

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2013

課題番号：22350105

研究課題名(和文) ブロック共重合体のマイクロ相分離を利用した金クラスターの空間制御と触媒機能解析

研究課題名(英文) Space control and catalysis function of gold cluster synthesis in nano-reactors of micro-phase separation structure formed by block copolymer

研究代表者

吉田 博久 (Yoshida, Hirohisa)

首都大学東京・都市環境科学研究科・教授

研究者番号：20094287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円、(間接経費) 4,080,000円

研究成果の概要(和文)：両親媒性ブロック共重合体、PEO-b-PMA(Az)、が形成するマイクロ相分離構造をナノ反応場として、金イオンの還元反応を行い粒子サイズと二次元配列を制御した金ナノ粒子を合成した。PEO-b-PMA(Az)薄膜では親水性のPEOナノシリンドラーがシリコン基板に垂直配列したマイクロ相分離構造を形成する。PEOナノシリンドラーに金イオンをドーブし、ドーブ量と還元反応条件を最適化することで、PEOナノシリンドラー上部に金ナノ粒子を生成することが可能となった。金ナノ粒子の直径は使用するナノ反応場のPEOシリンドラー径に依存した。合成した金ナノ粒子の中で最小は $3.2 \pm 0.2$  nmで、最大は4 nmであった。

研究成果の概要(英文)：The size and two-dimensional alignment controlled gold nano-particles were successfully obtained by the reduction of gold ions in the nano-cylinders of amphiphilic di-block copolymer, PEO-b-PMA(Az), as nano-reactor vessels. In the micro phase separation structure of PEO-b-PMA(Az) thin film, PEO nano-cylinders aligned normal to the silicon wafer surface. By optimization of gold ion doping in PEO nano-cylinders and reduction conditions, the size controlled gold nano-particles were obtained at the upper site of PEO nano-cylinders. The diameter of gold nano-particles depended on the diameter of PEO cylinder used for the reduction reaction. The size of gold nano-particles were from 3.2 to 4 nm.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：ナノリアクター 金ナノ粒子 薄膜構造制御 金触媒 粒子サイズ制御 二次元規則配列

## 1. 研究開始当初の背景

化学的に安定な金をナノサイズで酸化物粒子に接合させると、高い触媒活性を発現することが1982年に春田らによって見出された。その後、金ナノ粒子の低温触媒活性が実用化されるようになって、金触媒の研究が世界中で行われるようになった。金は会合性が高いのでナノサイズで安定に存在させるには、種々の担体上に担持する必要がある。同時に担体と金の接合界面の電子状態が、触媒活性に重要な意味を持つと考えられ、担体の種類は卑金属酸化物、酸化物、高分子と多彩に渡ることが近年明らかになってきた。金触媒として利用する場合、担体上に逐次反応的に金イオンの還元を行うため、析出した金ナノ粒子のサイズと配向に分布を持つ。金触媒としてのサイズ効果を検討するには、一般的な手法で作成された金ナノ粒子では、担体接合界面、サイズ、エッジやコーナーの配列などが均質化された試料系が必要となる。

金触媒の機能発現メカニズムを解析するには、「高度に構造制御された触媒の調製」と不均一触媒である金ナノ粒子界面での反応の「その場観察」が必要となる。現状の金触媒は金ナノ粒子のサイズ分布が大きく配向や配列もランダムで、触媒効果の発現メカニズムを研究するには構造的なバラツキが大きい。機能解析に欠かせない「高度に構造制御された触媒」はまだ実現していない。

## 2. 研究の目的

研究代表者は分子間相互作用を利用した有機物の構造制御に関する研究を行い、液晶メソゲンの配列を制御することで親水性ナノシリンダーを種々の基板の上に垂直配列する手法を確立した。この手法で、ポリエチレンオキシド(PEO)のナノシリンダー(直径3~10 nm、長さ40~100 nm)を、ガラス状態の疎水性ドメイン中にヘキサゴナル配列制御することが可能である。本研究では、基板の上に垂直配列させた親水性PEOシリンダーを反応容器(ナノリアクター)として利用し、金イオンをナノシリンダー内にドーブした後、シリンダー表面からの還元反応によって、サイズと二次元配列が制御された金クラスターをシリンダー表面に作成することを試みる。

PEOシリンダー直径はブロック共重合体のPEO成分の分子量で、またシリンダー間隔は疎水性成分の分子量で決まるので、シリンダー径と間隔は自由に変化させることができる。ブロック共重合体の重合度を変化させて金イオンの還元反応場として用いることで、サイズとクラスター間距離を制御した金クラスターの二次元規則配列を実現できることになる。このような金クラスターのブロック共重合体のPEOシリンダーへの接合が実現すると、上記の「高度に構造制御された触媒」が実現し、触媒活性発現機構の解析への実験系を提供できるようになる。

## 3. 研究の方法

### (1) ナノ反応場の構築

金ナノ粒子さらには直径が2 nm以下の金クラスターを合成する反応場として、両親水性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造を用いた。親水性のポリエチレンオキシド(PEO)と疎水性の側鎖に液晶メソゲンとなるアズベンゼンを持つポリメタクリル酸誘導体(PMA(Az))薄膜の相分離を制御し、親水性シリンダーがシリコン基板に対して垂直配列した反応場を調整した。用いた試料は、PEO<sub>21</sub>-b-PMA(Az)<sub>25</sub>、PEO<sub>40</sub>-b-PMA(Az)<sub>32</sub>、PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>38</sub>、PEO<sub>120</sub>-b-PMA(Az)<sub>48</sub>、PEO<sub>272</sub>-b-PMA(Az)<sub>74</sub>、PEO<sub>454</sub>-b-PMA(Az)<sub>67</sub>である。マイクロ相分離構造の観察は、斜入射小角X線散乱ならびに透過型電子顕微鏡と原子間力顕微鏡による実空間観察で行った。

### (2) 金イオンのナノ反応場への導入

PEOナノシリンダー中への金イオンの導入は、疎水性のPMA(Az)マトリックス中に親水性のPEOシリンダーがマイクロ相分離していることを利用して行った。金イオン水溶液をシリコン基板の上にマイクロ相分離したPEO-b-PMA(Az)薄膜上に滴下し、所定時間放置後過剰な金イオンを取り去る。その後PEO-b-PMA(Az)薄膜表面を蒸留水で洗浄し、測定に用いた。金イオン水溶液として、塩化金酸水溶液、エチレンジアミン金錯体水溶液を用いた。エチレンジアミン金錯体は、塩化金酸、無水エタノール、ジエチルエーテルから合成した。金イオンドーブしたナノ反応場の観察は、斜入射小角X線散乱、透過型電子顕微鏡と原子間力顕微鏡で行った。金イオンドーブ量の評価はPEOの融点降下とX線反射率測定から行った。

### (3) 金イオンの還元

PEO-b-PMA(Az)薄膜のPEOナノ反応場にドーブした金イオンの還元反応は水素還元を用いた。水素5 ml/minに対し窒素45 ml/minになるように気体の濃度を調整し、試料を入れたガラス管を60℃に設定したオイルバス中に漬けることで温度を定めた。反応は3時間行い還元試料を作成した。アニール処理後の試料をドーブ前試料、金イオンドーブし表面を洗い流し乾燥させたものをドーブ試料、還元反応を行った後のものを還元試料としてそれぞれ透過型電子顕微鏡観察とAFM測定に用いた。

### (4) 金ナノ粒子の触媒特性評価

金ナノ粒子を担持したPEO-b-PMA(Az)薄膜の触媒特性は、金ナノ粒子4 mgをグルコース水溶液30 ml(グルコース1.5 g)に加え、反応温度60℃で酸素ガスを25 ml/minで加えて行った。生成するグルコン酸を滴定で求めた。

## 4. 研究成果

### (1) ナノ反応場の配列制御

ナノ反応場として利用したPEOシリンダーの配列の模式図を図1に示す。PEOシリ

ンダーのヘキサゴナル配列構造は、斜入射小角 X 線散乱 (GISAXS) で確認した。

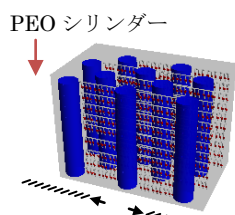


図 1 PEO-b-PMA(Az)が形成するマイクロ相分離構造(ナノ反応場、ナノリアクター)

## (2) 金イオンドーパ量の評価

PEO<sub>272</sub>-b-PMA(Az)<sub>74</sub> の IR 吸収スペクトルを PEO の融解温度付近で測定し、PEO の結晶化度によって変化する COC 伸縮振動に帰属される 1103 cm<sup>-1</sup> の吸光度変化から、金イオンドーパ試料の融点を求めた。未ドーパ試料の融点からの融点降下からドーパ量を評価した。吸着平衡状態ではドーパ温度にかかわらず PEO シリンダーに対してモル分率で約 0.019 の金イオンがドーパされていることがわかった。これは、PEO ナノシリンダー1本に約 1000 個の金原子がドーパされていることが明らかになった。これはシリンダーに 1 個の金粒子が合成される場合、直径 2.3 nm の粒子が形成されることになる。

金イオンを導入したナノ反応場の X 線反射率測定(XRR)を行い、PEO ナノシリンダー中の金イオンが導入された位置を推定した。この XRR プロファイルをフーリエ変換することで、薄膜全体の膜厚を求めたところ、どのサンプルも約 70 nm であった。ドーパ時間毎の全反射臨界角から薄膜表面の平均密度を求め、また融点降下から求めたシリンダー中の金イオンのモル分率から PEO シリンダーの密度を算出し、ドーパ時間に対する密度変化を比較した結果を図 2 に示す。ドーパ時間に対する密度増加の傾向は融点降下から求めたものも、全反射臨界角から求めたものも同じ傾向を示した。融点降下から求めた密度と全反射臨界角から求めた密度に相関がみられた。

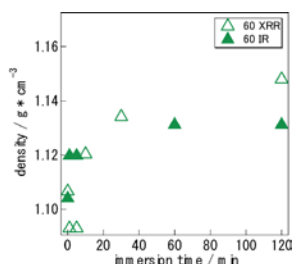


図 2 融点降下と全反射臨界角から求めた PEO ナノ反応場密度のドーパ時間変化

## (3) 金ナノ粒子の配列

PEO-b-PMA(Az)薄膜の PEO ナノシリンダーを反応場としてドーパした金イオンを水素還元して金ナノ粒子を得た。ナノ反応場で

合成した金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像を図 3 に示す。左にはナノ反応場として用いた PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>38</sub> 薄膜の電子顕微鏡像で、PEO シリンダーの直径は 6.2±0.5 nm である。このナノ反応場を利用して作成した金ナノ粒子の電子顕微鏡像を右に示す。得られた金ナノ粒子のサイズは 3.2±0.2 nm であった。サイズが制限されたナノ反応場の効果で、合成された金ナノ粒子のサイズは均一で分布の狭いものであった。このような単分散に近いサイズ分布は、従来の金ナノ粒子の合成法では達成できず、ナノ反応場を用いる優位性が現れた。サイズの制御のみならず金ナノ粒子の配列が、反応場として用いた PEO ナノシリンダーのヘキサゴナル配置を反映した規則性を示す。ナノシリンダー中の金ナノ粒子を詳細に観察すると、1 シリンダー内部に 1~3 個の金ナノ粒子が存在することが分かった。金イオンのドーパ量や還元反応の最適化を行うことで、1 シリンダーに 1 個の金ナノ粒子を合成する条件を見出すことができた。

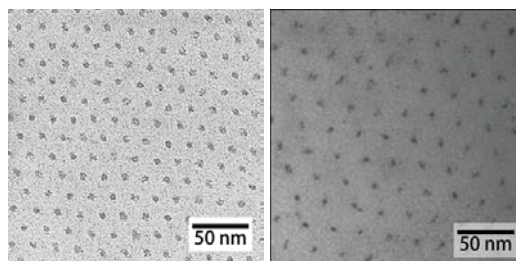


図 3 PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>38</sub> の PEO ナノ反応場 (左) とナノ反応場で得られた金ナノ粒子 (右)

PEO<sub>272</sub>-b-PMA(Az)<sub>40</sub> に金イオンをドーパし還元後の表面を AFM で観察した結果を図 4 に示す。還元処理を行っても薄膜の規則構造は変化しないことが確認された。還元処理後の位相像では、シリンダー内に黒い(固い)部分が存在していた。シリンダー内に固い部分が存在しており、ポリエチレンオキサイドの融点以上にしても構造が維持されているため、これは還元された金ナノ粒子の構造を反映しているものと考えられる。

金イオンドーパ前、ドーパ後、還元後の PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>51</sub> 薄膜の室温での AFM 高さ像と位相像から、ナノ反応場の変化を評価した。位相像の二次元フーリエ変換の結果から、どの試料の結果にも 6 点のスポットが確認され、PEO<sub>114</sub>-b-PMA(Az)<sub>51</sub> 薄膜の金イオンドーパ後、還元後において規則的なヘキサゴナルマイクロ相分離構造は維持されていた。また各試料の平均シリンダー径を求めたところ、ドーパ前は 8.5 nm、ドーパ後は 9.2 nm、還元後は 9.1 nm であり、金イオンをドーパすることでシリンダー径が大きくなっていった。PEO<sub>272</sub>-b-PMA(Az)<sub>40</sub> と同様に金イオンがドーパされることでシリンダー部分が膨張し、径が大きくなったのであると考えられる。シリンダー径が変化してもシリンダー間距離に

は変化が見られなかった。

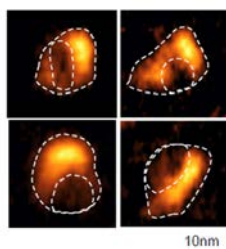


図 4 PEO<sub>272</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>40</sub> 内で合成されて金ナノ粒子

#### (4) 金ナノ粒子の触媒効果

得られたナノ粒子の触媒特性を水溶液系のグルコース酸化反応で行ったが、反応量が少なく定量的な評価は困難であった。これは金ナノ粒子が PEO シリンダーの表面から 1.5 ~ 4 nm 内部に存在するため、グルコースとの接触回数が少なくなったためと考えられる。

#### (5) PEO-*b*-PMA(Az)の PEO ナノ反応場表面層

高分子薄膜は空気界面、基板界面、内相の三層の不均一構造でさらにその分布も考慮する必要がある。ブロック共重合体薄膜では最表面に親水性成分が選択的に析出する場合も報告されている。金イオンドーブ温度が PMA(Az)マトリックスのガラス転移温度付近になると、PEO シリンダー表面に金イオンが凝集しシリンダー内部に導入されにくくなる。これは PEO-*b*-PMA(Az)薄膜の最表面に金イオンがドーブする環境が存在することを示唆している。PEO<sub>272</sub>-*b*-PMA(Az)<sub>40</sub> 薄膜を室温から -18 °C まで 2 °C ごとに冷却し等温で AFM 観察すると表面相が出現する。観察温度を下げるに伴いシリンダー中心部にドット構造が観察されるようになった。このドット構造はシリンダー内部に形成される PEO 結晶である。-4 °C 以下では試料表面より 2~3 nm の厚みを持った構造が生じた。さらに温度を下げていくと、表面薄膜は面内方向に成長し、厚さ方向には成長しない。これは、球のような等方的な成長ではなく、成長端が PEO シリンダーに伸びている。親水性 PEO シリンダーに優先的に成長していることから、表面薄膜は親水性であることが示唆された。-12 °C と -16 °C で表面薄膜の成長を等温測定し、成長速度は 4 nm/min 程度と見積もることができる。-16 °C のときの成長速度を見積もると 8 nm/min となる。この成長速度は結晶成長速度より遅い。

表面薄膜は PEO 成分でシリンダー中の PEO よりも結晶化温度が低いが、凝集して運動性が低下し AFM で観察されるような表面相となると考えられる。金イオンをドーブする際に PEO 表面薄膜が吸着サイトにならない工夫が必要である。

#### (6) PEO-*b*-PMA(Az)の PEO ナノ反応場の応用

ナノ反応場の応用として、金ナノ粒子以外

に蛍光ナノ粒子の合成を行った。硫化亜鉛 (ZnS) ナノ粒子のバンドギャップエネルギーは結晶サイズの減少に伴い増加する。粒子サイズの低下に伴い紫外吸収波長がブルーシフトする量子サイズ効果が観察される。ZnS ナノ粒子のサイズ制御と二次元配列制御を PEO-*b*-PMA(Az)の PEO ナノ反応場を利用して行った。その結果、2.8 nm 径の ZnS ナノ粒子の二次元配列を実現した。今後 X 線や  $\gamma$ 線の二次元検出器としての応用を目指す。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① Hideaki Komiyama, Ryohei Sakai, Shingo Hadano, Sadayuki Asaoka, Kaori Kamata, Tomokazu Iyoda, Motonori Komura, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Enormously Wide Range Cylinder Phase of Liquid Crystalline PEO-*b*-PMA(Az) Block Copolymer, *Macromolecules*, 47(5), 1777-1782 (2014) 審査有
- ② Séverine A.E. Boyer, Chihiro Iwamoto, Hirohisa Yoshida, Carbon dioxide as a porogen on self-organized nano-structure of amphiphilic side-chain type liquid crystalline di-block copolymer, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 131(3), 1565-1576 (2013) 審査有
- ③ 岩佐真行, 江本奏, 若色龍太, 西村晋哉, 吉田博久, ポリエチレンオキシド薄膜の相転移に対する膜厚の影響, *熱物性*, 26, 203-208 (2012) 審査有
- ④ Misuzu Konishi, Hirohisa Yoshida, Crystallization Behavior of Poly(Ethylene Oxide) at Fast Scanning Rate, *Netsu Sokutei*, W39, 40-44 (2012) 審査有
- ⑤ Sadayuki Asaoka, Takayuki Uekusa, Hitomi Tokimori, Motonori Komura, Tomokazu Iyoda, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Normally Oriented Cylindrical Nanostructures in Amphiphilic PEO-LC Diblock Copolymers Films, *Macromolecules*, 44(19), 7645-7658 (2011) 審査有
- ⑥ Séverine A.E. Boyer, Chihiri Iwamoto, Ryutaro Nakagawa and Hirohisa Yoshida, The Gold Particles Alignment On Self-Organized Nano-Structure Of Amphiphilic Di-Block Copolymers With A Smart Use Of Eco-Aware Supercritical Carbon Dioxide, *Polymers*, ISSN 2073-4360 ([www.mdpi.com/journal/polymers](http://www.mdpi.com/journal/polymers)) (2011) 審査有
- ⑦ Yuno Natsume, Olivier Pravaz, Hirohisa Yoshida, Masayuki Imai, Shape deformation of giant vesicles encapsulating charged colloidal particles, *Soft Matter*, DOI:10.1039/C0SM00396D (2010) 審査有
- ⑧ T. Ishida, N. Kawakita, T. Akita, M. Haruta, Deposition of Gold Clusters onto Porous

Coordination Polymers by Solid Grinding,  
Stud. Surf. Sci. Catal., 175, 839-842 (2010)  
審査有

- ⑨ H.-L. Jiang, T. Akita, T. Ishida, M. Haruta, Q. Xu, Synergistic Catalysis of Au@Ag Core-Shell Nanoparticles Stabilized on Metal-Organic Framework, J. Am. Chem. Soc, 133, 1304 (2010) 審査有

[学会発表] (計 36 件)

- 1 H. Yoshida, Thermal behavior of amphiphilic di-block copolymer including crystallization, liquid crystalline transition and glass transition in the confined space (Invited), Flash DSC Conference 2013 年 11 月 25-27 日 (Greifensee near Zurich, Swiss)
- 2 平野由里香、白石貴志、岩佐真行、吉田博久, 両親媒性ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離表面の相転移, 第 49 回熱測定討論会 2013 年 10 月 31 日~12 月 2 日 (千葉)
- 3 平野由里香、白石貴志、吉田博久、岩佐真行, 両親媒性ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離表面の相転移, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29 ~31 日 (京都)
- 4 山田武、張竣赫、吉田博久, 中性子非弾性散乱によるマイクロ相分離構造中に閉じ込められた高分子鎖のダイナミクス, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29~31 日 (京都)
- 5 大隣雅俊、小村元憲、吉田博久、浅岡定幸, 高規則性ナノ相分離構造を骨格とする光機能性分子の精密集積化, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29~31 日 (京都)
- 6 秋元源佑、渡邊祐樹、青谷正嗣、小村元憲、吉田博久、浅岡定幸, ミクロ相分離界面にヘテロ接合を組み込んだ光電変換デバイスの創成, 第 62 回高分子学会年次大会, 2013 年 5 月 29~31 日 (京都)
- 7 Yurika Hirano, Takayuki Shiraishi, Masayuki Iwasa, Hirohisa Yoshida, Phase transition of single layer appeared on the surface of micro phase separated structure, The 9th SPSJ International Polymer Conference, 2012 年 12 月 11-14 日 (神戸)
- 8 平野由里香、岩佐真行、吉田博久, 両親媒性ブロック共重合体が形成するマイクロ相分離表面層の相転移, 第 61 回高分子討論会, 2012 年 9 月 19-21 日, 名古屋
- 9 Ryutarō Nakagawa, Kotarō Takahashi, Hirohisa Yoshida, Control of size and two dimensional ordering of Au nano-particle using block copolymer thin film, 6<sup>th</sup> International Conference on Gold Science Technology and its Applications, 2012 年 9 月 5-8 日 (Tokyo)
- 10 M. Konishi, H. Yoshida, Phase Transition of Amphiphilic Liquid Crystalline Di-block Copolymer at High Scanning Rate, 15<sup>th</sup> International Congress on Thermal Analysis and Calorimetry, 2012 年 8 月 20-24 日 (Osaka)
- 11 Takayuki Shiraishi, Hirohisa Yoshida, Molecular orientation and phase transition of micro phase separated thin film, 14th International Conference on Organized Molecular Films (ICOMF14) - LB14, 2012 年 7 月 10-13 日 (Paris)
- 12 中川隆太郎、吉田博久、岩佐真行, 両親媒性ブロック共重合体による金ナノ粒子の二次元配列と構造の制御, 第 61 回高分子学会年次大会, 2012 年 5 月 29-31 日, 横浜
- 13 Hirohisa Yoshida, Thermal Analysis for Nano-Science; Phase Transitions of Ultra-thin Samples (Invited), 12<sup>th</sup> International Conference on Pharmacy and Applied Physical Chemistry, 2012 年 5 月 6-9 日 (Graz)
- 14 吉田博久 浅岡定幸、川添真幸, サイズ制御したナノ粒子合成場としての両親媒性ブロック共重合体のマイクロ相分離構造の配向制御, 第 25 回日本放射光学会, 2012 年 1 月 6-9 日, 鳥栖
- 15 Masatoshi Otonari, Motonori Komura, Hirohisa Yoshida, Sadayuki Asaok, Syntheses of the amphiphilic liquid crystalline block copolymers with a disulphide bond between hydrophilic and hydrophobic segments, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月 19-21 日, 横浜
- 16 M. Konishi, S. Asaoka, H. Yoshida, Chip DSC : Thermal Analysis for Molecular Response During Transition, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月 19-21 日, 横浜
- 17 M. Iwasa, K. Emoto, H. Yoshida, Phase Transitions of Organic Thin Films Evaluation by AFM and DSC, 第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 2011 年 12 月 19-21 日, 横浜
- 18 岩佐真行、江本 奏、吉田博久, 有機薄膜の相転移-AFM と DSC による考察-, 第 32 回日本熱物性シンポジウム, 2011 年 11 月 19-21 日, 横浜
- 19 中川隆太郎、高橋孝太郎、吉田博久, ブロック共重合体が形成する相分離構造を利用した金クラスターの空間制御, 第 47 回熱測定討論会, 2011 年 10 月 21-23 日、桐生
- 20 小西美鈴、吉田博久, 高速走査 DSC 測定における液晶性ポリマーの相転移挙動, 第 47 回熱測定討論会, 2011 年 10 月 21-23 日、桐生
- 21 中川隆太郎、吉田博久, ブロック共重合体による金ナノ粒子のサイズと配列の同

- 時制御, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 28-30 日, 岡山
- 22 Severine Boyer, Chihiro Iwamoto, Hirohisa Yoshida, Self-organized gold-particles based on smart amphiphilic block copolymer mask: from the dot-pattern creation with supercritical CO<sub>2</sub> and colloidal solution toward the essence of nanocrystal growth, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes, Euromat2011, 2011 年 9 月 12-15 日, France
- 23 岩佐真行、江本奏、張竣赫、吉田博久, 有機薄膜の相転移-AFM と DSC による考察, 日本分析化学会第 60 年会, 2011 年 9 月 14-16 日, 名古屋
- 24 Kana Emoto, Masayuki Iwasa, Junhyeok Jang, Hirohisa Yoshida, Effect of film thickness on phase transitions and structure of amphiphilic molecules, 6<sup>th</sup> International and 8<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, CATS2011, 2011 年 8 月 1-4 日, 八王子
- 25 Masayuki Iwasa, Ryutarou Nakagawa, Hirohisa Yoshida, Variable Temperature AFM Observation of Organic Nano Reactor, 6<sup>th</sup> International and 8<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, CATS2011, 2011 年 8 月 1-4 日, 八王子
- 26 Ryutarou Nakagawa, Hirohisa Yoshida, Structure Controlled Hexagonally Packed Cylinders for a Nano Reactor, 6<sup>th</sup> International and 8<sup>th</sup> Japan-China Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, CATS2011, 2011 年 8 月 1-4 日, 八王子
- 27 Masayuki Iwasa, Hirohisa Yoshida, Effect of Solid-Solid Interface on Phase Transitions of Poly(ethylene oxide) Thin Film, 66<sup>th</sup> Calorimetry Conference, 2011 年 6 月 12-17 日, USA
- 28 岩佐真行、中川隆太郎、吉田博久, 金クラスターの二次元配列制御—金イオンドープナノシリンダーの AFM による観察—, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 25-27 日, 大阪
- 29 中川隆太郎、吉田博久, 金クラスターの二次元配列制御—金イオンドープナノシリンダーの GISAXS による観察—, 第 60 回高分子学会年次大会, 2011 年 5 月 25-27 日, 大阪
- 30 中川隆太郎、高橋孝太郎、吉田博久, ブロック共重合体が形成する相分離構造を利用した金クラスターの空間制御, 第 46 回熱測定討論会, 2010 年 9 月 27-29 日, 津
- 31 中川隆太郎、吉田博久, 高分子ナノリアクターへの金イオンドープ量の評価, 第 46 回熱測定討論会, 2010 年 9 月 27-29 日, 津
- 32 吉田博久, 両親媒性ブロック共重合体が形成するナノシリンダーの内部構造とナノ反応場への応用, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15-17 日, 札幌
- 33 中川隆太郎、吉田博久, 両親媒性ブロック共重合体が形成するナノシリンダー中への金イオンドープ量の評価, 第 59 回高分子討論会, 2010 年 9 月 15-17 日, 札幌
- 34 H. Yoshida, Arraignment control of nano-cylinders formed by micro-phase separation of block copolymer and its application as nano-reactors, 2<sup>nd</sup> International Symposium on Structural Chemical Thermodynamics, 2010 年 8 月 8-10 日, 大阪
- 35 H. Yoshida, T. Shiraishi, Phase transitions in nano-structure controlled thin film of amphiphilic di-block copolymer, 21<sup>st</sup> IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 2010 年 8 月 1-6 日, つくば
- 36 T. Yamada, S. Nishikawa, S. Asaoka, T. Iyoda, H. Yoshida, Effects of mesogen structure on phase transition and nano-structure of amphiphilic liquid crystal di-block copolymer, 21<sup>st</sup> IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics, 2010 年 8 月 1-6 日, つくば
- [図書] (計 2 件)
- ① 吉田博久, 『高分子の結晶制御技術と応用』鞠谷雄士編, 第16章 超高速DSCによる融解・結晶化挙動解析, P171-P181, シーエムシー出版 (2012)
- ② Séverine A.E. Boyer, Jean-Pierre E. Grolier, Hirohisa Yoshida, Jean-Marc Haudin and Jean-Loup Chenot, Thermodynamics –Interaction studies-Solids, Liquids and Gases, Chapter 23, P641-P672, J. C. Moreno-Pirajan (Ed.), InTech, Rijeka (2011)
- [その他] ホームページ等  
<http://www.apchem.ues.tmu.ac.jp/labs/yoshida/>
6. 研究組織
- (1)研究代表者  
 吉田博久 (YOSHIDA Hirohisa)  
 首都大学東京・都市環境科学研究科・教授  
 研究者番号: 20094287
- (2)研究分担者 (平成 23 年度まで)  
 石田玉青 (ISHIDA Tamao)  
 首都大学東京・都市環境科学研究科・助教  
 研究者番号: 90444942