

アカデミックプログラム [A講演] | 19. コロイド・界面化学：口頭A講演

2025年3月28日(金) 15:55 ~ 16:45 [C]C506(第2学舎 2号館 [5階] C506)

[[C]C506-3vn] 19. コロイド・界面化学

座長：橋詰 峰雄、浅川 雅

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[[C]C506-3vn-01]

 π 共役系イオン液体-SBA15複合体が示すモノマー/エキシマーベイポクロミズム○吉良 彩花¹、中村 健人¹、飯山 拓²、二村 竜祐² (1. 信州大院総合理工、2. 信州大理)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[[C]C506-3vn-02]

GO層間に束縛したイオン液体がもたらすN₂/CO₂分離性能の向上○和田 茉美¹、崎間 輝¹、飯山 拓²、二村 竜祐² (1. 信州大院総合理工、2. 信州大理)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[[C]C506-3vn-03]

高温吸着機構を備えた*In-situ* X線散乱測定装置の開発と疎水性ナノ空間中に閉じ込められた水の高温での振る舞い○表山 知加¹、杉山 泰啓¹、飯山 拓¹、二村 竜祐¹ (1. 信州大学)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[[C]C506-3vn-04]

放射光X線回折によるナノ閉じ込め液体の構造評価：分子構造依存性

○水上 雅史¹、大田 昇²、柳町 拓哉¹、渋谷 祐太¹、八木 直人²、栗原 和枝¹ (1. 東北大学、2. 高輝度光科学研究センター)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[[C]C506-3vn-05]

シリケート表面における錯形成反応の観察

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

π 共役系イオン液体-SBA15 複合材料が示すモノマー/エキシマー ベイポクロミズム

(信州大院総合理工¹・信州大理²) ○吉良 彩花¹・中村 健人¹・飯山 拓²・二村 竜祐²
Monomer/ Excimer Vapochromism of π -conjugated ionic liquid-SBA15 composites(¹Graduate
School of Science and Technology, Shinshu University, ²Faculty of Science, Department Chemistry,
Shinshu University) ○Ayaka Kira,¹ Kento Nakamura,¹ Taku Iiyama², Ryusuke Futamura²

Ionic liquids are molten salts that are in a liquid state at room temperature. An ionic liquid with a naphthalene ring in the cation framework as a π -conjugated substituent, called [NMMI][TFSI], exhibits fluorescent emission and we have identified that monomer/excimer emission changes, depending on the neighboring environment of cations. Here, we report vapochromism phenomena of a composite material which we synthesized by incorporation of [NMMI][TFSI] into mesoporous silica SBA15 pores. This material shows monomer/excimer emission changes in response with adsorption and desorption of organic vapors, suggesting the applications of highly sensitive volatile organic vapor sensing with the composite material.

Keywords : Ionic Liquid; Mesoporous silica; fluorescence; π -conjugated molecule

イオン液体とは室温で液体である有機塩を指し、難揮発性であることや高い組成のデザイン性を有することから様々な応用分野で期待されている。我々はこれまでに π 共役系置換基であるナフタレン環をイオン液体のカチオン骨格に組み込んだ[NMMI][TFSI]を合成し、その蛍光発光に対し微視的な観点から検討を行ってきた。特に、[NMMI][TFSI]が示すモノマー/エキシマー発光は溶媒の有無及び溶液濃度によって変化し、カチオン間の隣接環境が発光挙動に影響することを突き止めた。さらに、多孔質材料のナノ空間中では、[NMMI][TFSI]の発光挙動が空間中の導入率で異なることも明らかにしている。本研究では、規則性メソポーラス材料である SBA15 に [NMMI][TFSI]を導入した複合材料(Fig. 1)に対して、有機蒸気を吸脱着させることで発光波長の変化が見られるベイポクロミズム現象を見出したので報告する。

[NMMI][TFSI]の充填率が $\phi=0.50$ の複合材料にクロロホルム蒸気を吸脱着させたことによる蛍光スペクトルを Fig. 2 に示す。実線で示したエキシマー発光の強度が大きな吸着前の蛍光スペクトルは、クロロホルムの吸着によりエキシマー発光の強度が大幅に減少(▲)し、その後クロロホルムの脱着により、エキシマー発光の強度は吸着前程度まで増加した (●)。これらはナフタレン環の π - π スタッキングに由来するカチオン間の隣接構造がクロロホルムの吸脱着で変化することを示しており、複合材料が蒸気をセンシングする高感度光プローブ材料として利用できることを示唆している。当日は溶媒や充填率の違いによる蛍光スペクトルの変化についても示し、複合材が示す新規ベイポクロミズム現象について詳細に議論する。

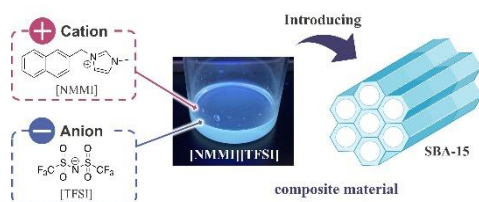


Fig.1 [NMMI][TFSI]-SBA15 複合材料

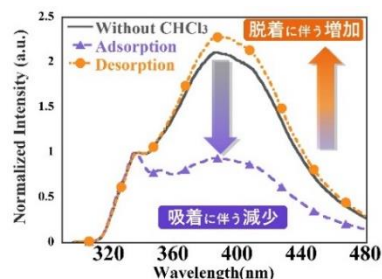


Fig.2 複合体のクロロホルム吸脱着による
蛍光スペクトル変化

GO 層間に束縛したイオン液体がもたらす N₂/CO₂ 分離性能の向上

(信州大院総合理工¹・信州大理²) ○和田茉美¹・崎間輝¹・飯山拓²・二村竜祐²

Enhancement of N₂/CO₂ separation performance by ionic liquid bound between GO layers
(¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Faculty of Science, Shinshu University) ○Mami Wada,¹ Akira Sakima,¹ Taku Iiyama,² Ryusuke Futamura²

Graphene Oxide (GO) has a layered structure of exfoliated graphene sheets that act as a molecular sieve, making it a promising candidate for applications in molecular separation. GO can be easily modified on their chemical and physical properties by forming composites. In this study, we synthesized a composite of GO with an ionic liquid (IL) and the gas permeability of the membrane was investigated. By introducing ionic liquid into GO, the spacing between layers of GO nanosheets is increased, and the introduction of an interaction field with gas molecules. So, it is expected that GO-IL will be molecular-selective and highly permeable membrane materials. As a result, the introduction of the ionic liquid between the layers of the graphene sheets expanded the interlayer spacing, enhancing nitrogen permeability. On the other hand, it was revealed that the permeance of CO₂ decreased, suggesting stronger quadrupole interactions with ions.

Keywords : Graphene Oxide, Ionic Liquid, Membrane Separation method, N₂/CO₂ Separation

Graphene Oxide (GO) は強力な酸化剤でグラファイト層間を剥離させた層状化合物である。剥離したグラフェンシートの積層構造が分子ふるいの役割を果たし、分子分離膜としての応用が期待されている。我々はこれまでに GO 層間にイオン液体を導入した GO-イオン液体複合体 (GO-IL) について研究を行ってきた。イオン液体の導入により GO の積層間隔が広がることに加え、相互作用場の導入により分子選択的で透過性の高い膜材料の合成が期待できる。

本研究では化学的・熱的に非常に安定なイオン液体である [EMIM][TFSI] (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) を導入した GO-IL 膜を調製した。GO 懸濁液に対し少量の IL を混合すると、懸濁液の粘度が大幅に増大した (Fig.1)。このことは GO ナノシートと IL が会合状態を形成することを示唆している。この懸濁液から調製した GO-IL 膜では、GO 膜と比べ N₂ の透過が促進した一方で、CO₂ の透過性が減少した (Fig.2)。このことは、GO 層間においてイオン液体がピラーとして層間を広げ N₂ 透過性を高めることに加え、高い四重極子を有する CO₂ に対しては局所的な相互作用場として働き、その透過を阻害したと考えられる。加えて当日は、複合膜の作製方法による、分子透過性および選択性の違いについても議論する。



Fig.1. Picture of GO and GO-IL, its membranes.

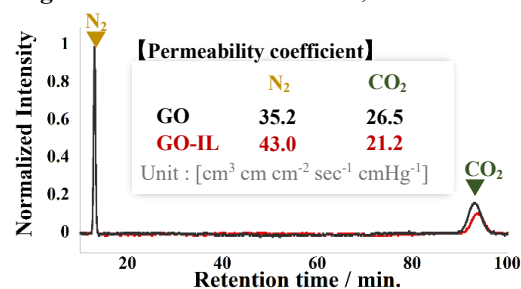


Fig.2. Gas chromatograms of permeated N₂/CO₂ mixtures from GO (black) and GO-IL (red).

高温吸着機構を備えた *In-situ* X 線散乱測定装置の開発と疎水性ナノ空間中に閉じ込められた水の高温での振る舞い

(信大理¹) ○表山 知加¹、杉山 泰啓¹、飯山 拓¹、二村 竜祐¹

Temperature dependence of confined water behaviors in hydrophobic carbon nanopores from *In-situ* X-ray scattering measurement with a brand-new high-temperature adsorption system

(¹Department of Chemistry, Faculty of Science, Shinshu University)

○Chika Omoteyama¹, Yasuhiro Sugiyama¹, Taku Iiyama¹, Ryusuke Futamura¹

Confined water in hydrophobic nanopores shows different physical and chemical properties compared with those of bulk water. The temperature dependence of these properties provides us crucial information to elucidate the anomalous behaviors of confined water, but the effect especially at high temperature is not fully understood. In our presentation, we will report a brand-new vapor adsorption system which enables *in-situ* X-ray scattering measurements at high temperatures and the density changes of confined water at high temperatures.

Keywords : Water behavior; Water adsorption; *In-situ* X-ray scattering measurement; High temperature adsorption system; Development of new device

ナノ空間中の水はバルクとは異なる振る舞いを示し、その相挙動の理解は基礎科学的に重要である。しかしながら室温より高温におけるナノ空間中の水に対する温度依存性の検討は、吸着状態の維持が困難であるため十分に検討されていない。本研究では室温より高温での *in-situ* X 線散乱測定を可能とする新規吸着機構を開発し、高温での疎水性ナノ空間中の水の特異性に迫った。

本研究で開発した新規高温吸着測定装置では、吸着媒を導入する試料部と蒸気が発生する液だめ部がバルブや圧力計を介さず接続されている。本機構を用い、液だめ部と試料部を独立に温度制御し液だめ部の精密な温度制御により蒸気圧を変化させることで、任意の吸着温度・相対圧における測定を可能とした。本装置を用いて飽和吸着近傍で水を吸着した状態の活性炭に対する高温での *in-situ* 小角 X 線測定を行った (Fig. 1)。

細孔径が 1.1 nm である活性炭 A20 では、298 K から 308 K までの昇温で散乱強度が減少したのち、さらなる温度上昇で散乱強度が増加する傾向が見られた。このことは、1 nm 程度の細孔中では水の密度の極大値を示す温度がバルク (277 K) より高温側に存在することを示唆している。一方で、細孔径が 0.7 nm である A7 では、温度上昇により散乱曲線が単調に上昇し、測定範囲において密度の極大が見られないことを示唆している。細孔径により密度の極大を示す振る舞いに違いが見られたことは、基礎科学的に非常に重要な知見である。

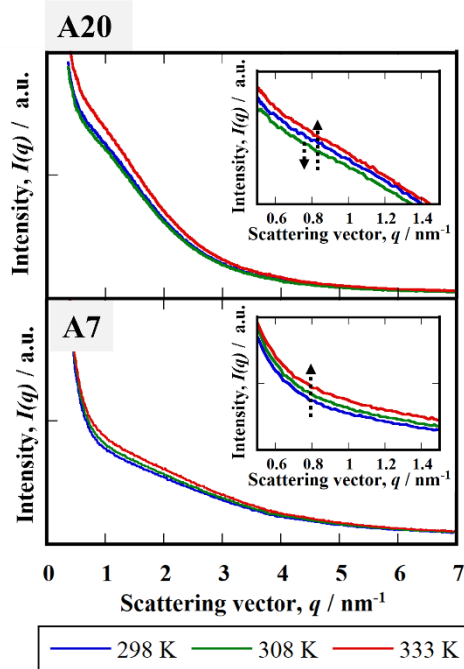


Fig. 1 水を吸着した細孔径の異なる活性炭の小角 X 線散乱曲線

放射光 X 線回折による様々なナノ閉じ込め液体の構造評価

(東北大 NICHe¹・高輝度光科学研究センター²) ○水上 雅史¹・大田 昇²・柳町 拓哉¹・渋谷 祐太¹・八木 直人²・栗原 和枝¹

Structure of Nano-Confined Liquid Studied using Synchrotron Radiation X-Ray Diffraction: Dependence on Molecular Structure (¹New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, ²Japan Synchrotron Radiation Research Institute) ○ Masashi Mizukami,¹ Noboru Ohta², Takuya Yanagimachi¹, Yuta Shibuya¹, Naoto Yagi², Kazue Kurihara¹

Liquids in nano-level gap (nano-confined liquids) exhibit properties quite differ from bulk, such as the formation of ordered structures and a significant increase in viscosity. The properties of nano-confined liquids are of interest as complex systems, and they play an important role in various cutting-edge technologies (friction/lubrication, nanoimprinting, storage, separation and purification, etc.). For molecular level understanding of the nano-confined liquids, we have been studying the properties of nano-confined liquids using a resonance shear measurement (RSM) method, and also enabled a structural investigation of nano-confined liquids using a synchrotron radiation X-ray diffraction measurement.

In this study, we evaluated structures and properties exhibited under nano-confined conditions of a pseudo-spherical liquid molecule OMCTS (octamethylcyclotetrasiloxane), a linear hydrocarbon hexadecane, and branched hydrocarbons (pristane and isocetane).

Keywords : Synchrotron X-ray diffraction; Nano-confined liquids; Structure; Molecular structure

ナノレベルの空間中の液体 (ナノ閉じ込め液体) は、規則的な構造形成や著しい粘度増大などバルクと異なる性質を示す。ナノ閉じ込め液体の特性は複雑系として興味深い対象であり、様々な先端技術 (摩擦・潤滑、ナノインプリント、貯蔵、分離精製など) で重要な役割を担っている。我々は、放射光 X 線回折を用いたナノ厚み液体の構造評価を初めて実現し[1] (図)、共振ずり測定法により評価してきたナノ閉じ込め液体の特性との相関を分子レベルで理解する研究を進めてきた[2]。

本研究では、擬球形液体分子 OMCTS (オクタメチルシクロテトラシロキサン)、直鎖炭化水素であるヘキサデカン、分岐を持つ炭化水素であるプリスタンとイソセタンについて、ナノ閉じ込め下で示す構造と特性の評価を行い、分子構造による特性と構造の違いを検討した。

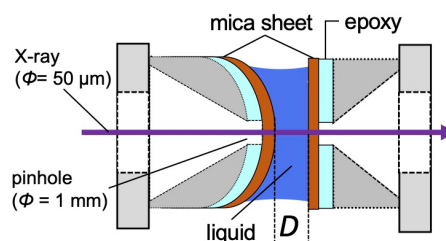


図 ナノ閉じ込め液体の X 線回折測定模式図

Reference

- 1) Structural Change in Smectic Liquid Crystal Nanofilm under Molecular-Scale Confinement Measured by Synchrotron X-ray Diffraction, S. Nakano, M. Mizukami, N. Ohta, N. Yagi, I. Hatta and K. Kurihara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2013**, 52, 035002.
- 2) Structures of Nanoconfined Liquids Determined by Synchrotron X-ray Diffraction, M. Mizukami, T. Yanagimachi, N. Ohta, Y. Shibuya, N. Yagi and K. Kurihara, *Langmuir*, **2022**, 38, 5248-5256.

シリケート表面における錯形成反応の観察

(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) ○船越 悠太¹・平出 有吾²・長瀧 篤子²・江口 美陽^{1,2}

Observation of complexation reaction on silicate surface (¹*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, ²*Advanced Collaborative Research Organization for Smart Society (ACROSS), Waseda University*) ○Yuta Funakoshi¹, Yugo Hirade², Atsuko Nagataki², Mihar Eguchi^{1,2}

We recently found that the complexation reaction of porphyrin molecules is accelerated on the surface of layered aluminosilicate (LAS). Furthermore, we clarified by Arrhenius plot analysis and theoretical calculation that this reaction acceleration is due to the amplification of the frequency factor caused by the polarization of porphyrin molecules on the surface¹⁾. In other words, it can be said that the confirmed reaction acceleration is due to a new mechanism, not a catalytic effect. In this study, we used nanoporous silica instead of layered aluminosilicate and observed the complexation reaction of porphyrin molecules absorbed on its surface. Specifically, we compared the time change in visible absorption spectrum caused by mixing cationic porphyrin with zinc ions with and without nanoporous silica. As a result, we succeeded in capturing the further acceleration of the complexation reaction on the nanoporous silica surface.

Keywords : Aluminosilicates; Collision Frequency; Porphyrin; Complexation Reaction

我々は最近、層状アルミノシリケート(LAS)表面においてポルフィリン分子の錯形成反応が加速されることを見出した。さらに、この反応加速がポルフィリン分子が表面で分極することにより頻度因子の増幅であることを、アレニウスプロットの解析や理論計算などから明らかにしたり。すなわち、確認された反応加速は触媒効果ではない、新しいメカニズムによるものであると言える。本研究では、層状アルミノシリケートの代わりにナノポーラスシリカを用い、この表面に吸着させたポルフィリン分子の錯形成反応を観察した。具体的には、カチオン性ポルフィリンと亜鉛イオンとの混合により可視吸光スペクトルが時間変化する様子を、ナノポーラスシリカの有無で比較した。この結果、ナノポーラスシリカ表面では錯形成反応がさらに加速する様子を捉えることに成功した。

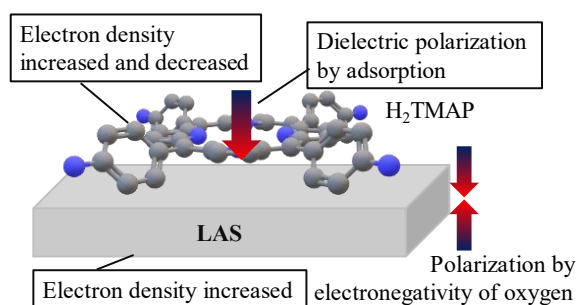


図1 ポルフィリン-LAS構造のイメージ

1) Extraordinary Acceleration of an Electrophilic Reaction Driven by the Polar Surface of 2D Aluminosilicate Nanosheets, M. Eguchi et al. *Small* **2023**, *19*, 2205857.