

島津新素材アプリケーション集 || 「"元素ブロック" 高分子材料」



日本の未来を化学で元気にする新しい学問領域「元素ブロック」

京都大学工学研究科教授、 公益社団法人高分子学会第33期会長 文部科学省科学研究費新学術領域研究 「元素ブロック高分子材料の創出」領域代表 中條 善樹 先生



多様な材料が求められている中で、現在、有機物と無機物のそれぞれの特徴を複合的に活かした有機-無機 ハイブリッド材料や、分子構造のレベルで有機高分子材料に種々の無機元素を組み込んだハイブリッド高分子の 考え方に基づく材料が開発され、電子材料を含めた様々な分野で利用されている。ここでは、このようなハイブ リッド化による材料開発を各種の元素のブロックに対して適用する新しい試みを提案する(図1)。まず、有機化 学の手法と無機元素ブロック作製技術を巧みに利用した新しい合成プロセスにより、多彩な元素群で構成される "元素ブロック"を開拓し、その精密結合法の開発によって"元素ブロック高分子"を開拓する。さらに、非共有結 合による相互作用や異種高分子成分のナノ相分離などを利用した固体状態での材料の高次構造の制御を行う。 このようにして、革新的なアイデアに基づく"元素ブロック高分子材料"を創出することができる。

"元素ブロック高分子材料"という新しい概念に基づく領域を立ち上げ発展させることにより、従来の有機高分子材料・無機材料および有機–無機ハイブリッド材料などでは達成できないような機能を有する材料の合成が可能になる(図2)。有機–無機ハイブリッド材料の新しい概念としての元素ブロック材料は、光学材料や電子材料、 生医学材料としての産業的応用が強く期待される。その結果、化学の力で未来を元気にしたいと、強く願っている。





「元素ブロック」主要研究者による高分子材料研究紹介

材料	No.	テーマ	研究者	参照 ページ
高効率発光材料	1	ホウ素元素ブロックによる 機能性高輝度固体発光材料開発	京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 中條 善樹 先生、田中 一生 先生	6
	2	元素が奏でる発光高分子新素材	東京工業大学大学院総合理工学研究科 物質電子化学専攻 冨田 育義 先生	7
	3	発光性グラフェン材料	広島大学大学院理学研究科 化学専攻 灰野 岳晴 先生	8
	4	高熱耐久機能を有する発光性の 希土類元素ブロック高分子	北海道大学大学院工学研究院 物質化学部門 長谷川 靖哉 先生	9
	5	重水素化した有機配位子を有する 希土類錯体の色純度の高い発光材料開発	青山学院大学理工学部化学・ 生命科学科 長谷川 美貴 先生	10
	6	固体状態で近赤外発光を示す ポルフィリンガラス	京都工芸繊維大学分子化学系 森末 光彦 先生	11
光学透明材料	7	かご型シルセスキオキサンを 主鎖に持つシロキサン系ポリマー	熊本大学大学院自然科学研究科 産業創造科学専攻 國武 雅司 先生	12
	8	かご型シルセスキオキサンを基盤とした 元素ブロック高分子材料の創出	京都工芸繊維大学分子化学系 中 建介 先生	13
	9	エンプラ/元素ブロック系への 汎用的な感光性付与法の開発	横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門 大山 俊幸 先生	14
	10	環状シロキサン系ハイブリッド材料の開発	東北大学多元物質科学研究所 三ツ石 方也 先生	15
	11	POSS元素ブロックフィラーによる 樹脂材料の屈折率制御	京都大学大学院工学研究科 高分子化学専攻 中條 善樹 先生、田中 一生 先生	16
電子イオン制御材料	12	ナノ相分離型π共役液晶を用いた 元素ブロック型レドックス活性材料	香川大学工学部材料創造工学科 舟橋 正浩 先生	17
	13	元素ブロックの階層構造化による ディスプレー新素材	山形大学理学部物質生命化学科 松井 淳 先生	18

材料	No.	テーマ	研究者	参照 ページ
電子イオン制御材料	14	電解重合法による導電性高分子 ファイバーネットワークの形成	東京工業大学物質理工学院応用化学系 稲木 信介 先生	19
	15	金属タンパク質を活用した ハイブリッドバイオデバイスの開発	大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 小野田 晃 先生	20
	16	元素ブロックを高分子化した薄膜で 電子の流れを制御	大阪市立工業研究所電子材料研究部 渡瀬 星児 先生	21
界面階層制御材料	17	無機ナノ構造表面制御材料	早稲田大学先進理工学部応用化学科 菅原 義之 先生	22
	18	元素ブロックの表面濃縮を利用した 高分子材料の界面特性制御	九州大学大学院工学研究院 応用化学部門 田中 敬二 先生	23
	19	元素ブロック材料を用いた 配線技術とデバイス応用	東北大学多元物質科学研究所 渡辺 明 先生	24
	20	無機酸化物ナノ粒子を元素ブロックとした 機能性ハイブリッド高分子材料の開発	京都工芸繊維大学分子化学系 松川 公洋 先生	25
	21	微粒子安定化気液分散体を基盤とする 粉体状粘接着剤の創出	大阪工業大学工学部応用化学科 藤井 秀司 先生	26
光電変換デバイス	22	ニトロ芳香族化合物の 蛍光センシング薄膜材料	広島大学大学院工学研究院 大下 浄治 先生	27
	23	インピーダンス分光による光電変換 デバイスのキャリア輸送の評価技術 一元素ブロック高分子の電子物性の 解明に向けて―	大阪府立大学大学院工学研究科 電子・数物系専攻 内藤 裕義 先生	28
	24	マイクロ波分光法による有機薄膜・ ペロブスカイト太陽電池の物性評価	大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻 佐伯 昭紀 先生	29
	25	ポリマー添加ゾルーゲル法による 簡便な多孔質酸化チタン膜の作製	京都大学大学院工学研究科 分子工学専攻 梅山 有和 先生	30

研究者の所属情報・所属先名は2017年3月現在のものです。

1. 【高効率発光材料】 ホウ素元素ブロックによる 機能性高輝度固体発光材料開発

権 正行、田中一生、中條 善樹 (京都大学大学院工学研究科)



2. 【高効率発光材料】 元素が奏でる発光高分子新素材

冨田 育義

(東京工業大学大学院総合理工学研究科)

●研究の背景

π共役高分子は、電子特性や発光・吸光特性を活かした様々な応用分野から注目される機能材料である。例えば、発光特性に着目すると、有機EL,ECL,化学センサーをはじめとする多様な応用が期待でき、様々な発光色や外部刺激への応答性をもつ材料を創出することは非常に重要な課題と考えられる。本研究では、高分子反応に基づく独自の手法に基づき、元素ブロックπ共役高分子を構築し、これらの発光特性や化学センサーとしての性質を検討した結果について報告する。



●研究内容と素材紹介

元素ブロックに応じた様々な光特性の発現 ゲスト分子による蛍光の



●まとめ

主鎖型反応性高分子の変換によりπ電子系に各種元素ブロックを付与したπ共役高分子を合成した。その結果、元素ブロックによって様々な 色の発光を示す材料が得られることが分かった。また、元素部位の相互 作用に基づく蛍光化学センサーとしての応用の可能性が示された。

3. 【高効率発光材料】 発光性グラフェン材料

灰野 岳晴

(広島大学大学院理学研究科)

●研究の背景

グラフェンは新たな炭素材料として近年非常に多くの注目を集めてい る。しかし、その研究の多くはグラファイトの酸化分解により得られる グラフェン混合物であり、その組成や構造に注目した詳細な研究は十分 とは言いがたい。我々は、酸化分解により得られるグラフェンの周辺部 に官能基修飾することで、有機溶媒に可溶なグラフェン量子ドットを合 成した。得られたグラフェン量子ドットの混合物は興味深い白色発光を 示すことがわかった。グラフェン量子ドットの構造と光物性について紹 介する。



我々の合成したグラフェンは約20nm程度の均一な大きさであり、有機 溶媒に非常によく溶解した。また、グラフェンの発光は周囲の有機置換 基の大きさを調整することで、青白色から白色に制御できた。

参考文献:

• R. Sekiya; Y. Uemura; H. Murakami; T. Haino, Angew. Chem. Int. Ed., 53 (2014) 5619-5623.

• R. Sekiya; Y. Uemura; H. Naito; K. Naka; T. Haino, Chem. Eur. J., 22 (2016) 8198–8206.

4. 【高効率発光材料】 高熱耐久機能を有する 発光性の希土類元素ブロック高分子

長谷川 靖哉

(北海道大学大学院工学研究院)

●研究の背景

希土類元素を含む錯体は光励起により強発光を示すこと から、新しい分子性の発光材料として注目されている。 本研究では、この希土類錯体が連結・配列した新しい希 土類元素ブロック高分子の創成を目指している。これまで、 希土類元素ブロック高分子の優れた発光特性(発光量子効 率70%以上)と熱耐久特性(分解温度300℃)を報告して いる。

●研究内容と素材紹介

三次元ネットワーク構造構築と熱耐久特性の向上

本研究では、三次元に連結可能な新しい配位子(TCPO)を導入した新しい希土類元素 ブロック高分子の合成を行った。Y. Hasegawa et al, *Scientific Reports*, 6:24458 (2016).



5. 【高効率発光材料】 重水素化した有機配位子を有する 希土類錯体の色純度の高い発光材料開発

尾形 周平、石井 あゆみ、長谷川 美貴 (青山学院大学理工学部化学・生命科学科)



6. 【高効率発光材料】 固体状態で近赤外発光を示す ポルフィリンガラス

森末光彦 (京都工芸繊維大学分子化学系)

●研究の背景

近赤外波長領域で吸収・発光特性を示す発色団は、生体の吸収が極小となる"生体の 窓"でのバイオイメージング・光線力学療法などを実現する鍵材料である。近赤外波長 で吸収・発光特性を示すπ電子系を拡張した発色団はπスタッキングによる非発光性 の会合体を形成する傾向が強い、バンドギャップが狭くなると赤外活性な非対称伸縮 との相互作用が強くなり熱失活が早くなる("エネルギーギャップ則")などの事情から、 固体状態で近赤外発光を実現することは通常困難である。これに対して固体凝集状態 で非晶質となる"ポルフィリンガラス"により、近赤外固体発光を実現した。



エキシマー形成に由来する近赤外固体発光を示した。

謝辞:近赤外発光スペクトル/中西貴之先生、長谷川靖哉先生(北海道大学)、小角X線散乱/佐々木園先生、櫻井伸一先生(京都工芸繊維大学) 薄膜作製/松井淳先生(山形大学)、走査型示差熱量分析/太田充様(株式会社島津製作所)

7. 【光学透明材料】 かご型シルセスキオキサンを 主鎖に持つシロキサン系ポリマー

國武 雅司

(熊本大学大学院自然科学研究科)



8. 【光学透明材料】 かご型シルセスキオキサンを 基盤とした元素ブロック高分子材料の創出

井本 裕顕、中 建介 (京都工芸繊維大学分子化学系)

●研究の背景

かご型シルセスキオキサン(以下T₈)は、高分子側鎖やフィラーとして導入される ことで材料に利用されてきた。本研究では、T₈を基盤とした材料の創出に向けた取り 組みを紹介する。まず、各頂点の反応性は等価であると考えられてきたが、位置選択 的加水分解反応と縮合反応を組み合わせることでT₈モノマーの合成に成功した。主鎖 型T₈ポリマーは、T₈の特徴を反映した材料特性を示した。また、スター型T₈は結晶性 を効果的に抑制することで光学透明膜を形成した。さらに、部分加水分解したT₇-3OH を両親媒性分子に誘導することで、分散性の高い乳化剤になることが明らかになった。



●まとめ

T₈を基盤とした元素ブロック高分子材料の開発に成功し、その物性について詳細に検討した。T₈の対称性を巧みに制御・抑制することで、耐熱性・透明性・柔軟性といったT₈の特性を発現させただけでなく、高い分散性を実現することに成功した。

9. 【光学透明材料】 エンプラ/元素ブロック系への 汎用的な感光性付与法の開発

大山 俊幸

(横浜国立大学大学院工学研究院)



10. 【光学透明材料】 環状シロキサン系ハイブリッド材料の開発

三ツ石方也

(東北大学多元物質科学研究所)



11. 【光学透明材料】 POSS 元素ブロックフィラーによる 樹脂材料の屈折率制御

権 正行、田中一生、中條 善樹 (京都大学大学院工学研究科)



12. 【電子イオン制御材料】 ナノ相分離型 π 共役液晶を 用いた元素ブロック型レドックス活性材料

舟橋 正浩

(香川大学工学部材料創造工学科)

●研究の背景 液晶相でのナノ相分離を利用し、電子伝導とイオン伝導が進行するナノ相分離型液 晶性電子機能材料を合成した。これらの材料は室温で液晶相を示し、溶液プロセスに より薄膜化が可能である。電子不足なπ電子共役系が存在するため、良好な電子輸送性 を示し、トリエチレンオキシド鎖が金属イオンに配位するため、金属イオンとの複合 化が可能である。側鎖末端に導入した環状シロキサンは熱運動により薄膜に柔軟性を 付与すると同時に、ミクロ相分離によるナノ構造の形成を促進する。また、酸蒸気暴 露により開環重合が進行するため、薄膜状態で重合でき、薄膜の不溶化が可能である。 イオン浸透層 開環重合 **【子輸送部位** +e CF₃SO₃H 合部位 イオン配位部位 電子輸送性πスタッキング (a) 液晶材料の分子設計 (b) 液晶相でのナノ相分離構造 (c) 酸蒸気暴露による重合 ●研究内容と素材紹介 エレクトロクロミズムとドーピング カラム内で高い伝導性 スピンコー 1x10²...... -ト膜 重合膜 reduction Current (µA) oxidation 1x10 (a) 重合薄膜のエレクトロクロミズム Na₂S₂O₄ Na₂S₂O₄ 1x10⁻⁴ Η,Ο H,0 0 10 20 30 40 50 60 0 10 20 30 40 50 60 Applied Voltage (V) Applied Voltage (V) スピンコート膜 重合膜 (c)ドーピング膜の異方的電気伝導 (b) Na₂S₂O₄水溶液中での薄膜のドーピング ●まとめ

作製した薄膜は電子伝導性と同時にイオン透過性も有する。重合した薄 膜は電解質溶液中でエレクトロクロミズムを示す。また、一軸配向した 薄膜は、還元剤水溶液に浸すことによりドーピング可能であり、異方的 な電気伝導性を示す。導電率は1 x 10⁻³ Scm⁻¹に達し、異方性は重合前 で100、重合後も10を超える。

17

13. 【電子イオン制御材料】 元素ブロックの 階層構造化によるディスプレー新素材

萱場 裕貴、松井 淳 (山形大学理学部物質生命化学科)

●研究の背景

エレクトロクロミズムとは外から印可される電圧によって色が変わる現象である。 フルカラー電子ペーパーへの応用に向けて、多色技術の確立が急がれている。これまで フルカラーのエレクトロクロミズムは実現されてきたが、電極が複数あり構造が複雑で、 未だに単一電極においてのエレクトロクロミズムは報告されていない。本研究では元素 ブロックの階層構造化により単一電極で色の重ね合わせにより多色化を実現した。

●研究内容 Ru/PBハイブリッド薄膜の作製と評価

レドックス伝導材料であるRu錯体を導入したカチオン性高分子(p(CM/Ru))とエレクトロクロミック材料であるプルシアンブルー(PB)ナノ粒子を用い、高分子電解質の静電相互作用によりナノ積層する交互積層法(LbL)法により2層構造化したRu/PBハイブリッド薄膜に関して、そのエレクトロクロミック特性の検討を行った。



●まとめ

作製したRu/PBハイブリッド薄膜に酸化側に1.4 V電位を掃引させると 基板上のPBがプルシアンイエロー(PY)に酸化され基板の色は黄色を示し た。また、そこから0.5 Vに還元側に電位を掃引させることでPYの一部 がPBに還元され、基板は黄色と青の足し合わせの色である緑色を示すこ とで単一電極においてエレクトロクロミズムの多色化が実現できた。

14. 【電子イオン制御材料】 電解重合法による 導電性高分子ファイバーネットワークの形成

稲木 信介

(東京工業大学物質理工学院応用化学系)



15. 【電子イオン制御材料】 金属タンパク質を活用した ハイブリッドバイオデバイスの開発

小野田晃

(大阪大学大学院工学研究科)

●研究の背景

血糖値センサーに代表されるバイオセンサー、あるいはバイオ電池などのバイオデバイス の高性能化には、鍵となる酵素、特に金属タンパク質、を電極材料に精密に固定化する技術 が重要です。我々は、金属タンパク質の配向制御と集積化したバイオデバイスを開発してい ます。金属タンパク質を超分子相互作用を介して集積する技術を利用して、金属タンパク質 と金属ナノ粒子や高分子材料などの機能性材料を融合したハイブリッドバイオデバイス、 ハイブリッド材料を作製しています。



16. 【電子イオン制御材料】 元素ブロックを高分子化した 薄膜で電子の流れを制御

渡瀬 星児

(大阪市立工業研究所電子材料研究部)

●研究の背景 異種の化合物を組み合わせた複合体で、有機物または無機物のどちらか一方がナノサ イズ以下のスケールで組み込まれている有機無機ハイブリッドでは、化合物単体では得 難い性質や機能を発現することや、トレードオフを解消した材料の開発が期待できる。 本研究では、本来絶縁体のケイ素系高分子材料であるポリシルセスキオキサンに元素 ブロックを組み込んで、電子の流れを制御する材料の創出を目指している。 ●研究内容と素材紹介 OMe ホール輸送性 有機化合物 MeO-Śi оМе 無機的特徴 ゾルゲル反応 クリック反応 ・耐久性 測定協力:㈱島津製作所 太田様 高分子化 機能の付与 ・耐熱性 ·機械的強度 有機的特徴 <u>測定条件</u> 昇温5℃/分 雰囲気:空\$ ・有機溶剤への -0 0 , 気 可溶性 ·塗布成形 PCTSQ ・柔軟性 環境的特徴 ホール輸送性を付与 ネットワーク形成 ・低炭素材料 PCTSQの熱特性 ポリシルセスキオキサン (PCTSQ) の合成 薄膜ダイオード(整流素子) 発光ダイオード(EL素子) 電流注入発光 電極 (カソード) ¥0.15 ホールブロック層 Atisud 0.1 ハイブリッド層 PCTSQ: 発光性分子 RGB-EL発光の様子 0.05 電流が流れない 電流が流れる 電子ブロック層 PCTSQが電気エネルギーを捕捉して 電極 (アノード) ハイブリッド化した発光性分子を発光 Voltage / V _{-0.05}」^{voltage / v} ダイオードの電流密度-電位特性 e-索标 雷子輸送 DC bias PCTSQ Au ZnO ITO ル輸送 電極 h 整流比 1 h⁺ 12000@±3.3V PCTSQ PCTSQは、 電気エネルギーのメディエータとして機能 登光性分子 PCTSQ薄膜がP型半導体に! PCTSQ薄膜がEL発光層のホスト材料に! ●まとめ

ポリシルセスキオキサンにホール輸送性の有機基をハイブリッド化す ることで半導体特性が付与され、電子の流れる方向を制御する整流素子 (ダイオード)やEL素子などの半導体デバイスに応用できた。

21

17.【界面階層制御材料:結晶性高機能材料】 無機ナノ構造表面制御材料

菅原 義之

(早稲田大学先進理工学部応用化学科)

●研究の背景 無機層状化合物は、シート状の無機単結晶が一方向に積層した構造を持 ち、その積層構造を剥離させたナノシートは究極的な二次元ナノ構造と して様々な応用が展開されている。その中でも、層状ニオブ酸塩 K₄Nb₆O₁₇・3H₂Oは、反応性の異なる二種類の層間(層間),層間I)が 交互に積層した構造を有しており、多彩な有機分子の導入や層表面修飾 が可能な材料として注目されている。我々は、この層間の反応性の違い を利用することで、層間Iのみ (A-type)、または層間I, II両方 (B-type) に有機ホスホン酸を選択的に修飾し、表面修飾した層間を剥離させた単 層および二層構造を持つ有機修飾ナノシートを合成した。 ジオクタデシルジメチル フェニル ホスホン酸 🚧 超音波剥離 💡 🦂 Y A & & BARRERUBA No did did in A.A.A. ニ層構造ナノシート 層間Ⅱ PPA/2C₁₈2MeN_NbO 2C.,2MeN NbO 層間 層間Ⅲ フェニル ホスホン酸 層状六ニオブ酸カリウム Nb6017.3H20) Y ドデシル アンモニウムイオン 単層構造ナノシート PPA/C₁₂N_NbO C₁₂N_NbO ●研究内容と素材紹介 C₁₂N_NbO 2Cuo2MeN_NbO ν(P-O) |ν(P-OH) (d) 3.54 ni. mittance(a.u.) d = 2.10 nmv_{ar}(C-H) v(P-C) (d) X5 (c) d = 3.54 nm (a.u.) (c) 1.1 (b) ntensity d = 2.90 nm Transm v(P=0) PPA/C₁₀N NbO (b) X10 PPA/2C₁₈2MeN_NbO (C-H) d = 5.55 nm 0000 2.9 nm 0000 v(C-H) (a) ullu 2.90 0000 0.000 4000 3000 2000 1500 1000 500 20 30 2*θ*/° (FeKα) 40 10 Wavenumber /cm Figure 2. IR spectra of (a) $2C_{18}$ 2MeN_NbO, (b) PPA/2C₁₈2MeN_NbO, (c) C_{12} N_NbO, and (d) PPA/C₁₂N_NbO. Figure 1. XRD patterns of (a) 2C₁₈2MeN_NbO, (b) PPA/2C₁₈2MeN_NbO, (c) C₁₂N_NbO, and (d) PPA/C₁₂N_NbO. Figure 3. AFM images of (a) PPA/2C₁₈2MeN_NbO, (b) PPA/C₁₂N_NbO after ultrasonication. ●まとめ 層間I, 層間IIへ選択的にフェニルホスホン酸を修飾したK₄Nb₆O₁₇・

層间1,層间11へ選択的にフェールホスホフ酸を修飾したK₄Nb₆O₁₇・ 3H₂Oは,積層状態における層間距離とナノシート状に剥離した試料の 厚さが一致したことから、単層および二層構造を持つ有機修飾ナノシー トの作り分けができた。

18. 【界面階層制御材料】 元素ブロックの表面濃縮を 利用した高分子材料の界面特性制御

山本健太郎¹、平井智康²、織田ゆか里¹、川口大輔³、松野寿生¹、田中敬二^{*1} (九州大学¹大学院工学研究院、²先導物質化学研究所、³分子システムデバイス国際リーダー教育センター)

●研究の背景

高分子の界面特性制御は、幅広い 分野における機能性材料開発にお いて非常に重要である。 本研究では、ポリメタクリル酸メ チル(PMMA)の末端にかご型シ ルセスキオキサン(POSS)を導入 したPPMPの表面濃縮挙動を利 用し、PMMA薄膜の表面濡れ性 と細胞接着性の制御を目指した。



研究内容と素材紹介 表面濡れ性制御と細胞接着性制御



木端に元素フロック(POSS)を導入したPMMAを界面改質剤として設計し、POSSの表面濃 縮挙動を利用することで、高分子膜の表面濡れ性、ひいては細胞接着挙動を制御できること を明らかとした。

19. 【界面階層制御材料】 元素ブロック材料を用いた 配線技術とデバイス応用

渡辺 明

(東北大学多元物質科学研究所)

●研究の背景

近年、スマートシティーあるいはIoT (Internet of Things) という概念で、インターネットに接続されたセンサーや通信機能を持ったデバイスを介しての情報交換や自動認識・自動制御・遠隔計測などを行う技術の開発が進んでいる。それらにおいて重要となってくるのが、常時装着可能なフレキシブル・ウェアラブルデバイスであり、また、それらへの給電や情報 交換が可能なワイヤレス技術であると考えられる。IoT時代のデバイスには、従来の大量生産型のデバイスとは異なる多様な価値観や付加価値が必要となる。個性やファッション性といった顧客のニーズを満たすための迅速な製品開発や柔軟な製造プロセスが求められ、オンデマンドプロセスの必要性が高まっている。そこで、元素ブロック材料とレーザー直接描画プロセスを用いた微細配線形成パターンとデバイス応用の可能性に関しての検討を行った。

キーワード: フレキシブルデバイス、オンデマンドプロセス



20. 【界面階層制御材料】 無機酸化物ナノ粒子を元素 ブロックとした機能性ハイブリッド高分子材料の開発

松川公洋

(京都工芸繊維大学分子化学系)

●研究の背景

無機酸化物ナノ粒子の表面制御は、有機ポリマーとのハイブリッド化 による元素ブロック高分子材料の開発を可能にできる。例えば、表面処 理したジルコニアナノ粒子を有機ポリマー中に均一分散した有機無機ハ イブリッド材料は、高屈折率を有する光学材料として期待されている。 本研究では、ビーズミル分散に効果的なデュアルサイト型シランカップ リング剤を合成し、それらを用いたジルコニアナノ粒子分散体の調製と 高屈折率ポリマーハイブリッド薄膜の作製を検討した。



●まとめ

デュアルサイト型シランカップリング剤で表面処理したジルコニアナ ノ粒子は、シングルサイト型シランカップリング剤に比べて、安定な MEK分散体を調製できた。この分散体をPMMA溶液や多官能アクリル モノマーに添加し、透明なハイブリッド高分子材料を作製した。得られ た薄膜は、ジルコニアナノ粒子含有量により、屈折率制御が可能であり、 高添加の場合、1.7以上の高屈折率であることがわかった。

21. 【界面階層制御材料】 微粒子安定化気液分散体を 基盤とする粉体状粘接着剤の創出

藤井 秀司

(大阪工業大学工学部応用化学科)



22. 【光電変換デバイス】 ニトロ芳香族化合物の 蛍光センシング薄膜材料

大下 浄治

(広島大学大学院工学研究院)

●研究の背景

環境中の化学物質のセンシングは、作業環境の維持という観点からも重要である。その中でも、爆発性などがあるニトロ芳香族化合物のセンシングは興味が持たれる。一方で、通常の有機色素は凝集性が強いために、固体状態にすると濃度消光に基づいて蛍光発光効率の低下がみられ、そのため、蛍光変化によるセンシングを利用しようとすると、コントラストが小さくなってしまうという問題がある。最近、われわれは、固体状態でも良好な発光特性を示す元素ブロックであるゲルマニウム架橋したビチオフェン(DTG)についての研究を展開しているが、その中でDTGの環状ゲルモキサン誘導体(cDTGOSi)を用いたニトロ芳香族化合物のセンシングについて検討した。本発表では、DTGを導入したポリシルセスキオキサン薄膜によるニトロ芳香族化合物のセンシングについて述べる。



27

23. 【光電デバイス評価】インピーダンス分光による光電変換デバイスの キャリア輸送の評価技術一元素ブロック高分子の電子物性の解明に向けて一

内藤 裕義

(大阪府立大学大学院工学研究科)



Transport properties - carrier drift mobility, carrier lifetime, and localized-state distribution – can be determined by means of impedance spectroscopy. The transport properties of working inverted organic light-emitting diodes have been characterized.

24. 【光電変換デバイス】 マイクロ波分光法による 有機薄膜・ペロブスカイト太陽電池の物性評価

石田 直輝、嶋田 佳幾、佐伯 昭紀 (大阪大学大学院工学研究科)

●研究の背景

次世代エネルギー変換材料として、高分子半導体や有機無機ペロブスカイトを活性層 とする太陽電池の研究が世界中で進められている。電流・電圧測定をすることで素子性 能を決定できるが、デバイス評価だけでは発電メカニズムの詳細や材料本来の物性を明 らかにするのは困難である。そこで、パルス光を励起源とし、マイクロ波領域の電磁波 をプローブとする時間分解マイクロ波伝導度法(TRMC)を用いて、電荷分離・電荷移 動・電荷輸送に関する活性層の電子物性を評価し、性能向上や基礎物性の解明に向けた 研究を行っている。



A. Saeki et al., J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 19035. 特許第5354632号

●研究内容と素材紹介

高分子/フラーレン界面での電荷解離 Face-on RR PCPDTBT h cm² V⁻¹ s⁻¹) 22 6.8±0.7 Alkyl $\Delta \phi$ (10-4) $\phi_{\rm ED}$ (10-2) $\phi_{\rm CS}$ (10-2) EH 0.28±0.03 1.6 4.1±0.4 C12 0.78±0.07 6.6±0.7 2.0 3.4±0.3 2.4±0.2 0.69±0.07 1.2±0.1 3.5 C₁₆ a de la casa de la cas dge-on 152 W Y. Shimata M. Ide, M. Tashiro, M. Katouda, Y. Imamura, A. Saeki, J. Phys. Chem. C 2016, 120, 17887

ペロブスカイト/HTL界面での電荷移動



N. Ishida, A. Wakamiya, A. Saeki, ACS Photo. DOI: 10.1021/acsphotonics.6b00331

●まとめ

高分子/フラーレン2層膜界面での電荷分離過程の実験的評価、および 有機無機ペロブスカイト/ホール輸送層界面でのホール移動の直接観測 に成功した。これらの結果を基に、次世代太陽電池材料に求められる 分子設計と高速スクリーニング法を確立した。

25. 【光電変換デバイス】 ポリマー添加ゾルーゲル法による 簡便な多孔質酸化チタン膜の作製

梅山 有和

(京都大学大学院工学研究科)

● 研究の背景

制御された孔構造を有する多孔質酸化チタン薄膜は、有機系太陽電池などの素子材 料として、近年大きな注目を集めている。これまでに、ゾル-ゲル反応を利用した多孔 質酸化チタンの作製が報告されているが、既報の手法ではメソサイズの多孔質酸化チ タン薄膜を得ることは困難であり、新たな作製手法の開発が望まれている。本研究で は、単純なホモポリマーであるポリ(メタクリル酸メチル)(PMMA)を添加した希薄 溶液のスピンコートによるゾル-ゲル法という簡便な手法により、数十nmの粒子がつ ながった構造を有する多孔質酸化チタン薄膜を得ることに成功した。



島津製作所による関連分析評価技術紹介

No.	テーマ	使用装置	参照 ページ
S-1	合成高分子の分子量分布と添加剤の 同時分析が可能なGPC分析システム	GPC分取システム	32
S-2	Corona++オプションを利用したDART-MSによる 高周期14族元素含有化合物の分析	LC-MS/MS 直接イオン化ユニット DART-MS	33
S-3	超臨界流体クロマトグラフ(Nexera UC) を用いた類似構造化合物分離への適用事例	超臨界流体抽出/ 超臨界クロマトグラフ	34
S-4	熱分解装置GC/MSおよびMALDI-MS用 ミクロサイズ排除クロマトグラフィー分取システム	ミクロサイズ排除クロマト グラフィー分取システム	35
S-5	多彩な元素ブロックをもつ π共役高分子の光学特性	蛍光分光光度計	36
S-6	超多層フィルム (MLFフィルム) の色評価	紫外可視近赤外分光光度計	37
S-7	薄膜光反応試料の評価システム	量子収率評価システム	38
S-8	高感度示差走査熱量計DSC-60Plusと応用	示差走査熱量計	39
S-9	EDXによる元素ブロック素材の組成分析	エネルギー分散型蛍光X線分析装置	40
S-10	SPMによる紫外光照射下KFM測定を用いた 金ナノ粒子集合体の光誘起電荷分布の可視化	走査型プローブ顕微鏡	41
S-11	レーザー顕微鏡とX線CTシステムによる 炭素繊維強化プラスチックの微視的評価	3D測定レーザー顕微鏡 マイクロフォーカスX線CT	42
S-12	ドライウォーターの粒子径分布測定	粒子径分布測定装置	43
S-13	CFRPの3点曲げ衝撃試験	高速衝撃試験機	44
S-14	貝殻模倣素材の強度試験	フーリエ変換赤外分光光度計 微小強度評価試験機	45
S-15	リキッドマーブルの表面・構造解析と粘着性評価	走査型プローブ顕微鏡 3D測定レーザー顕微鏡 電子線マイクロアナライザ マイクロフォーカスX線CT	46
S-16	希土類錯体を元素ブロックとしたアモルファス材料 ーDSCおよび SPM による評価ー	示差走査熱量計 走査型プローブ顕微鏡	47
S-17	環境制御対応分析評価装置のご紹介(1)	フーリエ変換赤外分光光度計 走査型プローブ顕微鏡 マイクロフォーカスX線CT X線光電子分光分析装置	48
S-18	環境制御対応分析評価装置のご紹介 (2)	万能試験機 マイクロフォーカスX線CT	49
S-19	卓上型 MALDI-TOFMS による合成高分子と 関連物質の測定例	MALDI-TOF型質量分析装置	50

31

S-1. 合成高分子の分子量分布と添加剤の同時分析が 可能なGPC分析システム

岩田奈津紀

(島津製作所)



S-2. Corona++オプションを利用した DART-MS による 高周期14 族元素含有化合物の分析

星 大海¹、坂倉 幹始²、紫合 正子²、渡辺 淳¹ (¹島津製作所、²エーエムアール)

1. Introduction

<u>DARTイオン源とは</u>

DART (Direct Analysis in Real Time) イオン源はサンプルを直接分 析できるアンビエントイオン源のひとつであり、サンプルをかざすだけ でイオン化することが可能である、サンプルを前処理すること無くその まま測定することが可能であり、サンプルの形状を問わず、ガス、液体、 固体についてもサンプルを即座にイオン化することができる[1]. DARTイオン源ではサンプルをイオン源に10秒ほどかざすだけで試料の イオン化を迅速に行うことが可能であり、従来法では困難であった、大 気中で不安定な化合物の分析においても有用なツールとなりうる.

<u>Corona++オプション</u>

今回我々は、高感度化ユニットCorona++を利用することにより、サン プルの感度向上を達成した. Corona++オプション特長

- ・ニードルに電圧を印加することによりプラズマジェットを発生させる。
 ・プラズマジェット中にサンブルをかざすことで、イオン化効率が向上し、検出強度を向上させることができる。
- ・ポジティブモード・ネガティブモード双方でイオン化が可能.



先端曲率が計算されたニードルを使用

図1 LCMS-2020 with DART (左) / DART & Corona++

2. Method

四重極質量分析計LCMS-2020(島津製作所)にDART-OSイオン源 (Ionsense)を搭載しサンプルの測定を行った. LCMS-2020は高速極性切り替え(15msec)が可能であり、ポジティ

LCMS-2020は高速極性切り替え(15msec)が可能であり、ボジティ ブイオン、ネガティブイオンを同時に測定した. DARTはイオン化ガスにHeを利用し、ガス加熱温度設定は550℃とした.

DARTはイオン化ガスにHeを利用し、ガス加熱温度設定は550℃とした. 高感度測定の検討を行うためDARTに高感度化ユニットCorona++の有 無で測定結果を比較した. 高周期14族元素含有化合物を測定した.サンプルは清浄なガラスキャ

高周期14族に第3月16日初を周定した。 ランクルは肩子なりフスイヤ ピラリーに塗布し、イオン源に直接かざすことにより測定を行った.

3. Result

右上に示す分析条件にて、サンプル1、2を測定した. DART only with Corona++ サンプル: 1.25 サンチ 1.25 1.00 1.00 サンプル2 サンプル1 0.75 0.75 0.25 55 6.0 図2 分析結果1 分析時のトータルイオン強度プロット 左: DARTのみ 右: DARTにCorona++を装着



- 1) 渡辺渟, 科学と工業, 88 (1), 30-39 (2014) 2) K. Sekimoto et al., Analyst 141, 4879-4892 (2016)
- 試料提供:京都大学 化学研究所 物質創製化学研究系 有機元素化学研究領域 准教授 笹森貴裕 先生

S-3. 超臨界流体クロマトグラフ(Nexera UC) を用いた類似構造化合物分離への適用事例

内方 崇人、松本 恵子、舟田 康裕 (島津製作所)



S-4. 熱分解装置 GC/MS および MALDI-MS 用 ミクロサイズ排除クロマトグラフィー分取システム

宮川 治彦¹、北野 理基¹、山崎 雄三¹、渡辺 忠一² (¹島津製作所、²フロンティア・ラボ)



S-5. 多彩な元素ブロックをもつ π 共役高分子の光学特性

祖父江和樹1、谷口博和1、松村吉将2、冨田育義3

(1島津製作所、2山形大学大学院理工学研究科、3東京工業大学物質理工学院応用化学系)



S-6. 超多層フィルム (MLF フィルム) の色評価

杉岡 幹生、祖父江 和樹、谷口 博和 (島津製作所)



S-7. 薄膜光反応試料の評価システム

平松 崇英

(島津製作所)



S-8. 高感度示差走査熱量計DSC-60Plusと応用

太田 充、長西 敦子 (島津製作所)



39

S-9. EDXによる元素ブロック素材の組成分析

西埜 誠

(島津製作所)



S-10. SPM による紫外光照射下 KFM 測定を用いた 金ナノ粒子集合体の光誘起電荷分布の可視化

森口 志穂

(島津テクノリサーチ)



S-11. レーザー顕微鏡とX線CTシステムによる 炭素繊維強化プラスチックの微視的評価

藤里砂¹、粉川良平¹、黄木景二² (¹島津製作所、²愛媛大院理工学研究科)



S-12. ドライウォーターの粒子径分布測定

洲本 高志

(島津製作所)



43

S-13. CFRPの3点曲げ衝撃試験

亀井 由樹¹、矢野 文彬¹、長塚 渉²、松尾 剛²
(島津製作所¹、東京大学²)



S-14. 貝殻模倣素材の強度試験

西村 司¹、武内 誠治¹、中 建介²、中村 志穂²、宮内 咲奈² (¹島津製作所、²京都工芸繊維大学)



参考文献) 中 建介、中村志穂、宮内咲奈、西村 司、武内誠治: 貝殻模倣素材の開発と物性評価, 島津評論73,1・2, 67~75(2016)

S-15. リキッドマーブルの表面・構造解析と粘着性評価

小暮 亮雅¹、吉見 聡²、枝廣 雅美²、藤井 秀司³ (¹島津テクノリサーチ、²島津製作所、³大阪工業大学)



参考文献) 武内誠治、枝廣雅美、吉見聡、小暮亮雅、中村吉伸、藤井秀司: リキッドマーブルの構造・物性評価, 島津評論73,1・2, 57~65(2016)

S-16. 希土類錯体を元素ブロックとしたアモルファス材料 - DSC および SPM による評価-

太田 充¹、小暮 亮雅²、平井 悠一³、中西 貴之³、長谷川 靖哉³ (¹島津製作所、²島津テクノリサーチ、³北海道大学)



S-17. 環境制御対応分析評価装置のご紹介(1)

武内 誠治、西埜 誠、安居 嘉秀 (島津製作所)



S-18. 環境制御対応分析評価装置のご紹介(2)

武内 誠治、西埜 誠、安居 嘉秀 (島津製作所)



S-19. 卓上型 MALDI-TOFMS による合成高分子と 関連物質の測定例

山崎雄三、中家修一、島圭介

(島津製作所)



機能性高分子化学製品の評価項目と評価特性および測定装置/当社取扱製品名

試験評価項目	素材特性	測定装置/製品名
	粘度特性	フローテスタ/ CFT-EXシリーズ
レオロシー特性評価	粘度曲線	自動ムーニービスコメータ/ SMV-300/300RT
	吸・発熱、反応速度	熱分析装置/DSC-60 Plus/DTG-60
추천 수수 바는 사내, 특징 / 파	比熱容量	熱分析装置/ DSC-60 Plus
熟的特性部1	蒸発・分解、ガス吸着、水分量、耐熱性	熱分析装置/ DTG-60
	熱膨張・収縮率、軟化点	熱分析装置/TMA-60
	添加剤同定・定量	高速液体クロマトグラフ / Nexera シリーズ、Prominence シリーズ、i シリーズ
		高速液体クロマトグラフ質量分析計/LCMS-8060
添加物・		ガスクロマトグラフ質量分析計/GCMS-QP2010 Ultra熱分解システム
有害物質評価	残存溶媒	ガスクロマトグラフ質量分析計/ GCMS-QP2010 Ultraヘッドスペース分析システム
	重金属、微量元素	原子吸光分光光度計/ AA-7000
		高周波プラズマ発光分析・質量分析装置/ ICPシリーズ、ICPMS-2030
	観察	走査型プローブ顕微鏡/ SPM-9700、SPM-8000FM
		3D測定レーザー顕微鏡、ナノサーチ顕微鏡/ OLS4100シリーズ、SFT-4500
	非破壊内部観察	X線透視装置/SMX透視装置シリーズ、SMX-CT装置シリーズ
先日 茨マ / 슈刀 ∔ ビ 言亚 / エ		エネルギー分散型蛍光X線分析装置/ EDXシリーズ
皖 奈/ 胜竹叶叫	兀系分析	波長分散型蛍光X線分析装置/XRF-1800
	観察·元素分析	電子線マイクロアナライザ/ EPMAシリーズ
	観察·成分分析	イメージング質量顕微鏡/ iMScope TRIO
	元素分析·化学状態分析	X線光電子分析装置/KRATOS ULTRA2
		分取用液体クロマトグラフ/ Prominence 分取クロマトグラフ
	高分離精製	自動分取精製化システム UFPLC、リサイクル分取システム Recycle-Assist
		精密キャピラリガスクロマトグラフ分取システム/ GCMS-QP2010Ultra、VPS 2800
		直接イオン化質量分析計/ DART-MS
		ガスクロマトグラフ質量分析計(直接注入法)/ GCMS-DIシステム
	合成反応解析	フーリエ変換赤外分光光度計/ IRTracer-100、IRAffinity-1S
材質評価		顕微ラマン分光光度計
(研究開発、品質管理)		光反応量子収率評価システム/ QYM-01
	公工号公左	高速液体クロマトグラフ/ Prominence、Prominence- i GPC システム
	力于重力中	MALDI-TOFMS / AXIMA シリーズ、MALDI-7090
	材質判定	フーリエ変換赤外分光光度計/ IRTracer-100、IRAffinity-1S
		顕微ラマン分光光度計
	結晶化度	X線回折装置/ XRD-6100/7000 OneSight
	色彩測定	紫外可視分光光度計/ UV シリーズ、SolidSpec-3700
	粒子径分布	レーザ回折式粒子径分布測定装置/ SALADシリーズ
物理的特殊性家体	細孔分布	自動ポロシメータ/オートポアIV 9500シリーズ
物理的特性計画	比表面積	比表面積/細孔分布測定装置/ジェミニ、トライスター、アサップシリーズ
	真密度	自動密度計/アキュピックⅡ 1340シリーズ
	引張、圧縮	精密万能試験機/オートグラフ AG-Xplus、AGS-Xシリーズ
	曲げ	精密万能試験機/プラスチック全自動曲げ試験システム
继井式的州台に司で在	硬さ	微小硬度計/HMV-Gシリーズ、ダイナミック微小硬度計/DUHシリーズ
机发机化中划111月15千100	疲労試験	疲労試験機/サーボパルサ、電磁力式微小試験機/マイクロサーボ
	高速打抜き	高速衝撃試験機/ハイドロショット
	粒子強度	微小圧縮試験機/MCTシリーズ
	比重	比重測定装置 AU/UW/UX/ELB シリーズ
質量評価	質量	天秤/電子上ざら天秤、ロードセル式電子台はかり
	水分	電子水分計/ MOC63u

※各種分析・計測機器の製品カタログを準備していますので、弊社営業員までご用命ください。

本書に記載されている会社名、製品名/サービスマークおよびロゴは、当社、その関連会社 または各社の商標および登録商標です。 本文中に「TM」、「®」は記載しておりません。

本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証等を受けておりません。 治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。 トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。

外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

株式会社 島津製作所

分析計測事業部 604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

東京支社 101-8448 東京都千代田区神田錦町1 丁目3 (03) 3219-(官公庁担当)5631·(大学担当)5616·(会社担当)5685 関西支社 530-0012 大阪市北区芝田1丁目1-4 阪急ターミナルビル14階 (06) 6373-(官公庁·大学担当)6541·(会社担当) 6556 札幌支店 060-0807 札幌市北区北七条西2丁目8-1 札幌北ビル9階 (011)700-6605 東北支店 980-0021 仙台市青葉区中央2丁目9-27 プライムスクエア広瀬通12階 (022)221-6231 郡山営業所 963-8877 郡山市堂前町6-7 郡山フコク生命ビル2階(024)939-3790 つくば支店 305-0031 つ く ば 市 吾 妻 3 丁 目 17 - 1 (029)851-(官公庁·大学担当)8511·(会社担当)8515 北関東支店 330-0843 さいたま市大宮区吉敷町1-41 明治安田生命大宮吉敷町ビル8階 (048)646-(官公庁·大学担当)0095·(会社担当)0081 横浜支店 220-0004 横浜市西区北幸2丁目8-29 東武横浜第3ビル7階 (045)311-(官公庁·大学担当)4106·(会社担当)4615 静岡支店 422-8062 静岡市駿河区稲川2丁目1-1 伊伝静岡駅南ビル2階(054)285-0124 名古屋支店 450-0001 名古屋市中村区那古野1丁目47-1 名古屋国際センタービル19階 (052)565-(官公庁·大学担当)7521·(会社担当)7531 京都支店 604-8445 京都市中京区西ノ京徳大寺町1 (075)823-(官公庁·大学担当)1604·(会社担当)1603 神戸支店 650-0033 神戸市中央区江戸町93 栄光ビル9階 (078) 331-9665 岡山営業所 700-0826 岡山市北区磨屋町3-10 岡山ニューシティビル6階 (086)221-2511 四国支店 760-0017 高松市番町1丁目6-1 住友生命高松ビル9階 (087)823-6623 広島支店 730-0036 広島市中区袋町4-25 明治安田生命広島ビル15階 (082)248-4312 九州支店 812-0039 福岡市博多区冷泉町4-20 島津博多ビル4階 (092)283-(官公庁·大学担当)3332·(会社担当)3334 0120-131691 島津コールセンター(操作・分析に関する電話相談窓口)

IP電話等: (075) 813-1691

http://www.an.shimadzu.co.jp/