

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 21 日現在

機関番号：11501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26620201

研究課題名(和文) マルチヘテロ接合によるフルカラーエレクトロクロミックデバイス

研究課題名(英文) Multiheterodeposited film for full-color electrochromic device

研究代表者

松井 淳 (Matsui, JUN)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：50361184

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：エレクトロクロミズムとは外部から印加される電圧により色が可逆的に変化する現象であり、フルカラー電子ペーパーへの応用へ向け、多色化技術の確立が求められている。これまでは、シアン、マゼンダ、イエローに着色するエレクトロクロミック材料を塗り分けた3つの作用電極を重ねる手法が報告されている。しかしながらこの塗り分け法では素子が煩雑化するために、実用展開が困難である。そこで本研究ではレドックス伝導とエレクトロクロミズムを示す機能材料を各々が持つ酸化還元電位を元に交互積層法を用いて階層構造化することで、一電極で多色に着色するエレクトロクロミズム材料の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Electrochromism is a process by which the color of a materials is changed through an electrochemical reaction. The ability to reversibly change the absorption of electrochromic materials has aroused interest for application in technologies such as smart windows, and electronic papers. In this study, a multicolor reversible electrochromism was achieved in a potential engineered film. Cationic polymer containing ruthenium complex p(CM/Ru) and anionic Prussian blue(PB) nanoparticles were assembled based on their redox potential using the Layer-by-Layer deposition technique. The copolymer p(CM/Ru) works as a mediator for PB oxidation. The mediation of p(CM/Ru) enables to produce PB and its oxidized form of Prussian yellow in the same time. Moreover, the mixed state was returned to the initial form using O₂ as a reduction mediator.

研究分野：高分子機能材料

キーワード：エレクトロクロミズム 階層構造化 交互積層膜 レドックス伝導

1. 研究開始当初の背景

エレクトロクロミズムは電気化学反応により着色する現象であり、“乾電池1本程度で駆動可能”、“電源を切っても着色状態を維持”、“材料を選択することで多彩に着色”といった特徴がある。また、高分子電解質を用いることでフレキシブル基板に作製できることが可能となり、フレキシブルフルカラー電子ペーパーへ容易に展開できる。そのためには、シンプルな構造でフルカラー着色させることが重要となる。ポリチオフェンに代表される共役系高分子や、酸化タングステンなどは、多数の酸化還元準位を有し、それに伴い様々な色に着色されるが、残念ながら一つの材料でフルカラーを達成するものは報告されていない¹⁾。そのため、これまで発表されたフルカラーエレクトロクロミックディスプレイは3原色(Cyan, Magenta, Yellow)に着色するエレクトロクロミズム材料を、それぞれのピクセルに塗り分け、独立に制御することで任意に足し合わせることでフルカラー化を達成している²⁾。1つの電極で、このような任意の足し合わせが達成できれば、より簡便にフルカラーが着色可能である。しかしながら、当然1つの電極では1つの電位しか規定することはできず、足し合わせは不可能と考えられていた。

このような背景の元、研究開始当初に、我々は電気化学反応にナノスケールの階層構造の概念を取り入れることで、1つの電極でCyanとYellowを足し合わせGreenに着色させることに成功した³⁾。この階層構造体は典型的なエレクトロクロミック材料であるプルシアンブルー薄膜が、電子交換反応により電子伝導を行うルテニウム錯体レドックスポリマーを挟んだ構造からなる。この階層構造体では、第1層のプルシアンブルー(PB₁)は電極により酸化還元反応が起こるのに対し、第3層のプルシアンブルー(PB₃)の反応はレドックスポリマーが酸化還元されたときのみ引き起こる。その結果、第3層のプルシアンブルーの酸化還元反応を電極電位とは独立して制御することが可能となった。そのため、1電極で色の足し合わせが可能となり、プルシアンブルー単独が示す、青、黄色、だけでなく、その足し合わせである緑も着色させることに成功した。一方で本研究では単分子膜集積手法であるLangmuir-Blodgett (LB)法を用いているために、色変化を視認できず、また、初期状態に戻すためには光反応を利用する必要があるという問題点があった。

2. 研究の目的

本研究は我々が見いだした酸化還元電位に基づく階層構造化に基づく多色エレクトロクロミズムの実用化を目指し、エレクトロクロミズムの視認化とその電気化学的な可逆性を目的とした。LB法を用いた階層構造化は単分子厚レベルで均一な薄膜を形成する特徴を有している一方で、アルキル側鎖が電子ホッピングを妨げる。そこで本研究では膜内均一性

では劣るものの、アルキル側鎖を必要としない交互積層法を用いて厚膜の階層構造を構築することでエレクトロクロミズムの視認化を行った。また系中に存在する酸素を還元メディエータとして用いることで電気化学的に初期状態へと戻すことを行った。

3. 研究の方法

レドックス伝導を示す高分子としてRu錯体を導入したカチオン性高分子(p(CM/Ru))を合成し、エレクトロクロミック材料であるプルシアンブルー(PB)はナノ粒子化した分散液を用いた。これらを高分子電解質の静電相互作用を用いたLayer-by-Layer(LbL)法により積層した。p(CM/Ru)は4-(Methacryloylmethyl)-4'-methyl-2,2'-bipyridineとtrimethyl-2-methacryloxyethylammonium Chlorideを共重合した後、Ru(bpy)₂Cl₂と還流させることで得た⁴⁾。PBナノ粒子はフェロシアン化カリウムと硝酸鉄(III)を反応させることで得た(図1)⁵⁾。Ru LbL薄膜はITO基板上にp(CM/Ru)とカウンターポリアニオンとしてポリアクリル酸ナトリウムの組み合わせで交互に3回ずつ浸漬することで作製した。PB LbL膜はカウンターポリカチオンとしてポリエチレンジアミンを用いPB分散液と交互に3回ずつ浸漬することで作製した。またこれらのハイブリッド膜であるRu/PB LbL膜は上記の層数でITO上にRu膜/PB膜の順に積層する事で作製した。得られた薄膜の電気化学挙動をサイクリックボルタメトリー(CV)により測定し、電極反応に伴う色の変化を紫外可視吸収スペクトル測定により評価した。

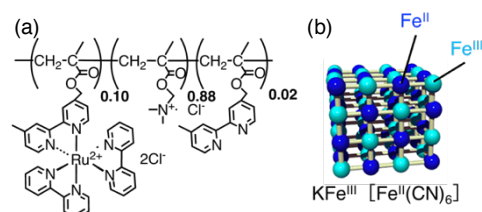


図1 (a) p(CM/Ru)と(b)PBの化学構造

4. 研究成果

4.1 Ru錯体LbL薄膜の評価

p(CM/Ru)水溶液のUV-vis吸収スペクトルを測定した結果、454 nm付近にRu(II)錯体由来の吸収ピークが観測された。そこで、石英基板上にRu錯体LbL薄膜を3層積層し、UV-vis吸収スペクトルを測定した結果、溶液と同様に454 nm付近にRu錯体由来の吸収ピークが観測されたRu錯体LbL薄膜をITO基板上に作製したところ、Ru(II)錯体由来の薄橙色の着色が視認できた。そこでCV測定を行ったところ、1.1 V (vs. Ag/AgCl)付近にシャープな酸化還元ピークが観測された。この電位値は、既報のRu錯体におけるRu³⁺ + e⁻ ⇌ Ru²⁺の酸化還元電位値⁴⁾と一致していたため、この酸化還元ピークはRu錯体由来のもの

であると同定した。以上のことより、Ru 錯体が酸化還元活性を保持した状態で積層できていることが確認された。

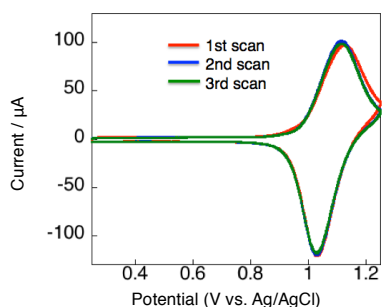


図 2 p(CM/Ru)3 層の CV 曲線。

4.2 PB LbL 薄膜の評価

フェロシアン化カリウムと硝酸鉄(III)の反応により作製した PB ナノ粒子は既報と同様、青色を示した⁵⁾。また、生成物の FT-IR 測定を行った結果、2047 cm⁻¹ 付近に C-N 伸縮振動の強いピークが観測され、1384 cm⁻¹ 付近の硝酸イオンのピークは観測されなかった。さらに XRD 測定の結果より生成物より得られたパターンは原料であるフェロシアン化カリウムと硝酸鉄(III)のパターンとは一致せず、既報の PB ナノ粒子の回折パターンと一致していることが確認された。これらの結果より、原料は残っておらず目的の PB ナノ粒子が得られたと考えられる。XRD 測定の解析より、粒子サイズは約 10 nm 程度であることがわかった。PB ナノ粒子の表面をフェロシアン化カリウムで被覆することで作製した PB ナノ粒子分散液は鮮やかな青色を示し、UV-vis 吸収スペクトルの測定した結果、700 nm 付近に PB ナノ粒子由来の吸収ピークが観測された。また、この分散液は長期間にわたる安定性を示した(分散液は 2 年以上分散状態を保持)。以上の結果より PB ナノ粒子分散液の作製を確認した。そこで、PB LbL 薄膜を ITO 基板上に作製したところ PB ナノ粒子インクと同様の青色を示し、LbL 法を用いることで PB ナノ粒子を視認可能な密度で積層できることがわかった(図 3 a)。また、CV 測定では 0.1 V(vs. Ag/AgCl)と 0.8 V(vs. Ag/AgCl)付近に酸化還元ピークが観測され、既報の PY+e⁻⇌PB、PB+e⁻⇌PW の酸化還元電位値と一致していた(図 3b)⁵⁾。このことより PB ナノ粒子由来の

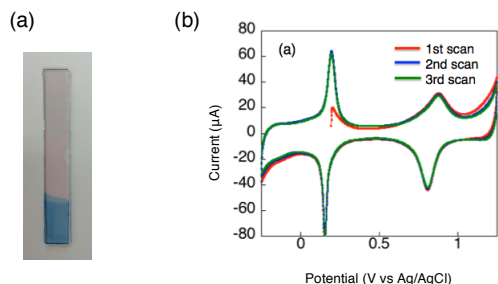


図 3 (a) PB LbL 膜のデジタルカメラ像と (b) そのサイクリックボルタモグラム

酸化還元ピークであると同定し、PB ナノ粒子が酸化還元活性を保持した状態で積層できていることが確認された。そこで、LbL 膜のスペクトロエレクトロケミカル測定を行うことでエレクトロクロミック特性の評価を行った。開回路電位では分散液と同様に 700 nm 付近に強い吸収ピークを示していたのに対し(図 4 a)、0.9V(vs.Ag/AgCl)に電位掃引後は PB → PY + e⁻の酸化反応に伴い 700 nm 付近の吸収ピークの減少と 420 nm 付近の吸収ピークの増大が確認された(図 4b)。以上の結果より、合成した PB ナノ粒子は LbL 膜中においてもエレクトロクロミック活性を示すことがわかった。

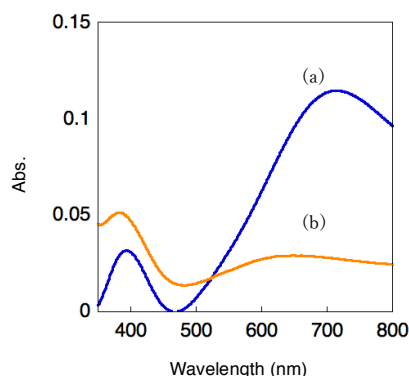


図 4 各電極電位における PB 薄膜の UV-vis 吸収スペクトル。(a)開回路電位 (b) 0.9 V

4.3 Ru/PB ハイブリッド LbL 薄膜の作製とエレクトロクロミック特性

ITO 基板上にヘテロ積層させた Ru/PB ハイブリッド LbL 薄膜について、CV 測定とスペクトロエレクトロケミカル測定を行うことでエレクトロクロミック特性の評価を行なった。CV 測定の結果より、電位を酸化側に掃引していくと 1.1 V(vs. Ag/AgCl) 付近に大きな酸化ピークが観測された。この電位は Ru 錯体の Ru²⁺ → Ru³⁺ + e⁻に由来する酸化ピーク電位と一致しており、LbL 法により内側に積層された Ru 錯体由来のものであることが確認された。一方で、PB → PY + e⁻に由来する酸化ピークは観察されなかった。これは、LB 膜で示されているように、内膜の Ru 錯体が絶縁層として働くためである。そのため、外側の PB は Ru³⁺により触媒的にされたと考えられる。実際に電位を還元側に掃引すると、Ru³⁺ + e⁻ → Ru²⁺に由来する酸化波が観測されるものの、その電流値は酸化波のそれと比較し 1/5 程度であった(図 5a)。Ru²⁺が PY を還元するのが熱力学的に不利なためである。このように比較的多孔性の LbL 薄膜においてもこれまで我々が報告した LB 膜と同様にポテンシャル勾配に従った電子移動制御できることが示された³⁾。実際にスペクトロエレクトロケミカル測定の結果を見ても、1.4 V(vs. Ag/AgCl)の吸収スペクトルは開回路電位での吸収スペクトルと比較して 700 nm 付近の PB 由来の吸収が減少し、420 nm 付近の PY に由来する吸収が現れた(図 5b)。これは、PB 層が酸化され PY となったためである。このことから、Ru 錯体の酸化に伴い PB 層が触媒的

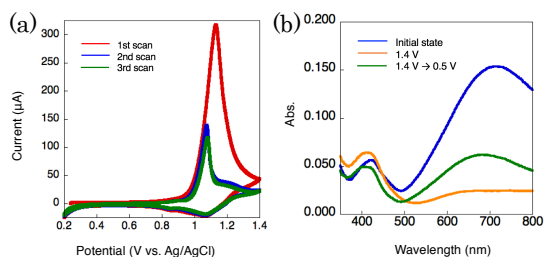


図 5 Ru/PB ハイブリッド LbL 薄膜の (a) CV 曲線および (b) にスペクトロエレクトロケミカル結果

に酸化されていることが示された。一方で、電極電位を還元側に掃引すると 0.8 V (vs. Ag/AgCl) 付近に小さいながらも $\text{PY} + e^- \rightarrow \text{PB}$ の還元反応に由来するピークが観測された。そこでスペクトロエレクトロケミカル測定の結果を見てみると、0.5 V (vs. Ag/AgCl) の吸収スペクトルは 1.4 V (vs. Ag/AgCl) の吸収スペクトルと比較して 700 nm 付近の PB に由来する吸収が増加し 420 nm 付近の PY に由来する吸収が減少していた (図 5b)。このことから一部の PY が還元されたことが確認された。この還元ピークは一部の PY が電極と直接還元し、 $\text{PY} + e^- \rightarrow \text{PB}$ と変化したこと由来すると推測される。詳細なメカニズムはまだ明らかにできていないが、2nd scan 以降は 0.8 V (vs. Ag/AgCl) の酸化ピークが観測されたことから (図 2.3.4)、最初はポテンシャル勾配を構築していた PB ナノ粒子の一部が、電極電位を 1.4 V (vs. Ag/AgCl) まで掃引したことによって生じた電界により膜垂直方向の電極方向に移動した、あるいは薄膜が水に浸けたことで膨潤し、電荷補償時のイオン移動で階層構造の一部が崩れたなどの理由が考えられる。また、積層された PB ナノ粒子は静電反発により膜平面方向の電子移動ができない程度に十分離れて積層されていると考えられる。よって、一部の PY が還元する際このサイトよる触媒的な還元は起こらないと考えられる。これらのことから Ru/PB ハイブリッド LbL 薄膜の PB 層は、電極と直接反応し還元される直接反応サイトと酸化状態を保持する触媒的反応サイトの 2 種類存在することが示された。つまりこの Ru/PB ハイブリッド LbL 薄膜は一つの電極電位で PB と PY が同時に存在していることがわかった。さらに電位を還元側に掃引すると 0 V (vs Ag/AgCl) 付近 PB や Ru 錯体由来とは異なる還元ピークが観測された。また、これに伴った酸化ピークが出現されなかった。これは酸素の還元反応によって、 O_2^- が生じ、これが電子のメディエータとなって外膜の PY が PB に還元されたためであると考えられる。実際に電位を酸化側に再掃引すると 1.1 V (vs Ag/AgCl) 付近の触媒的酸化のピークが回復した。また LbL 膜の吸収スペクトルにおいても、-0.6 V (vs Ag/AgCl) まで電位を掃引した際の吸収スペクトルにおいては初期状態とほぼ一致した。これまで、電位をレストポテンシャルまでの範囲において掃引した場合にはこのような吸収の回復は観測されなかったことから、 O_2 をメディエータと

して用いることで電極では還元できない、外膜の PY を PB へと還元できたことが示された。窒素ガスをバブリングすることで溶存酸素を取り除いたところ 0 V (vs Ag/AgCl) 付近のピークが観測されなかったことから、 O_2 がメディエータとして働いていることが指示された。

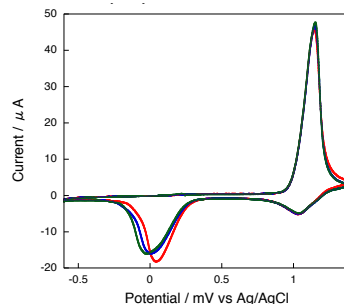


図 6 Ru/PB ハイブリッド LbL 膜の CV スペクトル

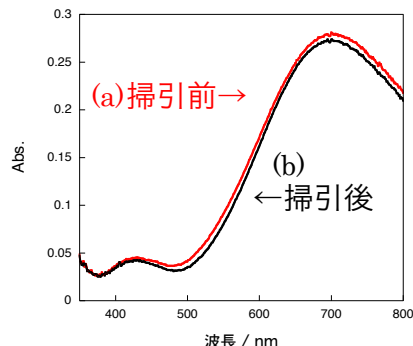


図 7 Ru/PB ハイブリッド膜の UV-vis スペクトル (a) 掃引前 (b) 0 → 1.4 V → -0.6 V 掃引後

< 参考文献 >

- 1) 山田祥二, 光学, 第 17 巻 4 号, 152 (1988).
- 2) T. Yashiro *et al.*, SID 11 Digest, **42**, 375 (2011).
- 3) J. Matsui *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 842 (2014).
- 4) S. Ito *et al.*, *Langmuir*, **21**, 1584 (2005).
- 5) M. Ishizaki *et al.*, *Dalton Trans.*, **42**, 16049 (2013).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件)

1. Toba, A.; Matsui, J.; Nakayama, K.-i.; Yoshida, T.; Yumusak, C.; Stadler, P.; Sharber, M. C.; White, M. S.; Sariciftci, N. S.; Masuhara, A., Organic Microboxes Prepared by Self-assembly of a Charge-transfer Dye. *Chem. Lett.* **2017**, *46* (4), 557-559.
2. Hashimoto, Y.; Sato, T.; Goto, R.; Nagao, Y.; Mitsuishi, M.; Nagano, S.; Matsui, J., In-plane oriented highly ordered lamellar structure formation of poly(N-dodecylacrylamide) induced by humid annealing. *RSC Adv.* **2017**, *7* (11), 6631-

6635.

3. Zhu, H.; Yamamoto, S.; Matsui, J.; Miyashita, T.; Mitsuishi, M., Highly oriented poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene) ultrathin films with improved ferroelectricity. *RSC Adv.* **2016**, *6* (38), 32007-32012.

4. Yabu, H.; Matsui, J.; Hara, M.; Nagano, S.; Matsuo, Y.; Nagao, Y., Proton Conductivities of Lamellae-Forming Bioinspired Block Copolymer Thin Films Containing Silver Nanoparticles. *Langmuir* **2016**, *32*, 9484-9491.

5. Morizane, S.; Matsukawa, T.; Matsui, J.; Masuhara, A., C60nanocrystals thin film with controlled density. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2016**, *629* (1), 243-247.

6. Maeda, Y.; Sone, E.; Nishino, A.; Amagai, Y.; Wang, W. W.; Yamada, M.; Suzuki, M.; Matsui, J.; Mitsuishi, M.; Okazaki, T.; Nagase, S., Thermal Stability of Oxidized Single-Walled Carbon Nanotubes: Competitive Elimination and Decomposition Reaction Depending on the Degree of Functionalization. *Chemistry A European Journal* **2016**, *22* (43), 15373-15379.

7. 松井淳 “階層化高分子組織体を用いた電子機能材料” 日本ゴム協会誌, 82, 219-225 (2014), 査読有

[学会発表] (計 12 件)

1. 北條健太, 松井淳, 交互積層法を用いたハイブリッドナノ薄膜の作製とその電気化学挙動, 錯体化学若手の会 北海道・東北支部 第6回勉強会, 2014年11月15日-2014年11月15日, 錯体化学若手の会 北海道・東北支部 第6回勉強会

2. 北條健太, 松井淳, 三ツ石方也, 交互積層法を用いたハイブリッド薄膜による電子移動制御, 第14回多元物質科学研究所研究発表会, 2014年12月5日-2014年12月5日, 第14回多元物質科学研究所研究発表会

3. 北條健太, 松井淳, 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, 近藤慎一, 三ツ石方也, Ru錯体含有高分子とプルシアンブルーナノ粒子からなる交互積層薄膜における電荷蓄積挙動, 第64回高分子学会年次大会, 2015年5月27日-2015年5月29日, 第64回高分子学会年次大会

4. K. Hojo, J. Matsui, K. Ono, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Kurihara, S. Kondo, M. Mitsuishi, Multicolor electrochromism using charge trapping in heterodeposited polymer film, 平成27年度化学系学協会東北大会, 2015年9月12日-2015年9月13日, 平成27年度化学系学協会東北大会

5. 北條健太, 松井淳, 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, 近藤慎一, 三ツ石方也, 異種界面の電荷蓄積を用いた多色エレクトロクロミズムの視認化, 第64回高分子討論会, 2015年9月15日-2015年9月17日, 第64回高分子討論会

6. 北條健太, 松井淳, 小野健太, 石崎学, 金

井塚勝彦, 栗原正人, 近藤慎一, 三ツ石方也, 3層構造に由来する単一電極多色エレクトロクロミズムの視認化, 第5回CSJ化学フェスタ-日本化学会秋季事業-, 2015年10月13日-2015年10月15日, 第5回CSJ化学フェスタ-日本化学会秋季事業-

7. Jun Matsui, Photoconductivity of Single Crystals of Charge Transfer molecules, The 2nd Angel Symposium, 2015年11月4日-2015年11月5日, The 2nd Angel Symposium

8. K. Hojo, K. Ono, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, M. Kurihara, S. Kondo, M. Mitsuishi, J. Matsui, Multicolor electrochromism in a single electrode LbL polymer film, The 2nd Angel Symposium, 2015年11月4日-2015年11月5日, The 2nd Angel Symposium

9. 北條健太, 松井淳, 小野健太, 石崎学, 金井塚勝彦, 栗原正人, 近藤慎一, 三ツ石方也, 交互積層法を用いたヘテロ積層膜における単一電極多色エレクトロクロミズムの視認化, 第65回高分子学会年次大会, 2016年5月25日-2016年5月27日, 第65回高分子学会年次大会

10. 志藤慶治, 松井淳, 有田稔彦, 増原陽人, 粒子共存制御ラジカル重合法によるプロトン伝導性ファイバーを用いた高分子電解質膜, 第67回高分子学会年次大会, 2016年5月25日-2016年5月27日, 第67回高分子学会年次大会

11. 北條健太, 松井淳, 増原陽人, 吉田司, 中山健一, 姉帯勇人, 芥川智行, S. N.Serdar, 光機能デバイスに向けたCT錯体の探索, 第65回高分子討論会, 2016年9月14日-2016年9月16日, 第65回高分子討論会

12. J. Matsui, K. Nakayama, A. Masuhara, M. Mamada, M. C. Scharber, P. Stadler, C. Yumusak, M. S. White, N. S. Sariciftci, T. Yoshida “Photoconductive properties of charge transfer crystals for organic solar cells application.” e-MRS

[その他]

ホームページ等

<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~jmatsui/saito/homu.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松井淳 (Matsui, JUN)

山形大学・理学部・准教授

研究者番号: 50361184