

アカデミックプログラム [B講演] | 07. 無機化学：口頭B講演

📅 2025年3月26日(水) 15:55 ~ 17:15 🏢 [C]C303(第2学舎 2号館 [3階] C303)

[[C]C303-1vn] 07. 無機化学

座長：加藤 大地、戸田 健司

📌 日本語

15:55 ~ 16:15

[[C]C303-1vn-01]

尿素を用いたプロアニオン法による希土類カルボジイミドの合成

○住岡 大海¹、樽谷 直紀¹、片桐 清文¹、犬丸 啓¹ (1. 広島大院先進理工)

📌 英語

16:15 ~ 16:35

[[C]C303-1vn-02]

Luminescence-absorption hybrid thermometry towards self temperature sensing of molecule-based magnetic materials

○Junhao Wang¹, Jakub J. Zakrzewski², Mikolaj Zychowicz², Hiroko Tokoro¹, Szymon Chorazy², Shin-ichi Ohkoshi³ (1. University of Tsukuba, 2. Jagiellonian University, 3. The University of Tokyo)

📌 日本語

16:35 ~ 16:55

[[C]C303-1vn-03]

単分散ナノシートからなる階層構造ファイバー

○宮元 展義^{1,2,3}、岩野 広幸²、野中 直也² (1. 福岡工業大学工学部、2. 福岡工業大学大学院工学研究科、3. 広島大学WPI-SKCM2)

📌 日本語

16:55 ~ 17:15

[[C]C303-1vn-04]

新規なWater-Assisted Solid-State Reaction法を用いるナノセラミックスの合成

○戸田 健司¹ (1. 新潟大学)

尿素を用いたプロアニオン法による希土類カルボジイミドの合成

(広島大院先進理工) ○住岡 大海・樽谷 直紀・片桐 清文・犬丸 啓

Synthesis of Rare Earth Carbodiimides via the Proanion Method Using Urea (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Oomi Sumioka, Naoki Tarutani, Kiyofumi Katagiri, Kei Inumaru

“Supra-ceramics”, which is the inorganic materials including molecular ions, have superior potentials as the functional materials compared with traditional ceramics. The rare earth (oxy)carbodiimides containing molecular NCN^{2-} ion can be used as host materials for phosphors. Traditionally, these compounds have been synthesized by hazardous and complicated methods; heat-treatment under stream of NH_3 gas and solid-state metathesis reaction. In contrast, our group has successfully developed a simple method for synthesis of rare earth oxycarbodiimides $\text{RE}_2\text{O}_2(\text{NCN})$ (RE : rare earth elements) using urea as a “proanion”. In this study, we investigated the synthesis of rare earth carbodiimides $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$ by the proanion method. $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$ ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Yb}$) are successfully obtained as a single phase via heat-treatment of mixture of $\text{RE}(\text{OH})_3$ and excess amount of urea. This indicates the possibility of the proanion method for comprehensive synthesizing $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$.

Keywords : Supra-ceramics; Proanions; Urea; Rare Earth Carbodiimides

分子性イオンは単原子イオンにはない特性を有しており、これを包含した無機材料「超セラミックス」は機能創出の大きな可能性を秘めている¹⁾。分子性イオンの一種である NCN^{2-} イオンを含む希土類(オキシ)カルボジイミドは蛍光体のマトリックス材料等として利用可能である。従来、これらは真空封入が必要な固相メタセシス法や有害な NH_3 雰囲気での焼成によって合成されてきた。一方、当グループでは希土類オキシカルボジイミド $\text{RE}_2\text{O}_2(\text{NCN})$ (RE : 希土類元素)を安全かつ安価な尿素を用いた熱処理で簡便に合成することに成功している^{2,3)}。尿素のように反応過程で目的の分子アニオンに変化する化合物を当グループでは「プロアニオン」と定義し、これを用いた合成法を「プロアニオン法」とした。本研究では、尿素を用いたプロアニオン法によって希土類カルボジイミド $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$ の合成を試みた。 $\text{Nd}(\text{OH})_3$ と尿素を混合して N_2 雰囲気下で熱処理すると、尿素量が少ない場合は $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{NCN})$ が生成し、尿素量を大幅に増やすことで $\text{Nd}_2(\text{NCN})_3$ をほぼ単相で合成することに成功した(**Fig. 1**)。プロアニオン法を他の RE の系にも適用することで、 $\text{RE}_2(\text{NCN})_3$ を網羅的に合成できる可能性がある。

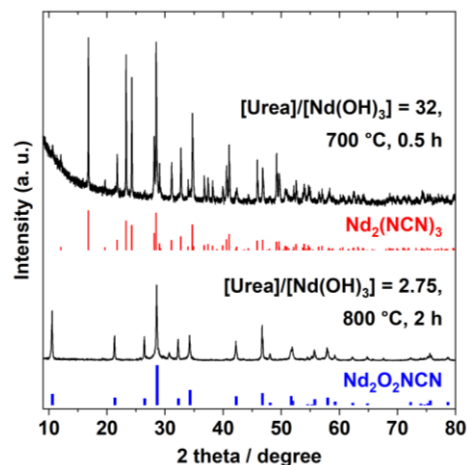


Fig. 1. XRD patterns of the samples prepared by heat-treatment of mixtures of $\text{Nd}(\text{OH})_3$ and urea with various conditions.

1) K. Maeda *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2024**, 25, 2416384. 2) K. Katagiri *et al.*, *Ceram. Int.* **2019**, 45, 9325. 3) O. Sumioka *et al.*, *Inorg. Chem.* **2024**, 63, 15539.

Luminescence–absorption hybrid thermometry towards self temperature sensing of molecule-based magnetic materials

(¹*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, ²*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University*, ³*Graduate School of Science, The University of Tokyo*)

○Junhao Wang,¹ Jakub J. Zakrzewski,² Mikolaj Zychowicz,² Hiroko Tokoro,¹ Szymon Chorazy,² Shin-ichi Ohkoshi³

Keywords: Luminescence; Absorption; Thermometry; Single-molecule magnet; Lanthanide

Accurate temperature sensing at the molecular level is a critical prerequisite for achieving precise control over advanced functional materials and devices, such as molecular magnets, miniaturized electronic systems, and quantum technologies. To develop non-invasive, self-referenced temperature sensing methods for nanoscale objects, we focused on single-molecule magnets (SMMs), which exhibit magnetic memory effects at the sub-nanometer scale, and designed functional SMMs capable of self-thermometry using lanthanide-centered luminescence.^{1–3}

By utilizing the near-infrared (NIR) emission of Yb³⁺ ions, we developed an SMM, [Yb^{III}(hmpa)₄][Co^{III}(CN)₆]₂ (hmpa = hexamethylphosphoramide), which demonstrates luminescence thermometry functionality with reliable performance in the temperature range of 50–175 K.¹ To enable thermometry using visible emission, we designed green-emissive SMMs by incorporating Tb³⁺ ions within a highly symmetrical coordination framework, Tb^{III}[Co^{III}(CN)₆]_n.³ This system exhibits wide overlap between the dual functionalities of luminescence thermometry and SMM behavior at lower temperatures (7–42 K).

However, such an approach faces the challenge that some lanthanide ions are inherently non-emissive. To address this limitation, we have recently been developing versatile optical thermometers that mimic the thermometry features of the above SMMs by utilizing the optical absorption properties of lanthanide ions in conjunction with adjacent luminophores. This approach has been attempted using lanthanide ions such as Ho³⁺, Er³⁺, and Nd³⁺. Our goal is to push the boundaries of this field by expanding its applications through innovative emission–absorption hybrid molecular temperature probes.

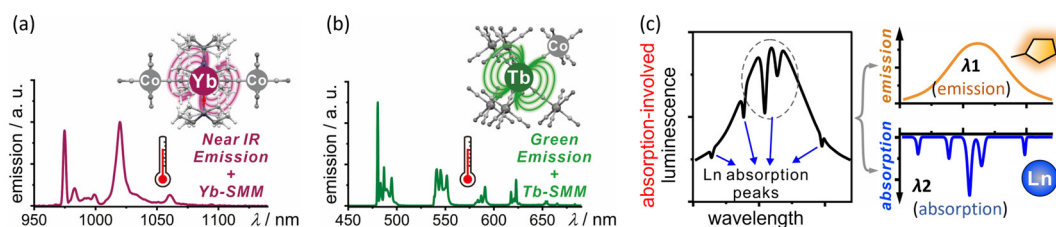


Figure 1. SMM-based luminescence thermometers using Yb³⁺-centered NIR emission (a) and Tb³⁺-centered green emission (b), and concept absorption–emission hybrid thermometer (c).

1) J. Wang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 3970–3979. 2) J. Wang et al., *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 730–741. 3) J. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e2023063.

単分散ナノシートからなる階層構造ファイバー

(福岡工大工¹・福岡工大院工²・広大 WPI-SKCM³) ○宮元 展義^{1,2,3}・岩野 広幸²・野中 直也²

Hierarchical fibers comprised of monodisperse nanosheets (¹*School of Engineering, Fukuoka Inst. Technol.*, ²*Graduate School of Engineering, Fukuoka Inst. Technol.*, ³*WPI-SKCM², Hiroshima Univ.*)○Nobuyoshi Miyamoto,^{1,2,3} Hiroyuki Iwano,² Naoya Nonaka²

We recently succeeded in obtaining unique columnar nanofibers (Col-NFs) and their bundles (Col-Buns) composed of stacked monodisperse nanosheets (mNS) [1]. Col-NFs and Col-Buns are obtained by combination of variety of cationic species and mNS so that their functions and property are tunable. We can expect wide range of applications of these materials for polymer fillers, photocatalyst, etc., if we can control macroscopic orientation and superstructures. In this study, we demonstrate the orientation and superstructure formation of the ColBuns under AC electric field.

The long-axis of the Col-Buns were aligned parallel to the electric field immediately after application of the electric field, followed by formation of superstructures. At high frequencies (100 kHz) or low salt concentration (10^{-6} M), the Col-Buns were connected end-to-end into long fibrous superstructures with the length of sub-mm that is much larger than the length of the Col-Bun. In contrast, at lower frequencies (10 kHz) or higher salt concentrations (10^{-4} M), wavy superstructures perpendicular to the electric field were formed through stacking of Col-Buns side-by-side. The formation of the long fiber is explained by electrostatic attraction between induced dipoles on Col-Buns.

Keywords : *columnar nanofiber, monodisperse nanosheets, titanate, polymer composite*

我々は最近、単分散ナノシート (mNS) が積み重なって構成されるユニークな積層型ナノファイバー (Col-NF) やそのバンドル (Col-Bun) の合成に成功した[1]。Col-NF や Col-Bun は様々なカチオン種と mNS の組み合わせによって得られ、機能や特性を幅広く制御出来る。さらに ColNF の巨視的な配向や集合構造を制御出来れば、高分子の充填材や光触媒など、様々な機能性材料としての応用が期待される。本研究では、ナノファイバーの交流電場下での Col-Bun の配向と超構造形成を明らかにした。

電場を印加すると、Col-Bun の長軸は電場と平行に配向し、その後 Col-Bun が集合した超構造が形成された。高周波 (100 kHz) または低塩濃度 (10^{-6} M) では、Col-Bun の端と端がつながってミリメートルスケールの繊維状の構造を形成した。一方、低周波数 (10 kHz) または高塩濃度 (10^{-4} M) では、電場と垂直方向に Col-Bun が積み重なった構造が形成された。これらの構造形成は、Col-Bun 上に生じた誘起双極子間の静電引力によって説明される。

1) N. Miyamoto, M. Miyoshi, R. Kato, Y. Nakashima, H. Iwano, T. Kato, *Sci. Adv.* **2024**, *10*, eadk6452.

新規な Water-Assisted Solid-State Reaction 法を用いるナノセラミックスの合成

(新潟大院自然) ○戸田 健司

Synthesis of Nano-ceramics using Novel Water-Assisted Solid-State Reaction method
(Graduate School of Science and Technology, Niigata University) ○Kenji Toda

Nanosized ceramic materials were synthesized using a novel water-assisted solid-state reaction (WASSR) method. Nanoparticle materials can be synthesized by simply storing or mixing with a small amount of water (typically 10wt%) in a reactor at low temperatures below 500 K. LiCoO_2 , SrMoO_4 , BiVO_4 , YVO_4 , $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$, CsPbCl_3 and BaTiO_3 nano-crystallites could be synthesized by the WASSR method below 500 K.

Keywords : *Soft chemistry; Water; Solid-state reaction; Nano particle; Crystallite*

原料粒子に微量の水を加え、室温で混合または密閉容器の中で 200°C 以下の低温で保持するだけで、ナノスケールの粒子サイズを持つセラミックス材料を合成することに成功した。原料粒子は溶媒に溶解性を持つ必要は無く、安定かつ安価な酸化物や炭酸塩であっても良い。これらの合成法を、微量の水により固相反応が加速することから Water-assisted solid-state reaction 法 (WASSR 法) と名付けた。現在までに LiCoO_2 、 SrMoO_4 、 BiVO_4 、 YVO_4 、 $\text{Ba}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}$ 、 CsPbCl_3 および BaTiO_3 のナノ粒子の低温合成に成功している。ナノ粒子は、結晶子すなわちナノサイズの単結晶であり、そのサイズは 20 nm 以下である。重要な因子は原料粒子の固体酸性と固体塩基性の差が大きいことであり、水により固体の酸塩基反応が促進されていると考えられる。低温での加熱、安価な原料そして少量の水の添加という特徴から WASSR 法は従来のナノ粒子合成法と比較して極めて簡便かつ安全であり、量産性から見ても低コストである有望な合成法と言える。

謝辞

本研究の一部は、科研費基盤研究(B) (一般)「水により加速する固相反応のメカニズム解明にむけた水の役割の解明」として実施された。

1) T. Kaneko, S. W. Kim, A. Toda, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki, and D. H. Yoon, *Sci. Adv. Mater.*, **2015**, 7, 1502.

2) T. Hasegawa, S-W. Kim, Y. Abe, M. Muto, M. Watanabe, T. Kaneko, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, and Y. Kudo, *RSC Advances*, **2017**, 7, 25089.

3) S-W. Kim, T. Hasegawa, M. Watanabe, M. Muto, T. Terashima, Y. Abe, T. Kaneko, A. Toda, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, E. Kawakami, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki and D. H. Yoon, *Appl. Spect. Rev.*, **2017**, 52, 1.