

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：12501

研究種目：新学術領域研究(研究領域提案型)

研究期間：2017～2021

課題番号：17H06377

研究課題名(和文)らせん生体高分子組織化ソフトクリスタルの創製と革新的光・電子機能素子開発

研究課題名(英文)Creation of helical biopolymer-integrated softcrystal and its application to photo-electronic devices

研究代表者

小林 範久(KOBAYASHI, NORIHISA)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50195799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、構造的・電子的に特徴あるDNA等生体高分子と機能分子を組織化したDNAソフトクリスタルを創製し、その機能を基とする革新的電気化学素子開発やOTFTメモリー素子開発を行った。電気化学応用として、DNA/発光性Ru錯体膜修飾電極で電解液を挟んだ電気化学発光ECL素子は、数Vの交流電圧印加で数十μ秒の超高速発光応答を示した。さらに電解液に青色発光アントラセン誘導体を導入することで、Ru錯体の低い発光駆動電圧で青色発光が可能となるアップコンバージョンをECL素子で初めて実現した。円偏光発光可能なEu錯体にDNA等を複合することで高強度・高円偏光度を有する材料設計が可能であることも見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ECLは高感度定量分析等で実用化されているが、発光デバイスとしては単純セル構成、湿式法素子作成等優れた利点があるものの、応答性の遅さや低輝度、短素子寿命等改善が必要である。交流駆動により素子特性は改善したが、依然高速応答や長寿命化が望まれている。本成果のDNAソフトクリスタルはメソスコピック結晶状態での高速イオン移動を可能とし、電気化学系では驚異的な数十μ秒の高速発光応答を実現した。また、ECL素子で世界初のアップコンバージョンを確認し、定電圧で高エネルギーな青色発光を確認した。これら成果は高IF誌表紙への採択など客観的にも学術的意義を持ち、素子長寿命化も含めた社会的意義も高い成果と思える。

研究成果の概要(英文)：In A03-04 planning project, the preparation of DNA softcrystal composed of functional molecules and structurally and electronically featured DNA was achieved, and its application to novel electrochemical system and OTFT memory device was demonstrated. For electrochemical application, the electrochemiluminescent (ECL) device fabricated by sandwiching electrolyte solution in between a pair of DNA/emissive Ru complex hybrid film-modified electrodes surprisingly showed ultra-fast emission response with several tens micro-sec. Further, ECL photon-upconversion was first demonstrated by adding blue-light emissive anthracene derivatives into the electrolyte solution of the DNA ECL cell. In this cell, blue emission was observed by applying lower voltage effective for Ru complex emission. We also enabled novel emissive materials with stronger emission enhancement and high CPL dissymmetry factor by hybridizing chiral Eu complex with DNA.

研究分野：光電機能デバイス関連材料

キーワード：DNAソフトクリスタル 発光錯体 電気化学発光ECL素子 ECLアップコンバージョン 円偏光発光 分子配向分極 OTFTメモリー

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

蒸気にさらず、擦る、回すなどの極めて弱いマクロな刺激に応答して、発光や光学特性などが変化する新たな物質群「ソフトクリスタル」に世界的な注目が集められていた。「ソフトクリスタル」は、規則正しい結晶構造・周期構造を持つ安定な構造体でありながら、特定の弱い刺激で容易に構造変換や相転移を起こすことが特徴である。高秩序で柔軟な応答系である「ソフトクリスタル」の相転移現象の解明は、分子科学技術における挑戦的課題の一つとも言え、この学理を打ち立てることで、従来型の結晶やソフトマターを超えた機能性材料やデバイスに繋がる新領域を創成できるという状況にあった。

一方、らせん生体高分子、特に DNA はその構造的・光学的・電子的な特徴や、電子機能化・光機能化に伴う機能性ナノワイヤ、分子素子への期待から国内外で広く展開、注目を集めていた。DNA は明瞭な 2 重らせん構造を持ちながら、多様な結合モードを介して機能分子を構造中に取込むことができ、また DNA 自体ならびに結合分子間の相互作用により「DNA ソフトクリスタル」ともいえる集合状態を形成できる。この中で機能発現には DNA 中での機能分子の高次配列や集積化が重要であり、これらの集合状態での刺激応答はまさに「DNA ソフトクリスタル」の機能発現に他ならない。当初ソフトクリスタルで期待される光学特性の一つに円偏光(CPL)があった。CPL を示すキラル発光材料は、3D ディスプレイ光源やキラルセンサー、電子スピンの相互作用を用いたスピントロニクスなど、キロプティカル技術というべき様々な次世代重要技術を拓く情報機能材料として現在も引き続き期待されている。そのため、簡便で高効率な CPL 発光材料・素子の開発が強く期待されているが、機能的に十分な材料系はまだ開拓できていない状態にあるとともに、素子作成においてもプロセス工程は簡便ではなく、光利用効率も十分ではない状況にあった。

2. 研究の目的

生体高分子である DNA やポリペプチド等のらせん高分子はらせん構造等特徴的な構造を持ち、様々な機能性分子を分子内に規則配列できる。さらにソフトマターでありながら棒状分子の特性を生かし高分子間の相互作用に立脚した「ソフト」なクリスタル状態を形成できる。本研究では、様々な機能材料との複合化でその機能向上が認められる DNA 等らせん生体高分子とキラル発光分子からなる高次規則配列集合体「DNA ソフトクリスタル」を開発し、高い発光円偏光度と強発光性を両立する「発光性新奇ソフトクリスタル」の創製、ならびにそのデバイス化を目指した。また一方でソフトクリスタルの応用を光機能展開だけにとどめず、電界による結晶相転移に基づくデバイス構築と動作原理解明、デバイス駆動におけるソフトクリスタルの重要性・意義を明確化することも目的とした。さらには、らせん生体高分子ソフトクリスタルの概念を、領域内研究者の持つ発光も含めた種々の機能分子と協奏的、相乗的に組織化し、革新的な機能発現、デバイス化応用につながる領域の学理解明と発展への貢献もミッションとした。

3. 研究の方法

上記のように本研究において目的にあったソフトクリスタルを構築し、デバイス応用を展開する上で、ソフトクリスタルを「光学的機能を発現する物質群」と機能限定的に定義することなく、1) 構造中でのイオン等物質移動を可能とするソフトな結晶相、および 2) 刺激による極性基等の反転を可能とするソフトな結晶相、と広義での定義・位置付け(図 1)を行い、1) では電気化学発光(ECL)素子、2) では OTFT メモリーについて検討を行った。具体的には、

1) DNA/Ru(bpy)₃²⁺ソフトクリスタルを用いた高速応答電気化学発光素子開発と電気化学発光アップコンバージョン(TTA-UP)の実現

電気化学的励起状態形成に伴う発光：電気化学発光(ECL)を示すことが知られている橙色発光 Ru(bpy)₃²⁺錯体を電気泳動的に ITO 上の DNA 膜に導入し、DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜修飾電極を作製した。電解質溶液をこの修飾電極 2 枚で挟んだ ECL 素子を構築し、交流矩形波電圧(±4.0 V)を印加することで簡単に橙色発光が得られる。ECL 素子動作機構や DNA ソフトクリスタルの機能について明確にするため、DNA 複合膜の吸収・蛍光スペクトル、赤外吸収スペクトル、発光寿命測定、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定、電流-電圧測定や蛍光顕微鏡、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。ECL 素子の発光特性を評価するため周波数依存性、印加電圧依存性、ならびに矩形波印加一周期における発光、電流応答などを測定した。

2) コレステリック液晶配列ポリペプチドソフトクリスタルを誘電体層に持つ OTFT メモリー

ポリペプチド(ポリグルタミン酸メチルエステル: Poly(-methyl-L-glutamate) (PMLG) はらせん状の α -ヘリックス構造をとることができ、主鎖方向に大きな双極子が誘起されるため、一軸配列した固体膜は強誘電材料として知られている。しかしながら、適当な溶媒を用い製膜した薄膜もコレステリック液晶状の配列を固体薄膜状態で取らせることができ、配向処理等を行わなくとも強誘電性を発現できる。ITO 電極上にコレステリック液晶配列を有する PMLG 膜を作成し、その上に半導体層としてペンタセン(50 nm)、ソース-ドレイン電極(チャンネル幅 W/チャンネル長 L = 5 mm/20 μ m)として Au(50 nm)をそれぞれ真空蒸着し、トップコンタクト型の OTFT を作製した。PMLG 膜の相転移挙動と結晶性の相関を熱分析や XRD 分析から解析し、

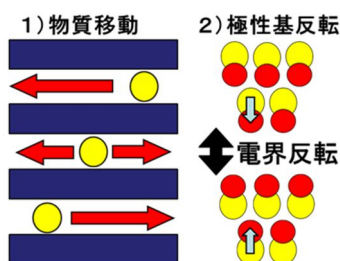


図1 ソフトクリスタルとデバイス展開

OTFT メモリー特性と併せて議論，ソフトクリスタル状態が OTFT メモリー特性に与える影響を明らかにした。

4. 研究成果

1) DNA/Ru(bpy)₃²⁺ソフトクリスタル活用高速発光応答 ECL 素子と TTA-UC を利用した低駆動電圧化

ITO 電極上に作製した複合膜は Ru(bpy)₃²⁺の MLCT に基づく吸収を示したことから，DNA 膜内に Ru(II)錯体が導入されていることが示唆された。また，CV 測定より DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜において，Ru(bpy)₃²⁺起因する酸化還元挙動が認められた。図 2 に ECL 素子に ±4 V 矩形波交流電圧を印加した際の ECL 強度の周波数依存性を示す。DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜を用いた素子では 10000 Hz より，波長 620 nm 付近にピークを持つ Ru 錯体からの橙色の ECL が認められ，周波数の低下に伴い ECL 強度が増大した。Ru(II)錯体を電解液中に溶解させた同面積の ITO / ITO 素子の ECL が 500 Hz で開始したのに対し，非常に高周波数から ECL が得られる高速応答が明らかとなった。

高周波域における電気化学応答性を議論するため，ECL 素子に ±4 V / 10000 Hz 矩形波交流電圧を印加した際の電流応答および発光応答を測定した(図 3)。溶液系の素子では，半周期(50 μs)の間に電気二重層の充電が終了しなかったのに対し，複合膜を用いた素子では，電気二重層の充電が約 10 μs と飛躍的に短時間で終了し，約 20 μs 後から ECL が立ち上がることが明らかとなった。この高速な電気二重層の充電が，サブミリ秒(50 μs : 10000 Hz における半周期)での ECL 応答を可能にしたと考えられる。

このような高速の ECL 応答を膜構造の観点から議論するため，DNA 単体膜(a)，ECL 素子中の複合膜の顕微鏡画像(b)，蛍光顕微鏡画像(c)および ±4 V / 500 Hz 交流電圧印加時の顕微鏡画像(d)の観察を行った(図 4)。DNA 単体膜は比較的平坦な構造であったが(図 4a)，Ru(II)錯体と複合化することで，膜内に平坦部と凝集部(高さ約 5 μm)が生じるメソスコピック結晶相をとることが明らかとなった(図 4b)。紫外線励起下の蛍光顕微鏡観察では(図 4c)，Ru(II)錯体由来の橙色の発光が膜全体にみられ，ECL 材料である Ru(II)錯体は膜全体に存在していることが分かった。しかしながら，交流電圧印加時，平坦部は発光せず，凝集部のみ発光していた(図 4d)。また，プローブニードルを用いて ITO-凝集部，ITO-平坦部間の電流-電圧特性を測定したところ，平坦部と比較し凝集部は高い電気伝導度を有することが認められた。これらの結果から，平坦部に比べ凝集部は電気化学応答性が高いことが明らかとなった。すなわち，このソフトクリスタルとも言える結晶性凝集構造がイオン移動も可能とする微小電極として機能することで，電気二重層の高速充電に繋がり電気化学系では驚くべき高速発光応答を実現したと考えられる。

ECL を Display 展開する上で青色発光は重要となる。青色発光を示す電気化学材料は種々あるが，酸化・還元状態形成に高い駆動電位が必要なため，素子寿命に課題がある。低電位印加で青色発光を発現できれば，寿命改善ははかれる。低電圧駆動での青色発光発現の方法論の一つとしてフォトンアップコンバージョンがあげられる。これまで均一溶液系において，Ru(II)錯体から青色発光材料であるジフェニルアントラセン(DPA)への三重項-三重項消滅型フォトンアップコンバージョン(TTA-UC)が ECL 素子においても発現できることを初めて報告した。そこで本研究では，同様に青色発光素子の低電圧駆動を目的として DNA/Ru(bpy)₃²⁺ソフトクリスタル修飾電極型 ECL 素子における TTA-UC 発現を目指した。

Ru(bpy)₃²⁺および DPA において交流 ECL 発現電圧を検討するため，DNA/Ru(bpy)₃²⁺膜 ECL 素子および DPA 溶液系 ECL 素子に，周波数を 100 Hz に固定して低電圧側から交流電圧を印加し，ECL 強度の印加電圧依存

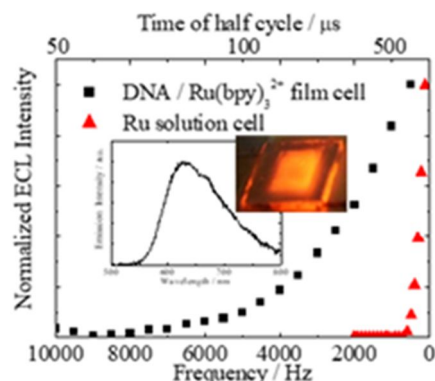


図2 DNA/Ru(bpy)₃²⁺ECL素子の発光周波数依存性

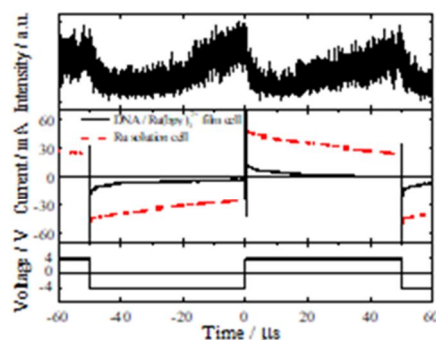


図3 DNA/Ru(bpy)₃²⁺ECL素子の電圧印加1周期における発光・電流応答

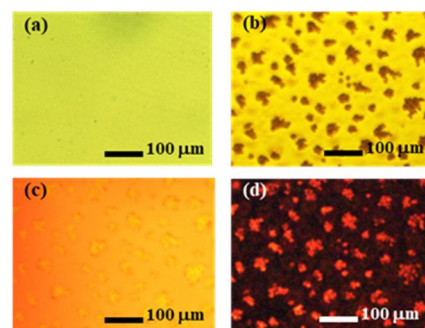


図4 膜の顕微鏡写真。(a) DNA膜 (b) DNA/Ru(bpy)₃²⁺複合膜 (c) (b)の蛍光顕微鏡画像 (d)(b)のECL駆動時画像

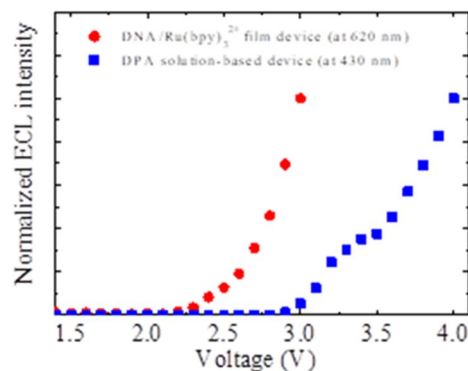


図5 DNA/Ru(bpy)₃²⁺膜系ECL素子(赤)とDPA溶液系ECL素子(青)の発光電圧依存性

特性を測定した(図5)。DNA/Ru(bpy)₃²⁺膜 ECL 素子では, Ru(bpy)₃²⁺に起因する発光が±2.2 V から得られた。一方でDPA 溶液系 ECL 素子では, DPA に起因する発光が±2.9 V から得られた。次に, DNA/Ru(bpy)₃²⁺膜 ECL 素子の電解液にDPA を溶解した複合系 ECL 素子を作製し, ±2.5 V・100 Hz の交流電圧を印加, ECL スペクトルおよび光学顕微鏡による発光観察を行った(図6)。その結果, 620 nm の Ru(bpy)₃²⁺の橙色発光に加え, 430 nm 付近のDPA の青色発光が, 共に凝集部からのみ観察された(図6)。±2.5 V はDPA 溶液系 ECL 素子では発光が得られない低い電圧であるため, このDPA の青色発光は, DNA/ Ru(bpy)₃²⁺膜電極上の凝集部に存在する Ru(bpy)₃²⁺と溶液中に存在するDPA 間の相互作用の結果発現したと考えられる。上述のようにRu(bpy)₃²⁺とDPA の混合溶液中において電気化学的に生成したRu(bpy)₃²⁺の励起状態からDPA への三重項-三重項エネルギー移動(TTET), およびDPA のTTA-UC をECL 素子において認めており, また電極上に固定化された分子と溶液との界面でのTTET も知られている。従って, 本ソフトクリスタル活用複合系 ECL 素子での低電圧におけるDPA の青色 ECL 発現は, DNA ソフトクリスタル部に存在する Ru(bpy)₃²⁺の電気化学的励起に引き続くDPA へのTTET およびTTA-UC に起因することが示唆された。次に, DNA/Ru(bpy)₃²⁺ソフトクリスタル活用 ECL 素子の高速応答という特性に着目し, 周波数制御による ECL 特性の検討を行った。本複合系 ECL 素子に電圧を±4.0 V に固定して高周波数側から交流電圧を印加した際の ECL 強度の周波数依存特性を示す(図7)。DPA 溶液系 ECL 素子では, DPA に起因する青色発光が1 kHz (半周期:0.5 ms) から得られた。このミリ秒レベルの応答速度は, これまでに報告している溶液系交流 ECL として妥当である。それに対して本複合系 ECL 素子では, DPA に起因する青色発光が30 kHz (半周期:17 μs) から得られ, ECL の立上り応答時間が飛躍的に高速化することが明らかとなった。また, 10 kHz の交流電圧印加時に光学顕微鏡による ECL 観察を行うと, このDPA の青色発光は, 図6と同様にRu(bpy)₃²⁺の凝集部のみから観察された(図7s)。DPA を含まないDNA/Ru(bpy)₃²⁺膜 ECL 素子においてはRu(bpy)₃²⁺に起因する橙色発光が同じ10 kHz 以上から得られていることも併せて考えると, 通常のDPA 溶液系 ECL 素子では説明できない青色 ECL の高速応答は, 低電圧駆動におけるTTA-UC を利用したDPA の青色 ECL 発現のメカニズムと同様に, ソフトクリスタル部に存在するRu(bpy)₃²⁺の高周波交流電圧での電気化学的励起状態形成に引き続き, 溶液中のDPA へのTTET およびDPA のTTA-UC に基づくものと考えられ, DNA ソフトクリスタルの存在が ECL 素子高機能化に重要であることを明らかにした。

2) コレステリック液晶配列ポリペプチドソフトクリスタルを誘電体層に持つ OTFT メモリー

本研究で用いた PMLG (ポリ(γ-メチル-L-グルタマート): 重合度 440) は図8 に示す構造を有し, 1,2-ジクロロエタンから得られた薄膜はコレステリック液晶様の高次構造を持つことが各種スペクトル分析より明らかとなった。得られた膜の表面 AFM 画像からはフィブリル状の構造が観測され, より詳細に解析することで, オーバル状の凝集体が集積した構造を持つことが明らかとなった(図9)。重合度から推測した α-ヘリックス PMLG 鎖長は約70nm であることから, AFM で観測されたフィブリル状の構造は PMLG 主鎖がオーバル状に凝集し, この凝集体が規則性を持ち配列した結果と推測できる。方法論において前述した, この PMLG 膜を誘電体層として持つトップコンタクト型 OTFT 素子の伝達特性(図10)には明瞭なヒステリシスループが観測

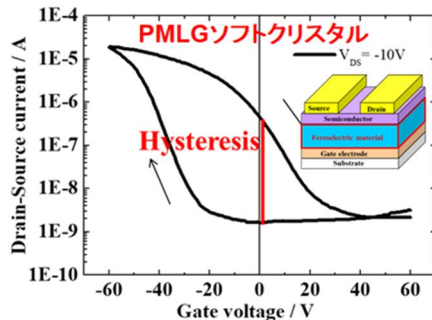


図10 PMLG-OTFTメモリーの伝達特性

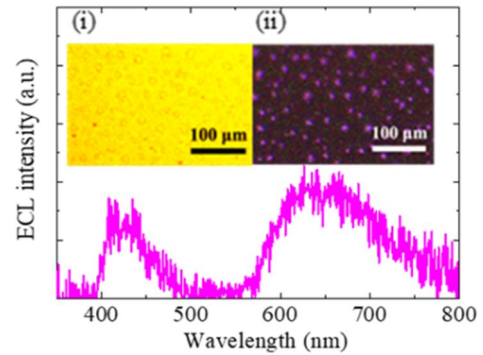


図6 DPAを含むDNA/Ru(bpy)₃²⁺複合系ECL素子の発光スペクトル(±2.5V印加時)と顕微鏡画像

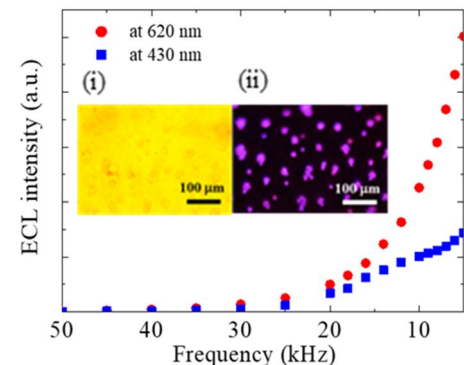


図7 DPAを含むDNA/Ru(bpy)₃²⁺複合系ECL素子の発光周波数依存性(赤:620nm, 青:430nm)

Poly(γ-methyl-L-glutamate) [PMLG]

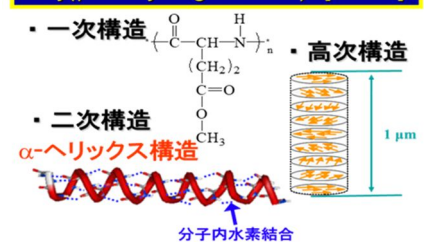


図8 ポリ(γ-メチル-L-グルタマート): PMLG高次構造

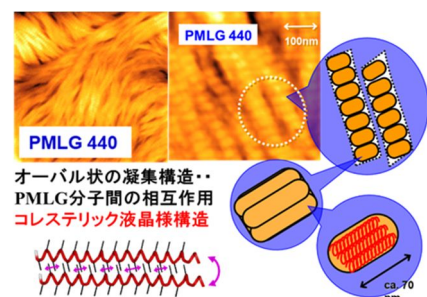


図9 PMLG膜のAFM表面画像と推定構造

され、この OTFT 素子がメモリーとして機能すること、ソフトクリスタルとも言える PMLG 膜が強誘電体として機能することが明らかとなった。このメモリー性に関してソフトクリスタルの寄与を考察するため、PMLG 膜の熱特性について検討を行った。PMLG の DSC サーマグラム(図 11)には約 50°C にエンタルピー緩和を伴うガラス転移が、約 100°C に結晶化に伴う発熱ピークが観測された。PMLG 膜中で PMLG は剛直な α -ヘリックス構造を有し、またコレステリック液晶様の集合状態をとることから、ガラス転移は主鎖が回転するような大きな運動ではなく、側鎖緩和に連動した主鎖の振動程度と考えられる。この熱特性がどのように OTFT メモリー特性に影響を及ぼすか明らかにする目的で、-50°C、25°C、50°C における OTFT メモリー伝達特性を測定した(図 12)。図から明らかなようにガラス転移以上で大きなメモリーウィンドウが得られた。主鎖振動も伴うため ON 状態に移行する閾値電圧は増加するものの、大きな側鎖分極を誘起できるためにメモリーウィンドウが拡がり、良好なメモリー特性が得られたものと考えられる。このようなある程度の規則構造をとりながら、電場に対して極性分子の反転が誘起でき、双安定性である強誘電性を示す挙動は、まさにソフトクリスタルの機能と言える。すなわち生体高分子であるポリグルタミン酸誘導体、「PMLG ソフトクリスタル」状態をとることが OTFT メモリー機能発現の要因であることが示唆された。結晶相ではなくソフトクリスタル相が機能発現に重要であることを明確にするため、図 11 の結晶化温度以上 150°C で 30 分熱処理し、結晶化を進行させた系について検討を行った。図 13 の XRD スペクトルから明らかなように熱処理後の試料は結晶化が進み、主鎖間の間隔も 11.3 Å から 10.3 Å に減少した。OTFT メモリー特性に必要な側鎖分極の反転運動が抑制されることが考えられる。事実、熱処理後常温にて測定した OTFT メモリーの伝達特性(図 14)にはヒステリシスが消失し、強誘電性発現に必要な側鎖分極の反転が抑制されていることを支持している。以上の結果より、PMLG を誘電体層として用いた OTFT メモリーの機能発現において、PMLG 結晶相ではなく、PMLG ソフトクリスタル相の形成が必須であり、外部刺激による結晶構造変化とも言えるソフトクリスタルの概念が OTFT メモリー機能発現の要因であることを明らかとした。

以上、ソフトクリスタルを 1) 構造中でのイオン等物質移動を可能とするソフトな結晶相、2) 刺激による極性基等の反転を可能とするソフトな結晶相、と広義での定義・位置付けることでデバイス応用が可能なことを明らかとした。これらをまとめた成果として、本研究期間中において、下記英文誌 7 誌の cover に研究内容が紹介された。

PCCP (RSC), 19, 16979 (2017) Applied Science, 8, 90 (2018) Chem. Comm., 55, 12611 (2019) Nanoscale, 12, 23975 (2020)



Chem. Comm., 56, 13532 (2020) J. Mater. Chem. C, 9, 2207 (2021) ChemPhysChem, 22, 2511 (2021)

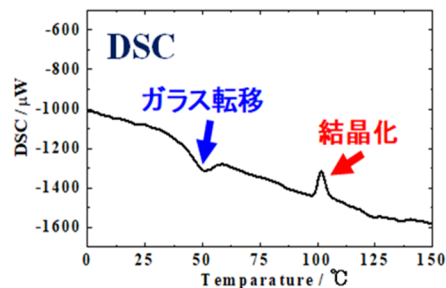


図 11 PMLG 膜の熱特性(DSCサーモグラム)

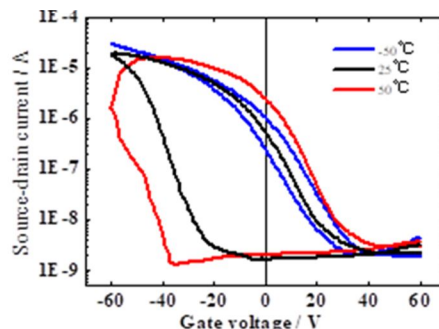


図 12 -50°C、25°C、50°C における PMLG-OTFT メモリーの伝達特性

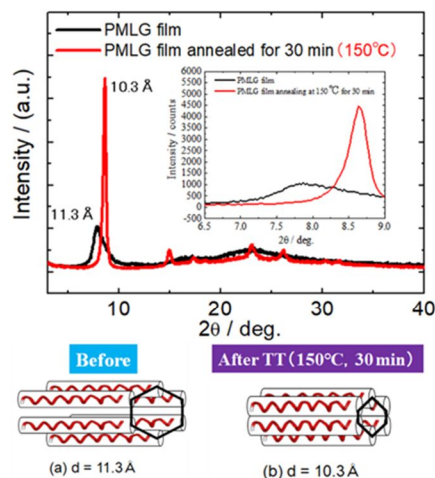


図 13 PMLG 膜の XRD スペクトル:(黒)キャスト膜,(赤)熱処理 150°C、30 分後

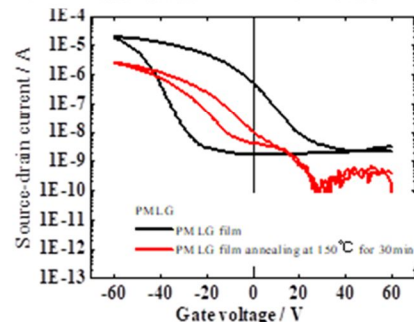


図 14 PMLG-OTFT メモリーの伝達特性(黒:熱処理前,赤:熱処理後) 25°C

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計24件（うち査読付論文 24件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 6件）

1. 著者名 Tsuneyasu Shota, Kawara Masashi, Enomoto Koshin, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa	4. 巻 6
2. 論文標題 Reflective Emissive Representation by Combining Ru(II) Complex Based Electrochemiluminescence and Localized Surface Plasmon Resonance Based Electrochromism	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Advanced Materials Technologies	6. 最初と最後の頁 2000881 ~ 200085
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/admt.202000881	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Kimura Shunsuke, Sugita Tomoko, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa	4. 巻 12
2. 論文標題 An improvement in the coloration properties of Ag deposition-based plasmonic EC devices by precise control of shape and density of deposited Ag nanoparticles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 23975 ~ 23983
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0NR05196A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Minami Haruki, Itamoto Natsumi, Watanabe Wataru, Li Ziyang, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa	4. 巻 10
2. 論文標題 Chiroptical property enhancement of chiral Eu(III) complex upon association with DNA-CTMA	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 18917-1 ~ 8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-75808-w	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Minami Haruki, Miyazato Mayu, Li Ziyang, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa	4. 巻 56
2. 論文標題 Alkyl ammonium ion-induced drastic emission enhancement of Eu(D-facam) ₃ in 1-butanol	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13532 ~ 13535
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC04856A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Omoto Kenichiro, Nakae Toyotaka, Nishio Masaki, Yamanoi Yoshinori, Kasai Hidetaka, Nishibori Eiji, Mashimo Takaki, Seki Tomohiro, Ito Hajime, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa, Nakayama Naofumi, Goto Hitoshi, Nishihara Hiroshi	4. 巻 142
2. 論文標題 Thermosaliency in Macrocyclic-Based Soft Crystals via Anisotropic Deformation of Disilyl Architecture	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 12651 ~ 12657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c03643	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 南 晴貴、高橋 亮太、中村 一希、小林 範久	4. 巻 59
2. 論文標題 DNAとRu(II)錯体の組織化による特異的光学特性発現およびその電気化学素子応用	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本画像学会誌	6. 最初と最後の頁 330 ~ 340
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11370/isj.59.330	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liang Zhuang, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa	4. 巻 200
2. 論文標題 A multicolor electrochromic device having hybrid capacitor architecture with a porous carbon electrode	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Solar Energy Materials and Solar Cells	6. 最初と最後の頁 109914 ~ 109914
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solmat.2019.109914	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Minami Haruki, Ichikawa Takuya, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa	4. 巻 55
2. 論文標題 Electrochemically triggered upconverted luminescence for light-emitting devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 12611 ~ 12614
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CC05845A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kimura Shunsuke, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa	4. 巻 205
2. 論文標題 Bistable silver electrodeposition-based EC device with a Prussian blue counter electrode to maintain the mirror state without power supply	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Solar Energy Materials and Solar Cells	6. 最初と最後の頁 110247 ~ 110247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.solmat.2019.110247	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liang Lijuan, He Wenjuan, Cao Rong, Wei Xianfu, Uemura Sei, Kamata Toshihide, Nakamura Kazuki, Ding Changshuai, Liu Xuying, Kobayashi Norihisa	4. 巻 25
2. 論文標題 Non-Volatile Transistor Memory with a Polypeptide Dielectric	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 499 ~ 499
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules25030499	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Kanazawa Kenji, Nakamura Kazuki, Kobayashi Norihisa	4. 巻 3
2. 論文標題 A Viologen-Eu(III)-Modified TiO2 Electrode for Electroswitchable Luminescence and Coloration	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 9672 ~ 9680
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201801547	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Liang Lijuan, Fu Yabo, Li Lianfang, Zheng Huan, Wei Xianfu, Wei Yen, Kobayashi Norihisa	4. 巻 8
2. 論文標題 RNA-CTMA Dielectrics in Organic Field Effect Transistor Memory	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 887 ~ 894
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app8060887	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kobayashi Norihisa、Minami Haruki、Nakamura Kazuki	4. 巻 7
2. 論文標題 Photonics of DNA/ruthenium(II) complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 1373 ~ 1385
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/nanoph-2018-0029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Minami Haruki、Nakamura Kazuki、Kobayashi Norihisa	4. 巻 12
2. 論文標題 Enantioselective luminescence enhancement of chiral Ru(phen)32+ complexes by interaction with deoxyribonucleic acid	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 033005-1 ~ 5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1117/1.JNP.12.033005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakamura Kazuki、Minami Haruki、Sagara Amika、Itamoto Natsumi、Kobayashi Norihisa	4. 巻 6
2. 論文標題 Enhanced red emissions of europium(iii) chelates in DNA?CTMA complexes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4516 ~ 4522
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8TC00255J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 L. Lian, F. Li, Y. Mitsumura, K. Nakamura, S. Uemura, T. Kamata, Y. Wei and N. Kobayashi	4. 巻 30
2. 論文標題 High Temperature Hysteresis in Bio-Organic Field-Effect Transistor base on DNaCTMA as Gate Dielectric	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Photopolymer Science and Technology	6. 最初と最後の頁 513-517
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2494/photopolymer.30.513	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 K. Kanazawa, Y. Komiya, K. Nakamura and N. Kobayashi	4. 巻 19
2. 論文標題 Red Luminescence Modulation of Eu(III) Complex by Utilizing the Multi-colored Electrochromism of Viologen Derivatives	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 16979
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C6CP08528H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura and N. Kobayashi	4. 巻 7
2. 論文標題 Ultrafast Response in AC-Driven Electrochemiluminescent Cell Using Electrochemically Active DNA/Ru(bpy) ₃ ²⁺ Hybrid Film with Mesoscopic Structures	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 8525-1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-017-09123-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 L. Liang, Y. Fu, D. Wang, Y. Wei, N. Kobayashi and T. Minari	4. 巻 8
2. 論文標題 DNA as Functional Material in Organic-Based Electronics	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Applied Science	6. 最初と最後の頁 90-100
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/app8010090	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Ryuki Ozawa, Haruki Minami, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi	4. 巻 9
2. 論文標題 Upconverted blue electrochemiluminescence of 9,10-diphenylanthracene with ultrafast response on photo-electro functional DNA/Ru(bpy) ₃ ²⁺ hybrid electrode	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Mater. Chem. C	6. 最初と最後の頁 2252-2257
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0TC05651K	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ziying Li, Haruki Minami, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi	4. 巻 22
2. 論文標題 Anion-Dependent Outstanding Luminescence Enhancement of Eu(D-facam) ₃ Upon Coexistence with the Tetramethyl ammonium Cation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ChemPhysChem	6. 最初と最後の頁 2511-2516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cphc.202100609	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuki Nakamura, Namiko Yanagawa and Norihisa Kobayashi	4. 巻 30
2. 論文標題 Electrochemical control of luminescence color using luminescent leuco dye derivatives	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Soc. Inf. Display	6. 最初と最後の頁 15-23
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jsid.1077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuki Nakamura, Kenji Kanazawa and Norihisa Kobayashi	4. 巻 50
2. 論文標題 Electrochemical photoluminescence modulation of functional materials and their electrochemical devices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.	6. 最初と最後の頁 100486(1-18)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochemrev.2022.100486	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Shunsuke KIMURA, Hikaru WAKATSUKI, Kazuki NAKAMURA and Norihisa KOBAYASHI	4. 巻 90
2. 論文標題 Compensative electrochromic device utilizing electro-deposited plasmonic silver nanoparticles and manganese oxide to achieve retention of chromatic color	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 047002-047002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.22-00006	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計25件(うち招待講演 22件/うち国際学会 20件)

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 Multi-color silver deposition based electrochromic device toward plasmonic nanophotonics
3. 学会等名 SPIE Photonic West (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 Upconverted Emission in AC-Driven Electrochemiluminescent Device
3. 学会等名 239th ECS meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 AC-Driven Electrochemiluminescent Device toward Upconverted Emission
3. 学会等名 SPIE Security+Defence (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 Ag Electrodeposition-Based Multi-Color Electrochromic Cell Toward Flexible Electronic Paper
3. 学会等名 The 11th International Conference on Flexible and Printed Electronics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 Organic TFT Memory with Biopolymer Soft Crystal as Gate Dielectric
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 Remarkable Chiroptical Property Enhancement of Chiral Eu(III) Complex Hybridized with Hydrophobized DNA
3. 学会等名 International CRERST-CPL Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 N.Kobayashi
2. 発表標題 Multi-color silver deposition based electrochromic device toward plasmonic nanophotonics
3. 学会等名 SPIE Photonic West 2020, SPIE-OPT (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 K. Nakamura, N. Yanagawa, N. Kobayashi
2. 発表標題 Luminescence Color Control Based on Electrochromic Reaction Using Luminescent Leuco Dye Derivatives
3. 学会等名 The 27th International Display Workshops (招待講演)
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 S. Fukuda, T. Sugita, K. Nakamura, N. Kobayashi
2 . 発表標題 The Effect of Temperature on Electrodeposition Behavior of Ag Deposition-based Electrochromic Device
3 . 学会等名 The 27th International Display Workshops
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Z. Li, H. Minami, M. Miyazato, K. Nakamura, N. Kobayashi
2 . 発表標題 Investigation of luminescence performance of Eu(D-facam) ₃ in the presence of tetramethyl ammonium salt
3 . 学会等名 International Conference on Advanced Imaging 2020
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 H. Minami, R. Ozawa, K. Nakamura, N. Kobayashi
2 . 発表標題 Electrochemically-triggered upconverted luminescence through triplet-triplet energy transfer and subsequent triplet-triplet annihilation upconversion reaction
3 . 学会等名 Faraday Discussion 2020
4 . 発表年 2020年

1 . 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2 . 発表標題 Novel Display Technology with Electrochemistry
3 . 学会等名 15th International Conferences on Frontiers of Polymers and Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 Relationship between optical property and nanoparticle morphology in silver deposition-based multicolor electrochromic device
3. 学会等名 SPIE Security+Defence 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 Silver Electrodeposition Based Color Electrochromic Device and Its Coloration Mechanism
3. 学会等名 5th international Workshop on Nano and Bio-Photonics 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Norihisa KOBAYASHI
2. 発表標題 AC-Driven Electrochemiluminescent Device for Upconverted Emission
3. 学会等名 52nd Korean Society of Imaging Science and Technology Fall Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kobayashi Norihisa
2. 発表標題 Electrochromics for Full Color e-Paper and Energy-Saving Application
3. 学会等名 2018 International Conference on Display Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kobayashi Norihisa
2. 発表標題 Light modulation in Ag electrodeposition based electrochromic cell with localized surface plasmon resonance of Ag nano-electrodeposit
3. 学会等名 SPIE Organic Photonics + Electronics 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kobayashi Norihisa
2. 発表標題 Electrochemiluminescence with DNA Enabling Ultra Fast Emission Response
3. 学会等名 50th meeting of Korean Society for Imaging Science and Technology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kobayashi Norihisa
2. 発表標題 Electrochemiluminescence with DNA toward light emitting device
3. 学会等名 SPIE Security + Diffence 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kobayashi Norihisa
2. 発表標題 LSPR band tunable Ag electrodeposition based electrochromic cell enabling multi-coloration
3. 学会等名 3rd International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norihisa Kobayashi
2. 発表標題 Novel Dual Mode Display with Electrochemistry
3. 学会等名 4th International Workshop on Nano and Bio-Photonics (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Norihisa Kobayashi
2. 発表標題 Photoelectronic Application of DNA Associated with Metal Complex
3. 学会等名 SPIE Optics+Photonics 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Norihisa Kobayashi
2. 発表標題 Emission Properties of DNA/Metal Complex-based Electrochemiluminescent Cell
3. 学会等名 SPIE Security and Diffence 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Norihisa Kobayashi
2. 発表標題 Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) Based Electrochromic Cell for Multicolor Representation
3. 学会等名 4th International Workshop on Chromogenic Materials and Devices (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Norihisa Kobayashi
2. 発表標題 LSPR Band Tunable Ag Electrodeposition Based Electrochromic Cell Enabling Multicolor Representation
3. 学会等名 MRS Fall 2017 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計5件

1. 著者名 木村俊輔, 中村一希, 小林範久	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 558
3. 書名 金属ナノ粒子、微粒子の合成、調製と最新応用技術 (第6章8節 電解析出銀ナノ粒子による多色エレクトロクロミック素子の開発)	

1. 著者名 小林範久	4. 発行年 2021年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 427
3. 書名 建築・住宅用高分子材料 (第6章6節 エレクトロクロミズムの材料とメカニズム, 調光窓への応用展開)	

1. 著者名 Kobayashi Norihisa	4. 発行年 2019年
2. 出版社 Royal Society of Chemistry	5. 総ページ数 528
3. 書名 Electrochromic Smart Materials	

1. 著者名 N. Kobayashi and K. Nakamura	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 539
3. 書名 Interelectrode Stretched Photoelectro-Functional DNA Nanowire in "Molecular Architectonics - The Third Stage of Single Molecule Electronics - "	

1. 著者名 K. Kanazawa, K. Nakamura and N. Kobayashi	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 361
3. 書名 Control of Emission and Coloration in Electrochemical Systems and Its Applications in "Luminescence in Electrochemistry"	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>小林範久・中村一希研究室 https://www.chibauniv-kobalab.com/ 小林範久・中村一希研究室 http://photo-m.tp.chiba-u.jp/i-poly/</p>

6. 研究組織			
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中村 一希 (Nakamura Kazuki) (00554320)	千葉大学・大学院工学研究院・准教授 (12501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計1件

国際研究集会 The 13th International Meeting on Electrochromism	開催年 2018年～2018年
---	--------------------

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
中国	北京印刷学院			
韓国	Pusan University	Chonbuk National University	Pukyong National University	
フランス	University of Cergy Pontoise	University Paris-Saclay		