

2017～2019年度 関西大学研究拠点形成支援経費研究 研究成果報告書

著者	<p>工藤 宏人, 宮前 翼, 上田 正人, 村山 憲弘, 林 順一, 松岡 光昭, 横山 佳帆, 大倉 滉平, 内藤 牧男, 下山 大輔, 関谷 亮, 灰野 岳晴, 池田 勝彦, 森 重雄, 土井 研児, 北垣 壽, 寺内 俊太郎, 五十井 浩平, 白杉 文香, 丸山 徹, Tamaki Mitsuyoshi, Nakamura Keisuke, Nakamura Gou, 齋藤 隆太, 仲村 利樹, 柳谷 仁志, Sakai Takahiro, 中本 光二, 山口 莉嘉, 藤田 智香, 福永 真理, 塩月 康平, 竹田 紘也, 山本 洋揮, 古澤 孝弘, 渡邊 健夫, 大隈 修, 前一 廣, 鈴木 一誓, 柿沼 綾子, 小俣 孝久, 坂本 貴則, 今坂 怜史, 石井 甫泰, 荒木 貞夫, 山本 秀樹, 大堀 静也, 小川 大貴, Kitagawa Kouta, 関 あずさ, Sonoc Alexandru, Jeswiet Jacob, 芝田 隼次</p>
発行年	2020
権利	<p>2-1 ネットワークポリマー事務局の許諾を得て公開しています。 2-4 日本金属学会の許諾を得て公開しています。 2-6 This is a post-peer-review, pre-copyedit version of an article published in International Journal of Metalcasting. The final authenticated version is available online at http://dx.doi.org/10.1007/s40962-019-00310-7. 2-7 This is a post-peer-review, pre-copyedit version of an article published in International Journal of Metalcasting. The final authenticated version is available online at: http://dx.doi.org/10.1007/s40962-018-00292-y. 2-13 This is the accepted version of the article, which has been published in final form at DOI 10.1016/j.micromeso.2018.07.005. 2-14 (C) フォトポリマー学会 この資料は著者最終 ...</p>



関西大学学術リポジトリ
Kansai University Institutional Repository

URL

<http://hdl.handle.net/10112/00020715>

2017～2019 年度
関西大学研究拠点形成支援経費
研究成果報告書

「金属元素を自在に操る超高度な分離システムの確
立を志向した新しい材料とプロセスの開発」

期間：2017年4月1日～2019年3月31日

研究成果報告書

課題; 金属元素を自在に操る超高度な分離システムの確立を志向した新しい材料とプロセスの開発

研究期間 ; 2017 年 4 月 1 日 ~ 2019 年 3 月 31 日

研究代表者 ; 工藤 宏人

研究分担者 ; 丸山徹、上田正人、村山憲弘、林順一

1. 研究概要

本研究グループは、新しい研究分野（シーズ）の創生を目的として、合成化学分野（有機化学、高分子化学）、化学工学分野（資源循環環境工学、湿式処理、反応システム工学、多孔性材料）、および材料科学分野（応用鉱物工学、融体加工学、材料物性学）の融合を図ろうとするものであり、以下に具体的な成果の概要を記した。

・**合成化学分野（工藤 担当）** *t*-ブチルカリックス[n]アレーン(n = 4 and 8)、或いはシクロデキストリンと、2官能性化合物類（ジイソシアナート、ジエポキシド、ジハロゲン化合物）との反応により、分子チューブ状化合物(Botryosin)の合成法を明らかにした。また、ラダー型環状オリゴマーNoria をテンプレートとした機能性ゲル化合物を合成した。以上の合成化合物類は、固定された空孔を有し、化学工学分野において、金属イオン回収材料や、炭酸ガス吸着材料への応用が可能であることを明らかにした。さらに、三次元籠状特殊構造分子の合成法を確立させ、新規な機能性材料への展開の可能性を明らかにした。（論文； 2-1, 2-3, 2-9, 2-14, 2-15）

・**化学工学分野（林・村山担当）** 合成化学分野で合成法を確立させた Noria およびその誘導体を用いて、水溶液中の様々な金属イオンに対する吸着特性を調べた。特筆すべき点は、金イオンの吸着に対して極めて高い選択性を示すことと、Noria に取り込まれた金イオンの一部がメタルにまで還元されることを明らかにしたことである（後に特許出願済み：特願 2019-207362）。一連の結果は、金の選択的回収に適用できる可能性を示すものであり、現在、外部研究機関との新たな共同研究について検討中である。また、*t*-ブチルカリックス[8]アレン[BCA(8)]への種々のガス吸着特性を測定した。その結果、プロパンなどは、ある平衡圧を越えると急激に吸着量が増加（ジャンプ）する特異な現象が見られた。これは、BCA(8)が柔軟な構造であるため、サイズの大きなガスが BCA(8)の構造を押し広げて内部に侵入し、吸着したのではないかと考えられた。さらに、合成化学分野で合成法を確立させた BCA(8)を基盤としたブドウの房状ポリマー (Botryosin) について、ガス吸着性能について詳細に検討し、固定された空孔を有することを明らかにすることができ、今後、金属回収化合物等への応用検討を可能にした。（論文； 2-2, 2-5, 2-10, 2-13, 2-17）

・**材料科学分野（丸山・上田担当）** 湿式処理によって得られる複合水酸化物（前駆体）を焼成することにより、亜鉛系複合酸化物や希土類を含む複合酸化物の合成を行った。材料科学のおよび熱力学的な観点から、前駆体の焼成条件を詳細に検討した。前駆体の合成条件や焼成前の水熱

処理の有無により、得られる複合酸化物の結晶構造や粒子形状、光吸収特性などを制御できる可能性が見いだされた。さらに、様々な複合酸化物の結晶構造や粒子形状、機械的強度におよぼすソルボサーマル処理、粉碎処理および焼成処理の効果について新しい知見を得た。金属酸化物の機能性粉体材料のみならず、飛灰やスラグなどの金属酸化物を主成分とする副産物の有効利用、たとえば、乾式処理によってジオポリマー硬化体を効率よく合成する方法に適用できる可能性が見いだされた。さらに、合成化学分野で合成された Noria や Botryosin を基盤とした化合物の金属元素の取り込み選択性評価について検討をし、有機化合物に含有された金属の定量および定性分析法について確立させ、有機化合物を用いた包接性能評価方法を新たに確立させた。(論文；**2-4, 2-6, 2-7, 2-8, 2-11, 2-12, 2-16**)

以上のように、合成化学分野と化学工学分野および材料科学分野の融合研究として現在も進行中である。当初、三つの分野の融合研究を学会や学術論文としての成果発表を目論んではいたが、まだ、その研究発表までは至っていない。しかしながら、三つの異分野を融合し、一つの大きな研究室として、学生を中心とした多くの研究交流を持てたことは、教員も学生にとっても有意義な研究機会が得られ、将来的な大きな財産になっている。様々な視点より、それぞれの専門分野を再検証することで、それぞれの専門分野の研究領域を掘り下げ、また広げることができた。

今後はこの研究組織の連携を継続しながら、装置の共同使用、学生を含んだ人的交流を活発に行い、研究をより発展させていきたいと考えている。

2. 論文の概要

2-1. 工藤宏人・宮前翼・上田正人・村山憲弘・林 順一 "ノーリア骨格をテンプレートとした空孔内に水酸基を有する架橋化合物の合成とそれらの金属イオン包接性能" ネットワークポリマー論文集 vol.41, No.2, 65 - 71 (2020).

概要；アセタール結合を介し、側鎖にスチリル残基を有するノーリア誘導体 Noria-VES を合成し、それらのラジカル重合を、メチレン鎖長が異なるジメタクリルアミド化合物類 DM[n] (n = 3, 6, and 12) と行い、対応する架橋化合物類 Gel(Noria-VES-co-DM[n]) を得た。次に、得られた Gel(Noria-VES-co-DM[n]) の酸加水分解反応により、ノーリア部位が脱離した架橋化合物類 Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3 and 6) を得た。Gel(VES-co-DM[n]) (n = 3 and 6) は、多数の水酸基を有し、ノーリアをテンプレートとする内部空孔を有することが示唆され、それらは、アルカリ金属イオン類の高い包接性能を示した。

2-2 Mitsuki Matsuoka, Kaho Yokoyama, Kohei Okura, Norihiro Murayama, Masato Ueda, Makio Naito " Synthesis of Geopolymers from Mechanically Activated Coal Fly Ash and Improvement of Their Mechanical Properties" *Minerals* 9, 791- 801 (2019).

概要；石炭フライアッシュとは、石炭火力発電所から発生する球状かつ粉末状の副産物である。石炭フライアッシュをジオポリマーの原料として使用する場合、粒子表面の安定性に由来して十

分な強度を有するジオポリマーが得られないという課題があり、なおかつ硬化反応にも長時間の養生が必要となる。本研究では、石炭フライアッシュ粒子の表面を活性化することにより、ジオポリマーの硬化反応を促進することを目的とした。摩砕式ミルを用いて石炭フライアッシュ粒子の表面を機械的に活性化することにより、石炭フライアッシュへの Si^{4+} 、 Al^{3+} の溶解が促進され、養生時の反応の促進が期待できる。摩砕式ミルを使用すると、石炭フライアッシュ粒子の表面形態や結晶相が変化する。機械的処理によって硬化体の緻密化が行われ、穏やかな硬化条件下での圧縮強度と耐酸性が向上する。従って、機械的処理が、穏やかな硬化条件下で十分な機械的特性を持つジオポリマーの製造に効果的であることが示された。

2-3 Daisuke Shimoyama, Ryo Sekiya, Hiroto Kudo, Takeharu Haino, "Feet-to-Feet Connected Trisresorcinarenes" *Organic Letters* 22, 352 - 356 (2019).

概要 ; 酸性条件下でのレゾルシノールと奇数のビスジオキソランの大環状化により、奇数のアルキル鎖にリンクされた3つのレゾルシナレン単位をもつ、足から足に接続されたトリスレゾルシナレンが生成された。トリスレゾルシナレンの形成は、高分解能質量分析および NMR 分光法を使用して確認した。トリスレゾルシナレンは、中程度の収量で保護型として単離されました。保護されたトリスレゾルシナレンは、溶液中の立体配座で対称性を示した。結晶構造分析により、保護されたトリスレゾルシナレンが3つのレゾルシナレンユニットに囲まれた大きな内部空間を持っていることが明らかになった。

2-4 Masato Ueda, Masahiko Ikeda, Shigeo Mori, Kenji Doi, Hisashi Kitagaki, Shuntaro Terauchi "Mechanical Properties of Additively Manufactured Porous Titanium with Sub-Millimetre Structural Units" *Materials Transactions* Vol. 60, No.9, 1792 - 1798 (2019).

概要 ; 金属材料の機械的特性は、合金の設計と適切な構造の構築の両方によって制御できる。多孔質材料は、ヤング率が低く、骨の内部成長を可能にするため、骨関連デバイスの有望な候補である。最近、3次元印刷とも呼ばれる積層造形技術が大幅に進歩した。このテクノロジーにより、ヤング率、材料の強度、細孔の形状と体積分率を任意に独立して制御可能である。菱形立方八面体から派生した単位がサブミリメートルの大きさの多孔質チタンサンプルをレーザー積層造形法で作製し、機械的特性の構造パラメーターへの依存性を調べた。5つの異なる寸法のセットを持つ多孔質 Ti サンプルは、設計どおりに正確に製造した。サンプルの固体 Ti 部分は、アルキメデスの原理により、顕著な凝固ボイドを含まないことが確認された。現在の構造設計では、気孔率を簡単に制御可能である。測定された気孔率は設計された気孔率よりわずかに大きかったが、測定および設計された気孔率は良好な線形関係を示した。弾性領域の応力-ひずみ曲線の勾配は、現在の構造を持つ多孔質 Ti サンプルでも任意に制御可能であった。荷重軸に垂直な平面での最小断面積比が増加するにつれて増加した。これは、現在の構造制御によってヤング率を任意に制御できることを意味する。ただし、製造されたサンプルのヤング率などの局所的な機械的特性は、構造全体で均一ではない。これを改善するには、保持と熱の流れに対する構造の影響を考慮する

必要があることが判明した。

2-5 五十井浩平・白杉 文香・松岡 光昭・林 順一・村山 憲弘 "種々の Mg-Fe 系複合酸化物を用いた希薄水溶液中のホウ素およびヒ素の除去" 環境資源工学 66, 29 - 35 (2019).

概要 ; 様々な混合比の Mg-Fe 複合酸化物を異なる焼成温度で合成し、陰イオン除去剤として使用した。Mg-Fe 複合酸化物の結晶構造と比表面積を評価した。希薄水溶液(初期濃度 20 mg / dm³)からの B および As (III) 除去試験は、Mg-Fe 複合酸化物を用いて行った。それらを効率的に除去するための主な要因を検討した。化学組成や焼成温度により、比表面積や結晶構造の異なる Mg-Fe 複合酸化物が得られた。混合比をそれぞれ Mg : Fe = 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1 とした場合、Mg-Fe 系、層状複水酸化物(LDH)は主に仮焼前の前駆体として形成される。アモルファス複合酸化物は、Mg-Fe 系 LDH を 400°Cで焼成することにより得られる。概して、Mg-Fe 複合酸化物の比表面積は、Fe の混合比の増加に伴って増加する。一方、焼成温度が 600°Cを超えると、比表面積も低下する傾向がある。希薄水溶液からの B 除去メカニズムとして、(1) 除去操作中の Mg-Fe 複合酸化物の水和による粒子表面での Mg (OH) 2 の形成、および (2) LDH 構造の再構築が考えられた。Mg-Fe 複合酸化物の部分的な水和によって支配的であった。また、(1) MgO 粒子の表面の水和、(2) 部分的な水和による LDH 構造の再構築、(3) Fe による As (III) との親和性、および (4) 高比表面積は、As (III) 除去に効果的であることを明らかとした。

2-6 Toru Maruyama, Mitsuyoshi Tamaki, Keisuke Nakamura, Gou Nakamura " EFFECT OF MOLTEN METAL TEMPERATURE ON MOLD FILLING IN EVAPORATIVE PATTERN CASTING" International Journal of Metalcasting 13, 611-617(2019).

概要 ; 消失模型鋳造中の金型充填率は、800~1450°C の幅広い溶融金属温度で測定された。模型としてポリスチレン柱状発泡体を使用し、底注ぎを適用して鋳造を設計した。溶融金属の温度を変化させるために、溶融金属として錫合金、銅合金、鋳鉄を使用した。その結果、金型の充填率は、比較的低い温度で溶融金属の温度が上昇すると増加することが判明した。対照的に、高温での溶融金属温度の上昇に伴い、金型充填率は低下することが確認された。

2-7 Ryuta Saito, Toru Maruyama, Toshiki Nakamura, Hitoshi Yanagitani, Takahiro Sakai, Kouji Nakamoto "Influence of Tellurium Addition to Spheroidal Graphite Cast Iron on the Number of Graphite Particles" International Journal of Metalcasting Vol.13, 3, 571 - 577 (2018

概要 ; 球状黒鉛鋳鉄のテルルの黒鉛ノジュール数および冷却傾向への作用に対するマグネシウム含有量の影響を調査した。実験室サイズの誘導炉溶解により、直径 30 mm の鋳造サンプルを調整した。マグネシウム含有量が 2 レベル (0.020 質量%と 0.035 質量%) の鋳造では、テルル含有量が 0 から 45 質量 ppm に変更された。少量のテルルを添加すると、黒鉛ノジュール数が増加し、冷却率が低下した。0.020mass%の Mg サンプルでは、テルルの含有量が過剰になると回転

楕円体形状の劣化が激しくなり、臨界量は 20massppm であった。0.035 mass%Mg サンプルでは、球状化の程度は十分に大きいものの、テルル含有量が臨界含有量 24 mass ppm よりも大きいため、冷却傾向が顕著になることが判明した。Te が 10ppm の 0.035 mass%Mg サンプルにおける共晶反応開始時の冷却速度は低下し、黒鉛ノジュール数は最大となりチルは生成しなかった。電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) 分析ではほとんど検出されなかったが、球状黒鉛の中心にある介在物は、Mg、Ca、S、および Te で構成されていることが判明した。

2-8 Masato Ueda, Rika Yamaguchi, Chika Fujita, Masahiko Ikeda " Control of Cell Adhesion on Titanium Dioxide by Light Irradiation" *Materials Science Forum* Vol .941, 2507 - 2512 (2018).

概要 ; 細胞を基盤に付着/基質から脱離するためにいくつかの技術が使用されてきた。基盤上で培養された細胞は、一般に、トリプシンなどの酵素を使用して細胞と基盤の間のタンパク質を破壊することにより、基盤からシートに分離される。しかし、酵素は細胞間の接着分子にもダメージを与える。TiO₂は、3.0~3.2 eV のエネルギーバンドギャップを持つ n 型半導体であり、紫外 (UV) 光の下で光触媒活性を示す。本研究の目的は、TiO₂ フィルムを使用して光応答性細胞培養容器を作製し、その上の細胞の接着挙動を調査することである。TiO₂ フィルムは、チタンテトライソプロポキシドを使用したゾル-ゲル法によって、SiO₂ プレート上に作製した。初代骨芽細胞を血管に播種し、37°C でインキュベートした。培養中、容器の裏側から連続的に紫外線を照射した。基本的に、細胞数は暗所での潜伏期間とともに単調に増加することが分かった。以前、光照射は表面の細胞接着を促進することが判明している。このことから、TiO₂ 上の Ti-OH グループの形成は、UV 照射によって促進されると考えられた。対照的に、細胞は連続光照射下で減少した。これは、TiO₂ 表面で生成された光電流またはヒドロキシルラジカルによるものと考えている。UV は、TiO₂ 層によって完全に吸収されたため、細胞に UV がさらされることがなかった。これらの結果は、TiO₂ の光触媒反応と照射パターンにより、細胞の接着/増殖/剥離挙動を制御できることを示唆した。

2-9 Hiroto Kudo, Mari Fukunaga, Kohei Shiotsuki, Hiroya Takeda, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa, Takeo Watanabe "Synthesis of hyperbranched polyacetals containing C-(4-t-butylbenz)calix[4]resorcinarene: Resist properties for extreme ultraviolet (EUV) lithography" *Reactive and Functional Polymers* 131, 361 - 367 (2018).

概要 ; さまざまなハイパーブランチポリアセタール poly(*t*-BCRA[4]-*co*-BVOC)、poly(*t*-BCRA[4]-*co*-BVOP)、poly(*t*-BCRA [4] -*co*-BVOXP)、poly(*t*-BCRA[4]-*co*-BVBC)、poly(*t*-BCRA [4] -*co*-TVCH) は C-(4-*t*-ブチルベンズ)カリックス[4]レゾルシンアレン(*t*-BCRA [4])と様々なジビニルエーテル化合物類 1,4-ビス (4-ビニルオキシ) シクロヘキサン (BVOC)、1,3-ビス (ビニルオキシ) プロパン (BVOP)、1,5-ビス (ビニルオキシ) -3-オキサペンタン (BVOXP)、4,4' -ビス (ビニルオキシ)-1,1'-ビスシクロヘキサン (BVBC)、および 1,3,5-トリス (ビニルオキシ) シクロヘキサン (TVCH) との重付加反応により合成した。EUV 露光ツールを使用して合成されたポリマーのレジスト感

度は、それらの構造と一致し、 $\text{poly}(t\text{-BCRA [4] -co-BVOC}) > \text{poly}(t\text{-BCRA [4] -co-BVOXP}) > \text{poly}(t\text{-BCRA [4]-co-TVCH}) > \text{poly}(t\text{-BCRA [4]-co-BVOP}) >> \text{poly}(t\text{-BCRA [4]-co-BVBC})$ の順であることが分かった。さらに、 $\text{poly}(t\text{-BCRA [4]-co-BVOC})$ は、EUV 露光ツールを使用したガス放出特性、膜厚損失特性、エッチング耐久性などの優れたレジスト特性を示した。以上のことから、ハイパーブランチポリアセタール $\text{poly}(t\text{-BCRA [4]-co-BVOC})$ が EUV フォトリソグラフィーの次世代レジスト材料として高い可能性を秘めていることを示した。

2-10 大隈 修・前一廣・林 順一 "直接液化による豪州ビクトリア褐炭の高度利用-改新 BCL プロセスによる化学原料の生産-" *Journal of the Japan Institute of Energy* 98, 17 - 26 (2019).

概要 ; 豪州ビクトリア褐炭は、膨大な埋蔵量を有し採掘コストが安価な重要な資源である。しかし、ガス化や熱分解のような多くの先進技術が、褐炭をより価値ある製品に転換するために開発されたものの、依然炭田近傍で発電に使われるのみである。1970 年代の石油危機の後、BCL (褐炭液化) プロセスが、輸送用燃料を目的に開発されたが、褐炭液化燃料は石油と 経済的に競合できなかったため、やはり商業化されていない。褐炭 (石炭) 液化生成物は、多環芳香族、ヘテロ環状化合物、ピッチを含み、これらは化学・タール工業で化成品 (ケミカルズ) として、またコークスバインダー、炭素材料の原料として使える可能性がある。原料として使用できれば、液化生成物の価値が上がり、プラント規模を小さく、液化条件を緩和できる。原料として使うには、原料としての特性に合わせて、液化条件を制御して、留出油からピッチにいたる液化生成物分布を変えなければならない。これは、BCL プロセスを変更 (改新) し、液化生成物分布を変え、液化油のコストを減少させることを意味する。その結果、改新 BCL プロセスが、効率的でノーブルな褐炭の利用技術となることができる。

2-11 Issei Suzuki, Ayako Kakinuma, Masato Ueda, Takahisa Omata " Flux growth of $\beta\text{-NaGaO}_2$ single crystals" *Journal of Crystal Growth* 504, 26 -30 (2018).

概要 ; $20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}80\text{PbO}$ をフラックスとして使用して、 1300°C から徐冷することにより、ウルツ鉱型 $\beta\text{-NaGaO}_2$ の三元単結晶のフラックス成長を調査した。0.14mol の $20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}80\text{PbO}$ に 0.075mol の Na_2CO_3 と 0.0375mol の Ga_2O_3 を含む出発溶液から、 $\beta\text{-NaGaO}_2$ 単結晶を得ることに成功しました。[001]方向に沿って優先的な成長を示す βLiGaO_2 単結晶のフラックス成長とは異なり、得られた βNaGaO_2 結晶はどの方向にも優先的な成長を示さなかった。 $\beta\text{-NaGaO}_2$ 単結晶を Na^+ イオンと Cu^+ および Ag^+ イオンでイオン交換し、それぞれ狭帯域ギャップ酸化物半導体として注目されている $\beta\text{-CuGaO}_2$ と βAgGaO_2 を得た。ただし、 βCuGaO_2 は粉碎され、 $\beta\text{-AgGaO}_2$ は、イオン交換中に誘導された相変態によって生じた大きな体積変化に起因する多くのクラックを示すことが判明した。

**2-12 上田 正人、坂本 貴則、池田 勝彦 "電気抵抗率の精密測定による純チタンの組織評価"
環境資源工学 65, 74 -76 (2018).**

概要 ; 金属材料は、合金化して微細構造を制御することにより、様々な特性が付与されている。マテリアルリサイクルの観点からは、単純な合金組成で特性を制御する必要がある。この研究は、電気抵抗率の正確な測定によって金属材料の微細構造を評価することを目的とした。工業用純チタン板の電気抵抗率を直流 4 点法によって 77 K および 300 K で測定した。その結果、抵抗率は基本的に変形によって増加することが分かった。マティーセンのプロットは、良好な直線性を示し、微細構造は本研究で提唱した方法で定量的に評価可能であることを明らかにした。

**2-13 Satoshi Imasaka, Hiroyasu Ishi, Jun'ich Hayashi, Sadao Araki, Hideki Yamamoto
" Synthesis of CHA-type titanosilicate zeolites using titanium oxide as Ti source and evaluation of
their physicochemical properties" *Microporous and Mesoporous Materials* 273, 243-248
(2019).**

概要 ; CHA 型ゼオライトの物理化学的特性を改善するために、アルミニウムの代わりにチタンをフレームワークに組み込んだ CHA 型チタノシリケートゼオライト (Ti-CHA) を合成した。さまざまな Si / Ti 比の Ti-CHA ゼオライトは、それぞれ Si および Ti の供給源としてコロイダルシリカと酸化チタンを使用して、24 時間水熱反応により直接調製された。単離された四面体配位 Ti 種に割り当て可能なピークは、Ti-CHA ゼオライトの紫外可視スペクトルで 220 nm 明確に確認され、チタンがゼオライトフレームワークに組み込まれていることが示された。CHA ゼオライト中のチタン含有量が熱安定性と酸安定性に及ぼす影響を調べた。その結果、1150°C で熱処理した後でも、Si / Ti 比が 347 の Ti-CHA ゼオライトの結晶化度、BET 表面積、およびマイクロポアボリュームに変化は観察されなかった。さらに、75°C の塩酸水溶液で 5 日間処理した後、Si / Ti 比が 45~347 の Ti-CHA ゼオライトの結晶性に変化は確認されなかった。Si / Ti 比が 347 の Ti-CHA ゼオライトに吸着された水の量は、Si / Al = 10 (Al-CHA ゼオライト) の高シリカ CHA タイプゼオライトおよび純シリカ CHA タイプのゼオライト (Si-CHA ゼオライト) よりも少ないことを明らかとした。

2-14 Hiroto Kudo, Shizuya Ohori, Hiroya Takeda, Hiroki Ogawa, Takeo Watanbe, Hiroki Yamamoto, Takahiro Kozawa " Synthesis and Property of Tannic Acid Derivatives and Their Application for Extreme Ultraviolet Laser Lithography System" *Journal of Photopolymer Science and Technology* Vol. 31, 221 - 225 (2018).

概要 ; タンニン酸 (TA) とシクロヘキシルビニルエーテル (CVE)、ブチルビニルエーテル (BVE)、およびアダマンチルプロモアセテート (AD) との反応により、シクロヘキシルアセタール部分 (TA-CVEn)、ブチルアセタール部分 (TA-BVEn)、およびアダマンチルエステル部分 (TA-ADn) を持つタンニン酸誘導体類を合成した。合成された TA-CVEn、TA-BVEn、および TA-ADn は、良好な溶解性、良好な膜形成能力、およびフォトリソグラフィ材料の用途に関連する高い熱安

定性を備えていることが分かった。しかしながら、2.38 wt% TMAH aq.を現像液とするポジ型フォトリソ材料として使用できるのは TA-BVE97 と TA-AD74 のみであった。さらに、EUV 露光装置でのレジスト感度やエッチング耐久性も十分であることが判明し、EUV フォトリソグラフィ用の次世代レジスト材料として応用可能であることを示した。

2-15 Hiroto Kudo, Tsubasa Miyamae, Kouta Kitagawa, Kohei Isoi, Norihiro Murayama, Jun'ichi Hayashi " Synthesis and Metal-Complexation Ability of Cross-Linking Materials Containing Noria-Templated Cavities with Pendant Carboxylic Acid Groups" *Chemistry Select* 3, 2223 - 2228 (2018).

概要 ; 側鎖にメタクリロイル基を有するノーリア誘導体 (noria-MA) と α 、 ω -アルカンジメタクリルアミド(DM[n], n = 3, 6, 12)のラジカル重合を、仕込み比 noria-MA / DM [n] = 1 / 2.4, 1 / 12, および 1/24 (m = 2.4, 12, および 24) で行い、ノーリア含有架橋材料[Cross(Noria-MA-co-DM[n]m)]を合成した。Cross(Noria-MA-co-DM[n]m)のアルカリ加水分解反応により、noria部分が除去され、対応する架橋材料 Cross-COOH-DM[n]m を得た。ノーリア含有架橋材料の中で、Cross(Noria-MA-co-DM[6]24) は、加水分解時にノーリアの除去が最も有効であることが分かった。窒素と二酸化炭素の吸収の研究では、Cross (Noria-MA-co-DM[6]24) に固定空洞が含まれているのに対し、Cross-COOH-DM[6]24 は固体 (膨潤していない) 状態ではなかった。金属イオンの水溶液を使用して合成された架橋材料の包接錯体形成能力を調べると、Cross-COOH-DM[6]24 が最大の吸収能力を持つことが明らかになりました。これらの結果は、Cross-COOH-DM[6]24 が実際に水溶液中の金属イオンを収容できるノーリアを鋳型とした空洞を含むことを明らかとした。

2-16 上田正人、池田 勝彦、土井 研児、 森 重雄、北垣 壽、寺内 俊太郎、関 あずさ " 骨部分置換用ポラスチタン-ポリグリコール酸-炭酸カルシウム複合体の開発" *高分子論文集* Vol. 75, No.1, 69 - 74 (2018).

概要 ; 多孔質材料は、ヤング率が低く、生体骨への結合性が優れている。しかしながら、そのような材料の強度は、移植の初期段階ではしばしば不十分である。したがって、ポリグリコール酸 (PGA) と炭酸カルシウム (CaCO₃) の生分解性混合物を細孔に充填することにより、多孔質チタンの強度とヤング率を高めることを、本研究の目的とした。熱間圧入技術を使用して、混合物を多孔質チタン (多孔度 : 60%) に導入した。細孔が PGA-CaCO₃ で満たされた場合、圧縮強度とヤング率は劇的に増加し、さらに CaCO₃ の含有量の影響を受けることが分かった。動物実験では、異常な剖検所見は確認できなかったが、Ti-PGA 複合材料の細孔に骨は観察されなかった。PGA の分解により周囲の pH が低下し、ポア内の骨形成を阻害することがわかった。CaCO₃ を PGA に追加すると、pH の低下を抑制できることが判明した。

2-17 Alexandru C Sonoc, Jacob Jeswiet, Norihiro Murayama, Junji Shibata "A study of the application of Donnan dialysis to the recycling of lithium ion batteries" *Hydrometallurgy* 175, 133 - 143 (2018).

概要;リチウムイオン電池のカソードの湿式リサイクルプロセスに関して、リチウム、ニッケル、コバルト、マンガンを分離・回収するために、陽イオン交換膜を用いたドナン透析に基づくプロセスが提案された。従来のプロセスと比較して、このプロセスは高いリチウム回収率が得られることと溶媒をリサイクルできる可能性がある。本研究では、処理プロセスを表現するモデル式を立て、実験的に得られる陽イオン交換膜を通過する際の物質移動係数を示すとともに、これらを用いて理論的なリチウムの回収速度と達成可能な回収率を予測した。シミュレーションでは、5000 dm²の CMS C-1805 Neosepta 1 価 CEM と 2000 dm²の CMX C-1586 Neosepta 多価 CEM を使用した時、2 日間で 285 mol のリチウムおよび 95 mol のコバルト、ニッケル、マンガンをそれぞれ含む 1000 L の浸出液を処理できることが予測できた。リチウムの 94.1%は高純度炭酸リチウムとして回収でき、遷移金属の 99.4%は混合硫酸塩として回収できることが示された。少なくとも 422.6mol の硫酸と 268mol の重炭酸カリウムが必要であることがわかった。

以上