

平成 29 年度 TIA 連携プログラム探索推進事業「かけはし」

調査研究報告書(公開版)

【研究題目】アルキル化 π 超エントロピー液体の創成・物性探索・印刷デバイス応用

【整理番号】

TK17-022

【代表機関】物質・材料研究機構 (NIMS)

【調査研究代表者(氏名、連絡先 TEL & Mail)】

中西尚志、029-860-4740、NAKANISHI.Takashi@nims.go.jp

【TIA 内連携機関：連携機関代表者】

東京大学、物性研究所附属中性子科学研究施設：山室修 教授

産業技術総合研究所、フキブルエレクトロニクス研究センター印刷デバイスチーム：吉田学 研究チーム長

【TIA 外連携機関】

学習院大学：高屋智久 助教

横浜国立大学：川村出 准教授

京都大学：林重彦 教授、倉重佑輝 准教授

J-PARC センター：古府麻衣子 任期付研究員

【報告書作成者】中西尚志

【報告書作成年月日】平成 30 年 4 月 2 日 (改定)

【連携推進(具体的な連携推進活動内容とその活動の効果等)】

『第 2 回「機能性液体」研究討論会』と題した TIA かけはし事業における第 3 回目となる全体会議を 2017 年 11 月 10 日に代表機関である NIMS にて開催した。

下記プログラムにあるように TIA 内・外連携機関からはほぼ全員参加、他機関からの参加もある形で研究の進捗確認、成果発表方法ならびに JST-CREST 申請に向けた戦略に関して議論した。

中西尚志@MANA-NIMS「趣旨説明」および「アルキル化 π 分子液体の化学」

吉田学@産総研「機能性液体のエレクトレットへの展開に関する研究」

千野賢明・木村 睦@信州大学「近赤外光吸収特性を持つ液体フタロシアニン」

榆井真実・山室 修@東大物性研「超高エントロピー液体・アルキル化テトラフェニルポリフィリンの中性子準弾性散乱」

林 重彦・山本裕生@京都大学「液体ピレンの構造と励起状態過程に関する理論的研究」

金 鋼@大阪大学「ガラス転移・液液相転移ダイナミクスの分子シミュレーション」

倉重佑輝@京都大学「 π 共役分子の電子状態計算-液体ピレンのソルバトクロミズムと液体ポリフィリンの構造解析-

高屋智久@学習院大学「液体ナフタレンのエキシマー形成ダイナミクスの計測」

名倉和彦@ICYS-NIMS「オリゴチオフェンとアルキル鎖からなる分子弓の動的挙動」

石原伸輔@MANA-NIMS「等方性溶液中における磁気異方性効果の転送に基づいた NMR キラルセンシング」

松波成行@NIMS「総評コメント」

取り組みの成果として、特許申請 1 件が完了し、外部連携を含め原著論文 2 報を発表、さらに 3 報の投稿準備を行っている。また、2018 年度科研費・基盤研究 (A) へ応募し採択された。さらに、規模を拡大し JST-CREST への応募に向けて議論を行っている。

【調査研究内容（実験等中心に背景・課題と実行された課題解決の内容と結果）】

本研究課題で取り組む「アルキル化 π 超エントロピー液体」とは、光・熱安定性に優れ、基板やデバイスの幾何学構造に依存せず配置・コーティングできる優れた加工性、ならびに材料機能のテーラ一性を有す分子液体であり、無数のコンフィギュレーションを与える分岐アルキル鎖に由来する超高エントロピーを示す素材であり、その開発は近年世界中で活発化している。研究代表（中西）は、「液体フラーレン」、「発光液体」の開発など、先駆的な分子性液体材料を見出し、本取り組み期間中においても「液体フタロシアニン」、「液体ピレン」、「液体ナフタレン」などを次々と創成している。これら開発途上のアルキル化 π 超エントロピー液体に関する基礎物性の理解・蓄積を行うと共に、印刷エレクトロニクス応用へ向けたプロトタイプデバイスの構築・評価を目指した。H28年度に引き続き、液体材料の創成（NIMS）、先端解析技術による物性計測（東大物性研）、印刷デバイス応用（産総研）の各検討に取り組んだ。また、理論計算を含む励起状態ダイナミクスや分子運動ダイナミクスの検討に関しては、TIA 外連携機関からの協力を要請し、より深い材料物性の本質に迫った。本調査研究を通して、「機能性分子液体＝アルキル化 π 超エントロピー液体」サイエンスの重要性、新規性等を俯瞰的に検討し、学術・応用の両側面において重要な知見を獲得し、さらに発展させることを目指した。

三研究機関の連携の基本分子題材となる液体ポルフィリンを【NIMS】にて創成した。光電子機能を司る機能性 π 共役ユニットとしてポルフィリンを、その周囲を嵩高く、柔軟性に富む分岐アルキル鎖で直接被覆することで、ポルフィリンを効率的に隔離・安定化した常温液体とした。バルク液体熱物性を精密熱容量測定【東大】にて評価した結果、ガラス転移の過剰熱容量より算出されるエントロピーは約 1 kJ/K mol となり、極めて高い値を示した。これは、アルキル鎖の配向無秩序による巨大なエントロピーが液体状態を安定化させていること（超高エントロピー液体）を示唆している。また、中性子準弾性散乱（AMATERAS@J-PARC、HFBS@NIST）の測定により、分子拡散に由来する緩和過程とアルキル鎖の緩和過程が独立に振る舞い、液体バルク粘性は前者の緩和過程に依存することが明らかとなった。さらに同液体ポルフィリンをエレクトレットデバイスへ加工した結果【AIST】、良好なエレクトレット応答（押圧→出力電圧、交流電圧印加→特定周波発生）が得られた他、伸縮性圧電デバイスやフラッシュメモリ素子としても作動することが確認された。

液体ポルフィリンに関する研究成果の一部は、特許申請済み（特願 2017-124302）、および論文投稿準備中（①ソフトクロモフォア特性を持つ液体ポルフィリンの創成および液体エレクトレットデバイスの構築、②液体ポルフィリンの熱物性ならびに構造解析）である。また学会発表（コロイドおよび界面化学討論会、高分子討論会、MANA International Symposium、熱測定討論会、日本物理学会、日本中性子科学会、機能性液体研究討論会などにおける 26 件の口頭発表および 6 件のポスター発表）を行った。また、NIMS WEEK での研究概要の掲示など、外部に向けた積極的な情報発信を行った。TIA 外連携機関との共同研究では、PCCP に 2 報発表した。

【今後の活動予定】

最優先事項は、上記の調査研究の結果を基に論文としてまとめる作業、それに向けての追加実験等を行うこととなる。東大物性研・山室を中心として進める液体ポルフィリンの熱・構造物性の解析に関しては、SPRING-8 の高エネルギー X 線回折実験（H30 年 4 月予定）の他、ドイツの MIZ における TOF-TOF 分光器による中性子散乱実験の研究計画申請を行っており、AMATERAS と HFBS の両方の時間領域に重なる緩和時間を補完し、0.1 ps~10 ns の広範囲を網羅した分子運動のダイナミクスを検討する。印刷エレクトロニクス応用に向けた取組では、液体ポルフィリンに限定せず、液体ピレン（合成済）や液体フラーレン（再合成）、光・熱刺激応答性液体分子（新規合成）など、各液体物質の特徴を活かしたデバイス評価（加工法、基板選択、ストレッチャブル素子、出力方法）を行い、液体エレクトレットの性能最適化、高機能化に取り組む。

新たな資金獲得に向けた方針としては、i) 三研究機関＋外部連携機関も含めて JST-CREST への申請を準備中。ii) AIST を中心とするデバイス研究では NEDO 予算の申請に向けて議論中。また、研究の継続、成果発表、全体会議の開催を重ね、上記大型予算申請への準備を進める。iii) 国内のイオン液体研究領域、アモルファス材料の先端解析および計算科学分野と協力し、科研費新学術領域の発足に向けた動きを活発化させる。

以上。