

# 目 次

第 14 号 2009 年 6 月

## 研究ノート

- 二次元三角格子スピン液体における熱伝導率測定…………… 山下 穰… 3  
単結晶を用いた強相関電子物質における角度回転核磁気共鳴  
…………… 和氣 剛, 瀧川 仁…12  
MnO<sub>2</sub> ナノシートの室温一段階合成  
…………… 甲斐一也, 吉田幸大, 陰山 洋, 齋藤軍治, 石垣哲男, 川俣 純…19  
1 次元ボースガス —弱結合から強相関量子気体へ—  
…………… 木下俊哉…28  
水クラスターにおける水素結合交換の実空間観測  
…………… 熊谷 崇, 梅津政久, 奥山 弘…36

## 受 章

- 齋藤軍治先生の紫綬褒章受章 ……………矢持秀起…43

## 追 悼

- 中村陽二先生を偲んで…………… 吉村一良…44

## 特 集

- 第 7 回低温物質科学研究センター講演会・研究交流会開催報告 ……澤田安樹…49  
— 発表要旨集より ………………51

センターセミナー報告……………74

## 運営委員会より

- 寒剤供給状況 吉田キャンパス・宇治キャンパス・桂キャンパス ……………76  
寒剤供給関係業務担当者, ヘリウムガス回収中継所責任者……………78  
専任教員, 協議員, 運営委員……………79

投稿案内……………81

編集後記……………82

## Table of Contents

### Research Reports

- Thermal transport measurement of spin liquid on a 2D triangular lattice  
..... Minoru Yamashita ...3
- Angular Resolved Nuclear Magnetic Resonance on Strongly Correlated Electron Systems  
..... Tsuyoshi Waki and Masashi Takigawa ...12
- Room-Temperature Single-Step Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanosheets  
..... Kazuya Kai, Yukihiro Yoshida, Hiroshi Kageyama,  
Gunji Saito, Tetsuo Ishigaki, Jun Kawamata ...19
- A One-Dimensional Bose Gas - from the weakly interacting gas to the strongly correlated gas -  
..... Toshiya Kinoshita ...28
- Real-Space Observation of Hydrogen-Bond Exchange in Water Clusters  
..... Takashi Kumagai, Masahisa Kaizu, Hiroshi Okuyama ...36

### Award

- Medal with Purple Ribbon awarded to Professor Gunzi Saito..... Hideki Yamochi ...43

### Memorial

- In remembrance of Prof. Yoji Nakamura..... Kazuyoshi Yoshimura ...44

### Featuring Article

- Report on LTM Center Exchange Meeting 2008..... Anju Sawada ...49

### LTM Center Seminars.....74

### From Organizing Committee

- Amounts of Cryogen Consumptions : Yoshida Campus, Uji Campus and Katsura Campus ...76
- Staffs contributing to Cryogen Supply and Responsible Persons for He Gas Recovery Stations ...78
- Research staffs of the LTM center, Member of the Committees : Steering Committee and  
organizing Committee..... 79

### Call for Manuscript.....81

### Editor's Note.....82

## MnO<sub>2</sub>ナノシートの室温一段階合成

### Room-Temperature Single-Step Synthesis of MnO<sub>2</sub> Nanosheets

甲斐一也<sup>1</sup>, 吉田幸大<sup>1,2</sup>, 陰山洋<sup>1</sup>, 齋藤軍治<sup>1,2</sup>, 石垣哲男<sup>3</sup>, 川俣純<sup>3</sup>  
<sup>1</sup>京都大学大学院理学研究科, <sup>2</sup>名城大学総合研究所, <sup>3</sup>山口大学理学部

K. Kai<sup>1</sup>, Y. Yoshida<sup>1,2</sup>, H. Kageyama<sup>1</sup>, G. Saito<sup>1,2</sup>, T. Ishigaki<sup>3</sup>, J. Kawamata<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Kyoto University,

<sup>2</sup> Research Institute, Meijo University,

<sup>3</sup> Faculty of Science, Yamaguchi University

Preparation of single-layer manganese oxide nanosheets (monosheets) comprised of edge-shared MnO<sub>6</sub> octahedra has relied on multistep and time-consuming processing involving a high-temperature solid-state synthesis of bulk templates, and succeeding ion-exchange and exfoliation reactions in solutions, causing high cost and long processing time. Here we demonstrate the first single-step approach to directly access the MnO<sub>2</sub> monosheets, by the chemical oxidation of Mn(II) ion in the presence of tetramethylammonium cation in an aqueous solution. Of importance is that this template-free reaction readily proceeds within a day at room temperature. Self-assembling ability of the MnO<sub>2</sub> monosheets allows to aggregate to form layered structures with cationic tetrathiafulvalene (TTF) derivatives as intercalants.

#### 1. はじめに

層状ペロブスカイトや層状チタン酸化物などの層状無機化合物は、層間イオンを嵩高い有機イオンに置き換えることにより、各無機層が剥離し、単層膜となった「ナノシート」と呼ばれる物質を与える(図1)。ナノシートは厚みが数nmという極薄の二次元シート状物質であり、層状化合物のビルディングブロックとして扱えるため、ナノスケール量子現象の場として、また、機能性材料開発の面で注目を浴びている。これらは負電荷(または正電荷)を帯びて溶媒中にコロイドとして分散するため、基板をナノシート懸濁液に浸漬するなどの溶液プロセスにより、薄膜化やシートの積層による超格子の構築、および機能性有機イオンとの複合化を容易にできるという利点を持つ<sup>[1,2]</sup>。またナノシートの大きな比表面積は、電気化学反応や触媒反応などの固体表面が関わる反応に有効活用できるため、大きな電荷蓄積量を持つキャパシタ<sup>[3]</sup>や反応効率の良い固体酸触媒<sup>[4]</sup>など、応用面でも注目を集めている。

これまで、ナノシートは母体となる層状無機物質を合成後、複数のイオン交換反応を必要とする剥離過程を経て得られてきた。例えばCa<sub>2</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>10</sub>などの層状ペロブスカイトのナノシートの場合、母体

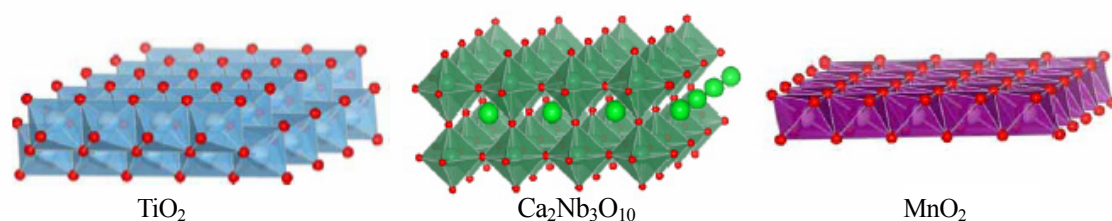


図1 代表的なナノシートの構造

を焼成により得たのち、その母体を酸性水溶液中で一週間ほど攪拌することで層間のアルカリ金属をプロトンに置換する。そしてプロトン置換された無機物（プロトン体）をテトラブチルアンモニウム（TBA）などの四級アンモニウム水酸化物の水溶液中で一週間ほど攪拌することで、ナノシートの懸濁液を得る（図2）。このような多段階でのナノシート合成は、母体を合成するための高温処理を必要とし、特に剥離過程が溶液中でのイオン交換反応を含むために長い反応時間を要するものであった。さらに、得られた懸濁液には未剥離の母体も多く含まれるために収率が低く、遠心分離などの精製過程を必要とするという問題もある。

我々は、溶液合成によってダイレクトに $MnO_2$  ナノシートを得る方法（室温一段階合成法）を見出した。本方法では、母体の合成やイオン交換反応を要としないため、高温処理と手間、時間を大幅に短縮できる。また剥離過程を必要としないため、ナノシート（モノシート）を高収率で得られるという特徴がある。 $MnO_2$  ナノシートは $CdI_2$  型の層構造であり、層内ではMn 原子が正三角格子を形成し $3+/4+$  の混合原子価状態にある。このためスピンプラストラーションに起因した興味深い物性に期待が持てる。さらに高効率リチウム電池や電気二重層キャパシタなどの電極材料への応用<sup>[6,7]</sup>が検討されているため、合成プロセスの簡略・高速化は応用面でも非常に重要である。本稿では、 $MnO_2$  ナノシートの新規合成法ならびに得られたナノシートの同定と構造、ナノシート凝集体の構造と性質、さらに分子性導電体を与える電子ドナー分子とナノシートとの層状複合体の構造と性質について紹介<sup>[8]</sup>する

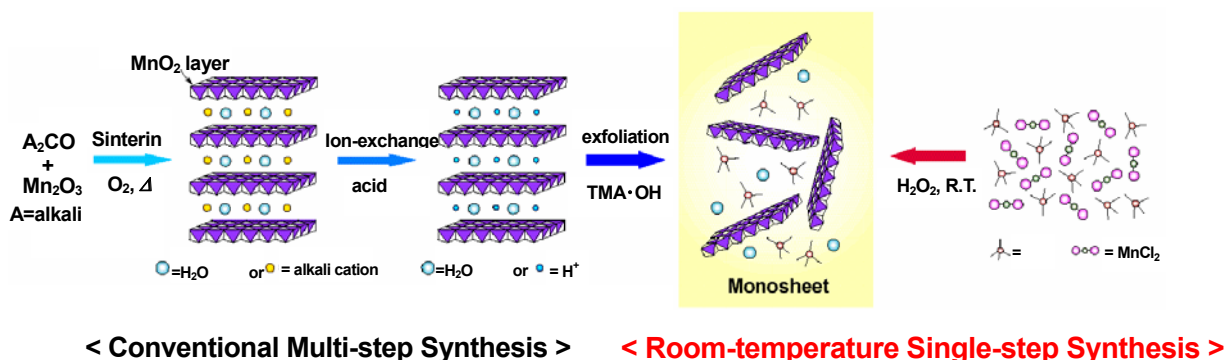


図2 従来の多段階合成と室温一段階合成のスキーム図

## 2. 室温一段階合成へのアプローチ

一般に、金属酸化物を得るには $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 近い温度での焼成が必要となるが、チタン酸化物<sup>[9]</sup>やバナジウム酸化物<sup>[10]</sup>など、一部の金属酸化物にはそれよりもずっと低い温度（ $200\text{ }^\circ\text{C}$ 以下）での溶液合成で得られるものがある。層状マンガン酸化物もその一つで、柳沢らは $Mn(II)$ を含む水溶液にアルカリ金属水酸化物と酸化剤（ $H_2O_2$ ）の混合水溶液を添加することで、層状の $A_xMnO_2 \cdot yH_2O$ （A:アルカリ金属）を得ている<sup>[11]</sup>。層間に含まれるアルカリ金属は、用いる水酸化物の種類によって自由に変えることが可能である。 $Mn(II)$ 水溶液から層状マンガン酸化物が得られるまでの反応過程は、アルカリ環境下で生成する層状の $Mn(II)(OH)_2$ が、 $H_2O_2$ による酸化を受けて生じる $Mn(III)OOH$ を経た後、 $A_xMn(III,IV)O_2$ となる逐次的な酸化反応であることが、Luoらによって確認されている<sup>[12]</sup>。ここで注目すべき点は、 $Mn(II)(OH)_2$ 、 $Mn(III)OOH$ 、 $A_xMn(III,IV)O_2$ がそれぞれ共通の $Mn-O$ ネットワークを持った層状化合物であるという点である。 $Mn-O$ から成る層構造は、 $Mn$ の価数増加に起因する $Mn-O$ 間の結合距離の短縮を除き、ほとんど変化しない。

層状 $Mn(OH)_2$ の形成は、 $MnCl_2$ がアルカリ条件下で $OH^-$ との配位子交換により $Mn(OH)_2$ 層を生成し

た後, van der Waals 力によって層同士が凝集することで進行するに従って, 柳沢らのようにOH<sup>-</sup>とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を同時に添加した場合, Mn(OH)<sub>2</sub>層の生成と共に, Mnの酸化が同時に起こるため, Mn(OH)<sub>2</sub>層の積層する過程と, Mn(III)OOHやMn(III,IV)O<sub>2</sub>の層の形成過程が競合している可能性がある. 筆者らはMnO<sub>2</sub>層が生じる際に, それらの凝集を抑制するような物質が周囲にあれば, MnO<sub>2</sub>ナノシートが得られるはずだと考えた.

ナノシートの分野では, 無機層を剥離させる有機物として四級アンモニウムイオンがよく知られている. この有機カチオンは窒素原子上に局在する正電荷がアルキル基によって無機層と隔てられているためCoulomb相互作用が弱められ, 積層構造を不安定化させると考えられている. また積層した場合でもこの有機カチオンにより再び剥離させることができ, ナノシートは溶液中で安定化される.

これら有機カチオンの水酸化物をアルカリ金属水酸化物の代わりに用いれば, 柳沢らの合成方法を応用できるため, 室温で直接, MnO<sub>2</sub>ナノシートを合成できると考え, MnO<sub>2</sub>ナノシートの室温一段階合成に取り組んだ.

### 3. ナノシート懸濁液の合成, 光物性, 構造

我々の開発したMnO<sub>2</sub>ナノシートの合成方法は, 0.3 M MnCl<sub>2</sub>水溶液10 mLにテトラメチルアンモニウム水酸化物(TMA・OH)とH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合水溶液(それぞれ0.6 M, 0.9 M)20 mLを添加した後, 室温・大気中で1日攪拌するのみである. 混合と同時に, 淡桃色であったMnCl<sub>2</sub>水溶液は急速に酸化され赤褐色の懸濁液(1)となる(図3). この赤褐色懸濁液はチンダル効果を示すことからコロイド溶液であることが確認でき, 数日間放置していても沈殿などは生じない.

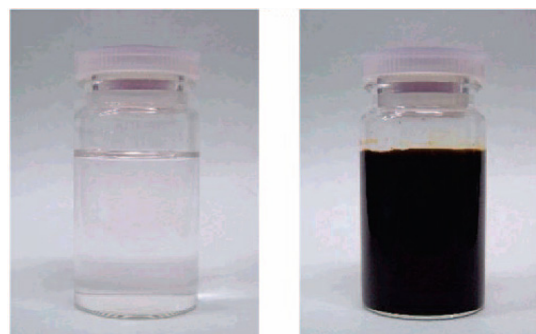


図3 (左) MnCl<sub>2</sub>水溶液. (右) TMA・OH/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>水溶液を添加した後の懸濁液1.

この懸濁液1のUV-Vis吸収スペクトルを図4に示す. 380 nm付近に現れる吸収バンドはMnO<sub>2</sub>ナノシート中のMnイオンのd-d遷移に由来するものであり, 多段階合成法によって得られるMnO<sub>2</sub>ナノシートと同様の吸収波長である<sup>[13]</sup>. 吸光度と濃度には比例関係(図4, 挿入図)が成立し, 濃度を変化させても吸収波長が変わらないことから, これらの濃度域ではナノシートの会合は起こっていない.

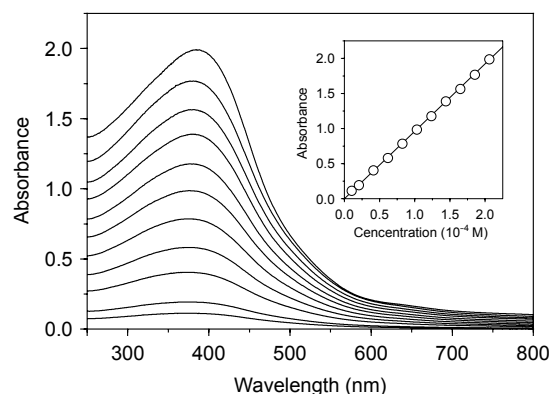


図4 懸濁液1のUV-Vis吸収スペクトル. (挿入図) 380 nmにおける吸光度の濃度依存性.

懸濁液1を凍結乾燥して得られる綿状の粉末(2)を走査電子顕微鏡(SEM)により観察すると, 横サイズが数十~数百マイクロメートルのシート状物質であることが確認できる(図5). またこれらシート状物質は, 裏側にある物質が透けて見える程に薄い. 凍結乾燥法はナノシートの凝集を抑えつつ溶媒を揮発させ, 試料を回収できるため, このようなシート状の構造を観察するのに適している.

シート状物質の厚さを見積もるために, 原子間力顕微鏡(AFM)観察を行った. 懸濁液1をスピコート法によってマイカ基板上に吸着し, タッピングモードにて測定した結果を図6に示す. 基板上に確認できる形状が, いずれも一定の厚みを持ったシート状物質であることが判断でき, 高さプロフ

アイルからシートの厚さは約0.9 nmと見積もられた。このシート厚さは、 $\text{MnO}_2$ 層の結晶学的な厚さ(0.52 nm)に比べて大きな値である。これは佐々木らの報告にあるように、 $\text{MnO}_2$ ナノシートの両面に水分子(0.2 nm)が吸着しているためだと考えられる<sup>14)</sup>。また、基板上的シート状物質の厚さ分布(図7)から、ナノシートの存在比は約80%(面積比)と非常に高いことが分かった。これらのことから、 $\text{MnO}_2$ 層は高い割合でナノシートとして分散していると考えられる。従来の多段階合成法で作成したナノシートの懸濁液は、遠心分離などによって未剥離のものを除去する精製過程を必要とするが、そのような精製過程を経ることなく高い単層率を達成できるのは驚くべきことである。これは、無機層の剥離過程を経ないという本方法の特徴を反映していると思われる。

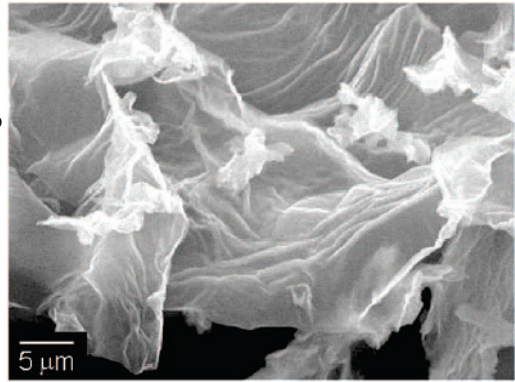


図5 凍結乾燥試料2のSEM像.

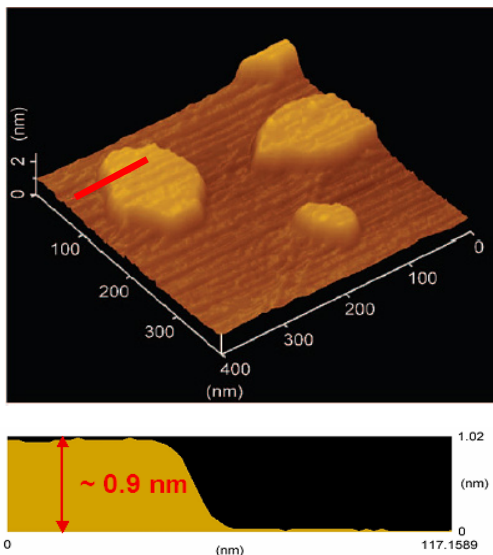


図6 (上)マイカ基板上に吸着した $\text{MnO}_2$ ナノシートの三次元AFM像。(下)赤線部の高さプロファイル。

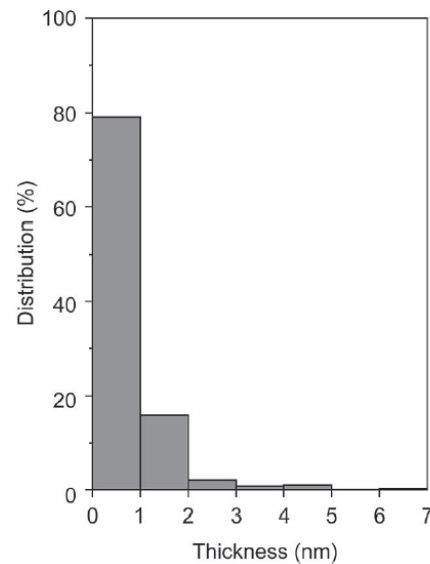


図7  $\text{MnO}_2$ ナノシートの厚さ分布(面積比).

#### 4. 乾燥凝集体の構造と磁性

ナノシート懸濁液をメンブランフィルターを用いて回収し、常温常圧で乾燥した凝集体(3)は、XRDパターンにおいて(001)~(003)の底面反射に対応するピークを示すことから層状化合物であると考えられる(図8)。 $\text{MnO}_2$ の層間距離は0.95 nmとなり、多段階合成法で作成した $(\text{TMA})_x\text{MnO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ の層間距離(~0.96 nm)とよく一致する<sup>15)</sup>。また、 $\text{MnO}_2$ 層の面内反射に対応する非対称なピークが37°、65°付近に観測され、 $\text{MnO}_2$ 層がランダムに積層していることを示唆している<sup>6)</sup>。元素分析では、この凝集体3の組成が $(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ となり、

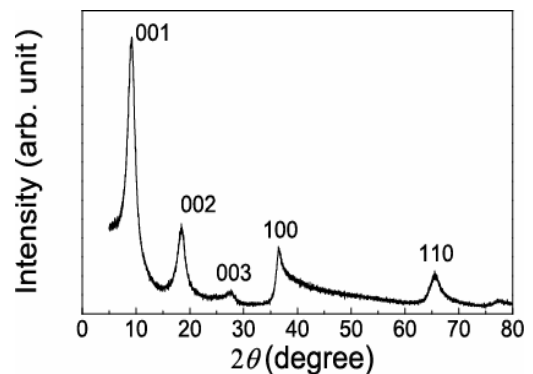


図8 乾燥粉末 $(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ の粉末XRDパターン.

Mn が+3.8 の混合原子価状態であることを示した。懸濁液中には、 $\text{MnO}_2$  ナノシートの他に TMA や  $\text{H}_2\text{O}$  が含まれるため、常温常圧で乾燥・凝集した場合は TMA や  $\text{H}_2\text{O}$  分子を層間に含む層状化合物となる。

凝集体 3 ( $(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ ) の静磁化率の温度変化を図 9 に示す。20 K 以上の温度域では Curie 定数 ( $C$ ) =  $1.44 \text{ emu K mol}^{-1}$ 、Weiss 温度 ( $\theta$ ) =  $-36.4 \text{ K}$  で Curie-Weiss 則 ( $\chi = C(T - \theta)^{-1}$ ) に従う。低温側では、磁場冷却 (FC) とゼロ磁場冷却 (ZFC) とで磁化率に明確な違いが見られ、ZFC において 10 K 付近にカusp が現れる。Weiss 温度から予想される反強磁性転移温度よりも低い温度にカusp が現れており、この系に磁気的なフラストレーションが存在することを示している。このようなカusp は交流磁化率においても観測され、交流周波数 ( $\nu$ ) が上昇するに伴ってカusp の温度も上昇する (図 10)。この現象はスピングラスや超常磁性に特徴的なものであり、両者は転移温度  $T_c$  ( $\nu = 0$  におけるピーク温度と定義) によって規格化した直線の傾き  $T_c / T_c \log(\Delta\nu)$ 、すなわち磁場の振動に対するスピンの動きやすさによって実験的に区別することができ<sup>6)</sup>。ここで  $\Delta T_c$  は、周波数変化  $\Delta\nu$  に対するピーク温度の変化量である。本系における  $\Delta T_c / T_c \log(\Delta\nu)$  は 0.035 となり、この値はスピングラスの場合に適合する (超常磁性の場合は 0.1 以上となる<sup>16)</sup>) ことから、これらの物質の低温相はスピングラス相だと結論した。

本系では、 $\text{MnO}_2$  層に含まれる Mn イオン間が反強磁性相互作用を持ち、正三角格子に由来する幾何学的なフラストレーションを持っていることと Mn イオンが 3+/4+ の混合原子価状態にあり、価数分布にランダムネスがあることでスピングラス相を形成していると考えられる。

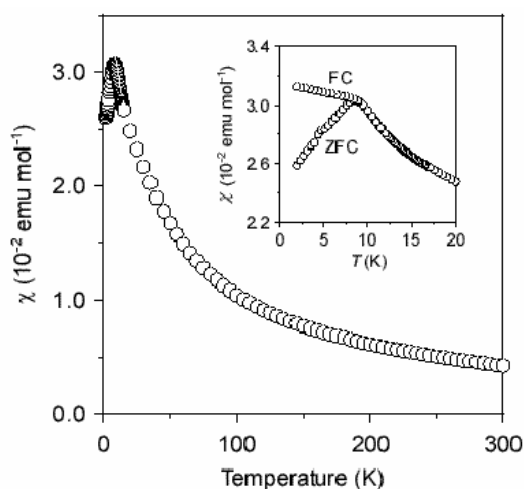


図 9 凝集体 3 ( $(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ ) の静磁化率温度変化. 挿入図は低温域での FC-ZFC 履歴を示す。

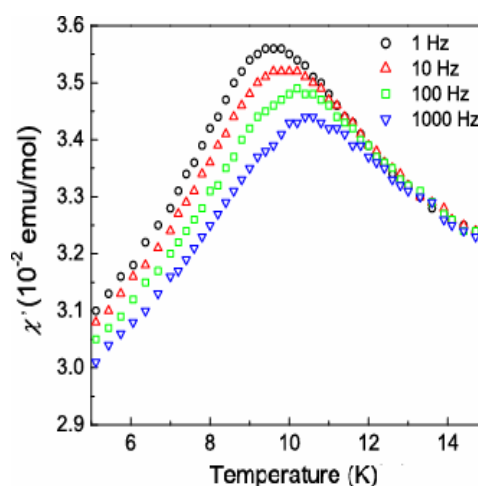


図 10 凝集体 3 ( $(\text{TMA})_{0.20}\text{MnO}_2 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$ ) の交流磁化率の周波数依存性

## 5. 電子ドナー分子との複合化

イオン交換法によって層状の有機/無機複合体を得るには、一般に層間距離を広げるためのエネルギーが必要なため、プロトン体との中和反応によって長鎖アルキルアミンなどを挿入した後に、目的の有機分子とのイオン交換反応を行う必要がある (ゲスト交換法)<sup>17)</sup>。一方、ナノシートから層状複合体を作成する場合には、層間距離が無限大に広がった状態から層状化合物が形成されるので、通常のイオン交換反応では得られないような大きな有機分子との複合体が得られるという特徴がある<sup>18)</sup>。 $\text{MnO}_2$  ナノシート (懸濁液 1) の場合、Mn 原子 1 個あたり  $-0.2$  程度の負電荷を持っているため、カチ

オンとのCoulomb相互作用により容易に積層体を与える。このことを利用すれば、任意の機能性有機カチオンを層間に含む層状複合体を作成することが可能である。

Tetrathiafulvalene(以下, TTF)や Bis(ethylenedioxy)-TTF(以下, BEDO-TTF) といった電子ドナー分子 (図1)

は、分子の積層による $\pi$ 電子雲の重なりが伝導パスを生じ、部分電荷移動状態をとることによるキャリアの生成が可能であるため、金属的な導電性を持つ電荷移動錯体を形成することで知られている<sup>[19]</sup>。例えば (BEDO-TTF)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sup>[20]</sup>などの電荷移動錯体

の場合では、BEDO-TTF分子が積層構造を形成し、BEDO-TTFは+0.5の部分電荷移動状態にあるため、高い電子伝導性を有している。また、これらは水に可溶であるため、ナノシート懸濁液との混合により、層状の有機/無機複合体を与えることが期待できる。今回、懸濁液1に(TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>や(BEDO-TTF)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)の粉末試料を添加することによって、複合体の作成に成功した。溶解性のよい(TTF)<sub>3</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>では、添加して数十秒で積層体とみられる黒色の沈殿が生じたが、溶解性の低い(BEDO-TTF)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)の場合では、黒色沈殿を生ずるまでに5時間程度を要した。

複合体のXRDパターンを図12に示す。いずれの複合体においても層状物質の形成を示(001)の底面反射が現れており、(001)面の面間距離はTTF, BEDO-TTFの場合でそれぞれ14.5 Å, 18.4 Åとなり、凝集体3 ((TMA)<sub>0.20</sub>MnO<sub>2</sub>·0.2H<sub>2</sub>O)と比べて大きな層間距離の拡張がある。TTF, BEDO-TTFの分子長軸長がそれぞれ9 Å, 13 Å程度であることを考慮

すると、分子はその長軸をMnO<sub>2</sub>面に対してほぼ垂直に向けて層間に挿入していることになる。エネルギー分散型X線分析(EDS)によりS/Mn比を見積もり、熱重量分析(TGA)によって層間のH<sub>2</sub>O含量を見積もったところ、複合体の組成はそれぞれ(TTF)<sub>0.15</sub>MnO<sub>2</sub>·1.0H<sub>2</sub>O, (BEDO-TTF)<sub>0.21</sub>MnO<sub>2</sub>·1.6H<sub>2</sub>Oとなった。これらの複合体は、KBrペレットを用いたUV-Vis吸収スペクトルの低エネルギー領域(~5000 cm<sup>-1</sup>)にTTF系分子間の電荷移動に由来する吸収バンドを持っており層間のTTF系分子間には $\pi$ 電子雲の重なりがあり、かつ部分電荷移動状態に

あることを示した。しかしながら、伝導度測定では半導体的な温度変化を示したため、層間の分子はドメインを形成するなど不均一に分布していると考えられる。また、今回の組成比では、TTF系分子は無機層間の空間を20%程度しか占めておらず、 $\pi$ 電子雲の重なりを介したキャリアの連続的なトランスファーが困難であることも、半導体である原因の一つと考えられる。金属的な伝導性を得るにはより結晶性の高い試料が必要であるとともに、層間の分子の含量を増やすような工夫が必要である。

## 6. おわりに

Mn(II)の水溶液を出発物質とし、室温一段階合成によってMnO<sub>2</sub>ナノシートを合成することに成功した。本方法は従来の多段階合成法に比べ、合成に必要な高温処理や時間を大幅に省くことができるだけでなく、より高い収率でナノシートを得られるという特徴を持つ。溶液合成では、金属イオンや酸化剤の濃度、合成温度などの反応条件の調整が可能であるため、多段階合成法では困難なナノシー

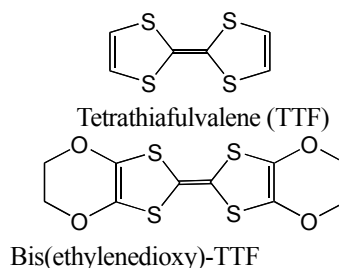


図11 TTF および BEDO-TTF の分子構造

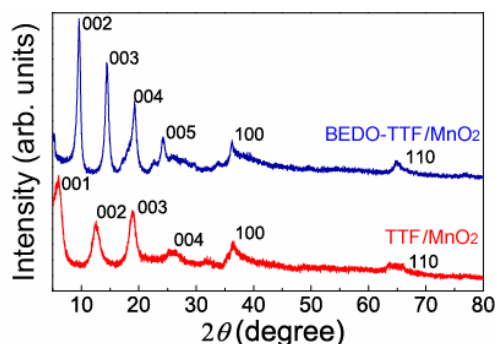


図12 TTF/MnO<sub>2</sub>およびBEDO-TTF/MnO<sub>2</sub>の粉末XRDパターン



トのサイズ制御や金属イオンの価数制御が可能になると思われ、特に、ナノシートのサイズ制御は、量子サイズ効果に起因する物性（光触媒能や光電流特性など）の制御につながり、基礎、応用の面で重要になると考えられる。

MnO<sub>2</sub> ナノシートの生成過程は、溶液合成における層状マンガ氧化物の生成過程との類推から、水酸化物の逐次的な酸化反応から成ると考えられる。このことから、我々は①層状の水酸化物（またはオキシ水酸化物）が存在し、②酸化物までの酸化が可能であり、③アルカリ環境下で酸化物が安定である、という3つの条件を満たす金属元素であれば、室温一段階合成によりナノシートを得られると考えている。このような金属元素にはFe, Co, Niなどが挙げられるが、これらの酸化物ナノシートは未だ得られていない。室温一段階合成では剥離過程を経由しないため、多段階合成法では得られないこれらのナノシートを作成できる可能性があり、室温一段階合成がMnO<sub>2</sub> ナノシート以外の系にどこまで適用できるのか、現在研究を進めているところである。

## 謝辞

本研究を進めるにあたり、有機物性化学研究室、および金相学研究室の方々に多大なるアドバイスを戴きました。交流磁化率測定にはLTMセンター共同利用のSQUID磁束計を用いており、LTMセンターの方々には日々寒剤供給にご尽力頂いております。またSEM-EDX測定では、LTMセンターの共同利用装置を使わせていただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。本研究は21世紀COEプログラム「京都大学化学連携研究教育拠点」の援助を受けて行われており、筆者の1人（甲斐）は京都大学グローバルCOEプログラム「物質科学の新基盤構築と次世代育成国際拠点」の支援を受けています。

## 参考文献

- [1] M. Osada, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki : *Adv. Mater.* **18**, 1235 (2006)
- [2] H. Junxiang, H. Sato, Y. Umemura, A. Yamagishi : *J. Phys. Chem. B* **109**, 4679 (2005)
- [3] W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, Y. Takasu : *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4092 (2003)
- [4] A. Takagi, M. Sugisawa, D. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi : *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5479 (2003)
- [5] R. E. Schaak, T. E. Mallouk : *Chem. Mater.* **14**, 1455 (2002)
- [6] L. Wang, K. Takada, A. Kajiyama, A. Onoda, M. Y. Michiue, L. Zhang, M. Watanabe, T. Sasaki : *Chem. Mater.* **15**, 4508 (2003)
- [7] H. Y. Lee, J. B. Goodenough : *J. Solid State Chem.* **144**, 220 (1999)
- [8] K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa, J. Kawamata : *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15938 (2008)
- [9] A. Chemseddine, T. Moritz : *Eur. J. Inorg. Chem.* **2**, 235 (1999)
- [10] P. Aldebert, N. Baffier, N. Gharbi, J. Livage : *Mat. Res. Bull.* **16**, 669 (1981)
- [11] Q. Feng, E.-H. Sun, K. Yanagisawa, Y. Nakamichi : *J. Ceram. Soc. Jpn.* **105**, 564 (1997)
- [12] J. Luo, Q. Zhang, S. L. Suib : *Inorg. Chem.* **39**, 741 (2000)
- [13] L. Wang, Y. Omomo, N. Sakai, K. Fukuda, I. Nakai, Y. Ebina, K. Takada, M. Watanabe, T. Sasaki : *Chem. Mater.* **15**, 2873 (2003)
- [14] T. Sasaki, Y. Ebina, Y. Kitami, M. Watanabe, T. Oikawa : *J. Phys. Chem. B* **105**, 6116 (2001)

- [15] X. Yang, Y. Makita, Z.-h. Liu, K. Sakane, K. Ooi : **16**, 5581 (2004); S. L. Brock, M. Sanabria, S. Suib, V. Urban, P. Thiyagarajan, D. I. Potter : *J. Phys. Chem. B* **103**, 7416 (1999)
- [16] J. A. Mydosh, “Spin Glass”, Taylor & Francis (1993)
- [17] Z. Tong, S. Takagi, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue : *Chem. Lett.* **34**, 1406 (2005)
- [18] Y. Kanzaki, M. Abe : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, 2292 (1991)
- [19] G. Saito, Y. Yoshida : *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1 (2007)
- [20] H. Yamochi, T. Nakamura, G. Saito, T. Sugano, F. Wudl : *Synth. Met.* **42**, 1741 (1991)

## 著者略歴



甲斐一也 (Kazuya KAI)

京都大学大学院理学研究科化学専攻 博士課程 2年

略歴 2006年 北九州市立大学国際環境工学部卒

2008年 京都大学大学院理学研究科修士課程修了

吉田幸大 (Yukihiro YOSHIDA)

名城大学総合研究所 研究員

略歴 1996年 岡山大学理学部化学科卒

2001年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了

陰山洋 (Hiroshi KAGEYAMA)

京都大学大学院理学研究科化学専攻 准教授

略歴 1993年 京都大学理学部卒

1998年 京都大学大学院理学研究科博士後期課程修了

1998年 東京大学物性研究所助手

2003年 京都大学大学院理学研究科助教授 (2007年より准教授)

齋藤軍治 (Gunzi SAITO)

名城大学総合研究所 教授 (京都大学 名誉教授)

略歴 1967年 北海道大学理学部卒

1972年 北海道大学理学研究科博士後期課程修了

1979年 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 助手

1984年 東京大学物性研究所 助教授

1989年 京都大学理学部化学科 教授

1995年 京都大学大学院理学研究科 教授

2008年より現職

石垣哲男 (Tetsuo ISHIGAKI)

山口大学理学部 化学・地球化学科4年生

川俣純 (Jun KAWAMATA)

山口大学大学院医学系研究科(理学系) 准教授

略歴 1988年 北海道大学理学部卒業

1990年 北海道大学大学院理学研究科中退

1990年 北海道大学応用電気研究所 教務職員

1994年 北海道大学電子科学研究所 助手

2003年 山口大学理学部 助教授 (2007年より准教授)