrogen Bonding Network (¹Faculty of Science, Hokkaido University, ²Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University, ³JST-PRESTO) ○ Nobuki Iwasa,¹ Masaki Itatani,² Tomohiro Fukushima,^{2,3} Kei Murakoshi²

The hydrogen bond network of water depends on the molecular environment such as the presence of solutes and temperature. In this study, we evaluated vibrational strong coupling state of water as a function of temperature. We investigated that homogeneous broadening of the vibrational mode can lead to a single or a small number of pairs of polaritonic states even in the presence of the complex hydrogen bonding network.

Keywords : Vibrational Strong Coupling; Water; Hydrogen Bonding.

【序論】水の OH 伸縮振動は水素結合状態に応じて複数種類に分類することができ、溶質や温度変化などに応じて水素結合ネットワークが鋭敏に変化する。水の振動モードと共振器の光学モードが近接することで発現する振動強結合は、水の関与する化学反応や溶媒和などの分子物性制御が実現する。本研究では Fabry-Perot 共振器を用いて OH 伸縮振動と振動強結合状態として、*in-situ* で温度を変化させ赤外分光計測および解析を行った。

【実験】CaF₂ 基板に Ti 2 nm、Au 8 nm、SiO₂ 20 nm を蒸着し、向かい合わせにすることで Fabry-Perot 共振器を作製した。共振器内に水を注入し、共振器長を制御した。恒温槽を用いて 10°C から 40°C の範囲で昇温速度を 0.8°C / min.、降温を 0.4°C / min. で温度制御に同期して赤外分光計測を行った。

【結果と考察】Figure に温度制御に同期した赤外分光透過スペクトルの 2 次元プロットを示す。セルの温度制御に伴い共振器長は 3.3 μm から 3.6 μm の間での可逆的な変化が確認された。10°C と 40°C での赤外分光測定透過スペクトルでは、4000 cm⁻¹ より高波数側の領域において共振器モードに由来するピークが観測され、3400 cm⁻¹ 近傍に 3 次の共振器モードと結合した振動強結合に由来する 2 準位のポラリトンが観測された。超強結合状態の形成に伴い、水分子の振動モードが水素結合ネットワーク強度に依存して均一広がりを変調する可能性が示唆された。以上の検討から温度変調によって、水素結合ネットワークの変化に依存した振動強結合状態の評価が可能となることが示された。

【参考文献】T. Fukushima *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, *46*, 25832-25840.

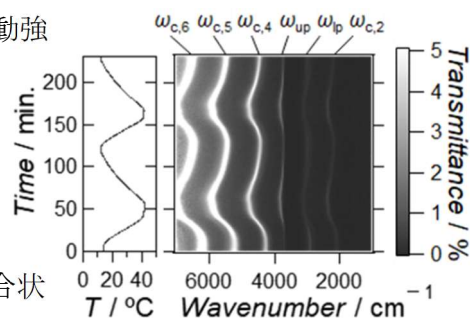


Figure. Temperature dependence of the IR transmission spectrum of water in cavity. ω_c is Cavity Mode and bond order. ω_{up} and ω_{lp} are upper and lower polariton.