

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 8 月 4 日現在

機関番号：54601

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410216

研究課題名(和文) ポリマー・イオン液体複合体の電子ペーパーへの応用

研究課題名(英文) Application of a polymer-ionic liquid complex to electronic papers

研究代表者

松浦 幸仁 (Matsuura, Yukihiro)

奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授

研究者番号：00416322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、フェロセンがシリコン原子を介して結合してポリマー化したポリフェロセニルシラン(PFS)の電子・光デバイスへの応用について研究を行った。PFSとイオン液体との複合体について、可逆的な酸化還元特性によりクロミック特性が生じることを見出し、その電子・光物性について調べた。その結果、イオン液体において、ある特定の官能基を有する場合には、PFSの鉄原子の酸化反応を誘起する事が確認された。さらに、このPFS-イオン液体の複合体の系において、酸化還元が安定に繰り返されることで変色し、電子ペーパーなどへの応用できるクロミック材料としての可能性が見出された。

研究成果の概要(英文)：Ferrocene compounds are known to be a stable redox material. One such ferrocene derivative is polyferrocenylsilane (PFS). The main chain contains ferrocene moieties bridged by silicon atoms. PFS is technically superior to other ferrocene derivatives because the resins made from this polymer can be easily processed by spin-coating to make thin films. In this work, we have studied the properties of PFS dissolved in ionic liquids. A p-type doped PFS material was produced by dissolving PFS in pyrazolium ionic liquids, thus allowing pyrazolium to act as the counterion. The hydrogen atom of the pyrazolium secondary amine oxidized the iron atom in ferrocene from Fe²⁺ to Fe³⁺. In addition, it can be reduced by hydrazine. The preliminary experimental results suggest that the color of the solutions of PFS dissolved in an ionic liquid can be changed electrochemically. Therefore, we consider the combination of PFS with an ionic liquid to be a promising candidate for use in optical devices.

研究分野：高分子化学

キーワード：polymer ionic liquid complex electronic paper chromic

1. 研究開始当初の背景

人類は長い間、データを記録して伝えるために文字や絵を記した紙を用いてきた。さらに、印刷技術の普及により同じデータが一齐に配信されるようになった。20世紀に入り映画やテレビなどの動画ディスプレイが発明され、古くはブラウン管テレビ、プラズマテレビや液晶テレビに発展していき、近年では有機ELディスプレイが商品化されようとしている。しかし、ディスプレイの発展で我々の生活は一変し、便利で娯楽の幅が広がるとともに、大量のデータの氾濫によるストレス社会が到来している。

電気により色調・色彩が変化するエレクトロクロミック材料はディスプレイ用材料の候補のひとつであるが、イオンが移動することで変色するので応答速度が遅く、しかも反射型のために暗い室内では使えない。ただし、電子ペーパーなどの静止画への応用を考えれば、自発光による眼精疲労が低減され、直射日光下でも長時間の鑑賞にも耐えうるディスプレイとして用いることができる。また、折り曲げてもディスプレイとしての特性が損なわれないという利点もある。さらに、電子ペーパーを使用すると、紙の使用量が大幅に削減され、製造工程においても既存の印刷技術が用いられるので環境と人間にやさしいディスプレイと言える。現在、既に電子ペーパーにおいてはE-Inkの方式の製品が開発されているが、将来的にはフルカラー化も可能なエレクトロクロミック方式が主流になるものと予測される。この市場規模は2009年度には4億ドルであったものが、2018年ごろには96億ドルにも達すると予測されている。現在は、エレクトロクロミック材料を用いたディスプレイの商品化はなされていないが、タングステンなどの金属を用いたエレクトロクロミック材料は窓の遮光用材料として用いられている。

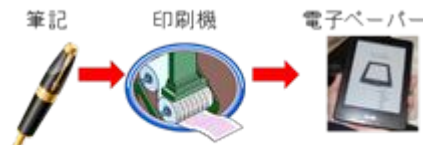


図1. 電子ペーパーの進歩

本研究開発は国内で使用する電子ペーパーに用いる有機物を主成分とする軽量でかつリサイクル可能なエレクトロクロミック材料の研究開発を行う。具体的には、ポリフェロセニルシラン(PFS)がイオン液体に溶解して形成された複合体をエレクトロクロミック材料として提案する。フェロセンがシリコン架橋して形成されたPFS(図2)はブリストル大学のイアン・マナーズ教授らにより研究されてきた。このポリマーではシリコン架橋部分は様々な官能基で修飾することができる。また、電気的には絶縁体であるがドーピングすると電気が流れて変色する。一方でイオン液体は、常温常圧

で液体の塩であり、不揮発性、難燃性、高分解電圧などの性質をもつ(例えば図3)。工業的には分離・精製プロセス、合成・触媒、高分子の重合、電池などへの応用が考えられている。ポリマーをイオン液体に溶かして形成した複合体の物性では渡辺らのグループ(横浜国大)によって体系的に調べられており、特にナノ構造の形成や刺激応答性を利用した光透過性の制御等の興味深い結果が報告されている。

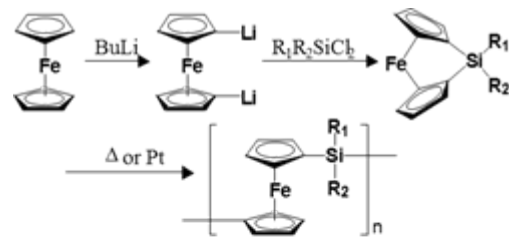


図2. ポリフェロセニルシランの合成

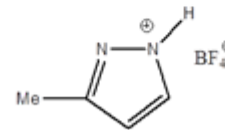


図3. イオン液体の化学構造
(例 3-methylpyrazolium tetrafluoroborate)

2. 研究の目的

本研究開発課題では、再生可能な新材料からなる電子ペーパーを作製して、究極の省資源・省エネルギーを達成した社会システムを構築することで、活気ある持続可能な社会を構築していくことを主目的とした。

申請者は渡辺らのポリマー・イオン複合体の研究を参考にして、PFSをイオン液体に溶かして複合体を形成した際に、PFSがイオン液体中の対アニオンにより酸化されて変色することを既に見出していた(図4)。

この複体内では、イオン液体の対アニオンによりPFSが酸化されて橙色から深緑色に変色し、色彩のコントラストが現れるのでエレクトロクロミック材料としての可能性が見出されていた。劣化しにくいPFSと不揮発性のイオン液体を用いているので、この複合体はエレクトロクロミック材料としての性能は劣化しにくく、紙資源の消費を抑制できることが予想された。従って、この複合体を用いた電子

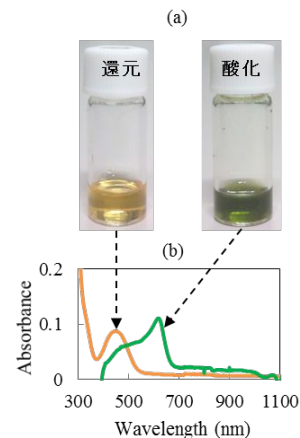


図4. PFSのイオン液体への溶解による(a)変色および(b)紫外可視吸収スペクトルの変化。

ペーパーが我が国で普及すれば、資源とエネルギーの消費を大幅に抑制できる。

そこで申請者はこの予備的な実験結果を基に、PFS の側鎖の修飾やイオン液体との複合体化への工夫を施すことにより、安定に酸化還元を繰り返すことで可逆的に色彩を変化して電子ペーパーに応用できるエレクトロクロミック材料を2年以内に開発することを目的とした。さらに、研究が進めば残りの1年でエレクトロクロミック材料としてフルカラー化への展開も計画した。

エレクトロクロミック材料の一つとして酸化タングステン(VI)などの金属酸化物があり、エレクトロクロミックウインドウやスマートウインドウの製造に一部応用されている。ただし、金属酸化物であるので柔軟性に欠ける。また、タングステンの産出では中国が全体の90%以上を占めているので、製品の主要材料にすることは資源戦略の観点からも好ましくない。導電性ポリマーのポリアニリンもエレクトロクロミック材料の候補として考えられているが、汎用溶媒には不溶なので一般的な加工プロセスによるデバイス作製が困難である。デバイスの作り方としては、電解重合により基板上に薄膜が形成されるので、製造工程が煩雑になる。また、酸化還元を繰り返すことで電極上のポリアニリンが劣化して、電極から剥離する問題もある。

一方、本研究開発で提案する PFS・イオン液体複合体においては上記で懸念される点は問題にはならない。まず、PFS は不揮発性のイオン液体に溶解しているので剥離はせず、柔軟な材料である。また、PFS はレアメタルなどの戦略資源を含まず比較的安定に供給される石油からの加工品である。さらに、ポリアニリン同様に PFS が化学的に安定に酸化還元を繰り返し、その際に変色する。

予備的な研究として、申請者は PFS を合成し、それをイオン液体の一種である 3-methylpyrazolium tetrafluoroborate (図3)

に溶解することを確認した。その際に、PFS がイオン液体中のアニオンによってドーピングされて変色することも確認していた(図5)。また、この

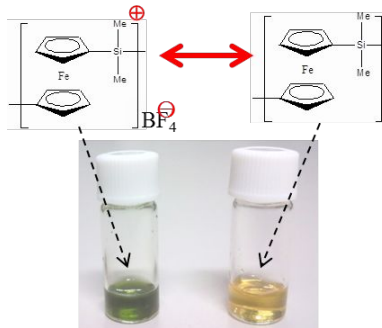


図5. PFS・イオン液体の化学構造と変色。

系は 300 付近まで系が安定に存在する。さらに、この混合系は液体状態なので機械的ストレスはなく柔軟性と軽量性があることがわかっていった。従って、この材料を電子ペーパーに用いるには最適の材料である

ものと予想された。本研究では、安定にしかも可逆的に酸化還元が繰り返すことが可能になるように、PFS・イオン複合体の材料開発を行った。



図6. エレクトロクロミック材料のリサイクル

3. 研究の方法

電子ペーパーに要求されるものとしては、(1) 反射表示、(2) 低消費電力、(3) 書き換え可能(最低でも1万回)、(4) メモリー特性などが考えられる。材料を電気化学的に酸化還元することで変色させるエレクトロクロミック素子は、上記の目標に対する最適な選択の一つである。特に、材料として有機ポリマーを用いると上記の要求項目に加え、(5) 薄型軽量、(6) 柔軟性が加わり応用の幅がさらに広がる。

本研究開発で提案される PFS とイオン液体からなる系は優れたエレクトロクロミック材料であり、これを用いると上記の電子ペーパーに必要な要件をすべてクリアできるものと考えられる。特にこのポリマーは可逆的に酸化還元を繰り返し、またイオン液体は不揮発性であるので劣化の少ない再生可能な製品を提供できる。また、ポリマーのシリコン架橋部分の化学的な修飾により、フルカラー化を目指すことも考えられる。本申請では、PFS・イオン液体複合体を電子ペーパーに応用するために以下の点に絞って研究開発を進めた。

まず、PFS を酸化した際の可視域の吸収を増加することによりコントラスト比を上げることを目的とした。このためには、PFS の側鎖を共役系が発達した官能基や電子供与基で修飾する予定であった。側鎖の置換だけでコントラスト比の向上が見込めない場合には、フェロセン間をつなぐシリコン原子を共役系に置き換えることも検討した(図7)。

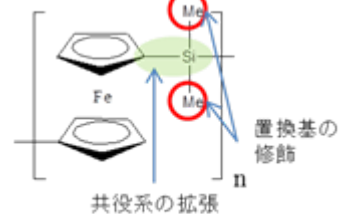


図7. PFSの分子設計。

イオン液体についても酸化還元に安定なヘテロ環を含んだ共役系を持つ対カチオンを選択して、PFS との配合について検討を行った。検討方法としては、石英セルに PFS を溶解したイオン液体を入れて電圧を加えて劣化させたサンプル

について紫外可視吸収スペクトルを測定した。この際に、空気中および窒素ガス雰囲気下の双方の実験結果を比べて、空気中での劣化の傾向を確認した。また、温度を変化させて酸化還元特定の確認も行った。

4. 研究成果

まず、フェロセンを *n*-ブチルリチウムで処理して 1,1'-ジリチオフェロセンを合成した。これにジメチルジクロロシランを加えて生成した [1]フェロセノファンの開環重合 (白金触媒) によりポリフェロセニルジメチルシラン (PFS) を得た。ポリマーの同定には ¹H-NMR と GPC を用いた。得られた PFS を図 8 に記載のイオン液体にそれぞれ溶解した。これらの複合体について、紫外可視吸収スペクトルにより電子状態の変化を確認した。それに加えてラマン、DSC、FT-IR 等の測定も行った。また、密度汎関数法を用いたバンド計算により、P 型ドーピングされた PFS の電子状態を調べた。

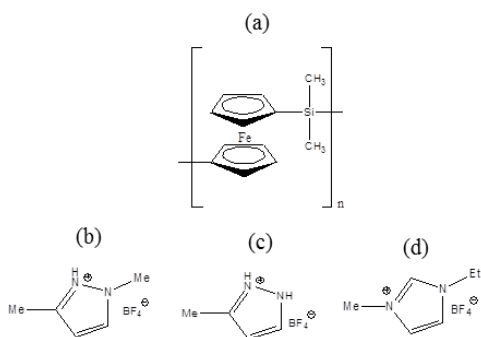


図8. Chemical structure of (a) PFS, (b) 1MePyBF₄, (c) 3MePyBF₄, and (d) 1E3MImBF₄.

PFS を 1MePyBF₄ もしくは 3MePyBF₄ に溶解して作製した溶液の色は、当初、PFS の橙色を呈していたが、しだいに紺青色に変色した。(図9) 一方で、1E3MImBF₄ では変色は認められなかった。PFS-1MePyBF₄ および PFS-3MePyBF₄ の紫外可視吸収スペクトルでは 620 nm 付近に吸収が観測された。これは液の色が紺青色に変色したことに対応し、鉄原子が二価から三価に変化したことに起因する。このことから、1MePyBF₄ の存在下で、P 型ドーピングが生じて PFS はポリマー鎖全体で正電荷を帯びていることが示唆される。一方、PFS-1E3MImBF₄ 溶液の吸収スペクトルでは

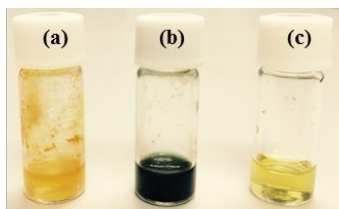


図9. Photographs of (a) PFS in 1MePyBF₄ just after adding, (b) PFS dissolved in 1MePyBF₄, and (c) PFS-1MePyBF₄ after adding hydrazine.

620 nm 付近に吸収は観測されなかった。このことから、1E3MImBF₄ の存在下ではドーピングが行われなかったことが示唆される。上記、p 型ドーピングされた PFS-イオン液体複合体について赤外分析を行ったところ、フェロセンに由来するピークが低波数側にシフトしていることが判った。これは p 型ドーピングによる 5 員環の結合状態が弱くなることに起因するものと考えられた。またピラゾリウム の 2 級アミンの水素原子に起因するピークが消失していることから、この水素原子が還元されることにより、フェロセン内の鉄原子が 2 価から 3 価に変化して青紫色に抵触したことが予想された。この予測は 2 級アミンが存在しない 3MePyBF₄ において同様の変色や赤外スペクトルの変化が認められなかったことから支持されるものである。さらに DSC の測定から PFS-イオン液体複合体では PFS のガラス転移点が高温側にシフトすることから、イオン液体と PFS との相互作用が強くなっていることが示唆された。

さらに上記の p 型ドーピングされた PFS-イオン液体の系において、ヒドラジンなどの還元剤を用いたところ鉄原子が還元されて図9に示すような黄色に変色することも確認された。また、酸化剤を加えると元の青紫色になることから、これらの系では酸化還元が繰り返し安定に起こることが確認された。図10にはその可逆的なスペクトル変化を示す。

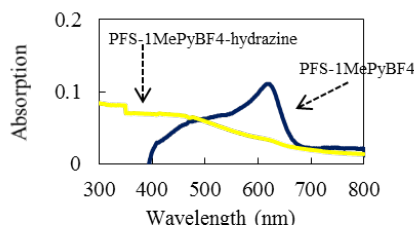


図10. UV-Vis absorption spectra of PFS-1MePyBF₄ (blue solid line) and PFS-1MePyBF₄ treated by hydrazine (yellow solid line).

1MePyBF₄ および 3MePyBF₄ において完全に p 型ドーピングされた PFS の存在が明らかになったので、PFS 及び P 型ドーピングされた PFS についてバンド計算を行い、その電子状態について考察した。それぞれのバンド構造で、LUMO と HOMO の間のバンドギャップに注目してみると、無ドーピングの PFS はバンドギャップが約 2eV で、P 型ドーピングされた PFS のバンドギャップは約 1.5eV と狭まっていることが分かる。バンド構造からはその高分子のおおよその導電性を知ることができ、一般にバンド幅が大きく、バンドギャップが狭まっているほど導電性は高くなる。P 型ドーピングされた PFS ではバンドギャップが狭まっていることから、電気伝導に必要な活性化エネルギーが小さくなり、導電性が大きくなっていることが分かる。これは、P 型ドーピングによってエネルギーの低い長波長側へと吸収が移動した、

紫外可視吸収スペクトルの測定結果とも一致する。また、HOMOのバンド幅は非常に狭く、生じた正孔は局在化していることが見出された。

物質化学工学科 准教授
研究者番号：00416322

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

Y. Matsuura, K. Furuta
“ Properties of polyferrocenylsilane dissolved in ionic liquids”
J. Mol. Liq., 2015, 212, 671-674.

Y. Matsuura
“ Tunneling magnetoresistance of silicon chains”
J. Appl. Phys., 2016, 119, 205501 (1-5).

Y. Matsuura
“Tunnel magnetoresistance of a molecular chain homo-catenated by group IV elements”
J. Appl. Phys., 2017, 121, 165501 (1-5).

〔学会発表〕(計 4件)

Y. Matsuura
“Tunnel Current across Linear Homocatenated Germanium Chains”
7th International Conference On Molecular Electronics, Strasbourg, France, 2014.

K. Furuta, Y. Matsuura
“ Electronic properties of the polyferrocenylsilane dissolved in an ionic liquid”
The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), Tsukuba, Japan, 2014.

M. Yamato, Y. Matsuura
“ Spin transport in poly(ferrocenylsilane) and the related polymers”
6th International conference of Advanced Nanomaterials, Aveiro, Portugal, 2015.

Y. Matsuura
“ Electronic transport properties of diamondoids and related ferrocene molecules”
27th International Conference on Diamond and Carbon Materials, Montpllier, France, 2016

6. 研究組織

(1)研究代表者

松浦 幸仁 (MATSUURA YUKIHITO)
奈良工業高等専門学校