

樋口 昌芳

(独)物質・材料研究機構 先端的共通技術部門 グループリーダー

エレクトロクロミック型カラー電子ペーパー

## § 1. 研究実施体制

### (1)「樋口」グループ

- ① 研究代表者:樋口 昌芳 ((独)物質・材料研究機構 先端的共通技術部門、グループリーダー)
- ② 研究項目
  - ・有機／金属ハイブリッドポリマーの開発
  - ・エレクトロクロミック型カラー電子ペーパーの作製
  - ・新デバイス構造の探索

### (2)「森山」グループ

- ① 主たる共同研究者:森山 悟士 ((独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点、独立研究者)
- ② 研究項目
  - ・有機／金属ハイブリッドポリマーの電子物性評価
  - ・エレクトロクロミック型カラー電子ペーパーの物性評価

### (3)「牧」グループ

- ① 主たる共同研究者:牧 英之 (慶應義塾大学 理工学部、准教授)
- ② 研究項目
  - ・有機／金属ハイブリッドポリマーの光物性評価

## § 2. 研究実施の概要

電子ペーパーは、(現在の液晶や有機 EL ディスプレイと異なり)電源を切っても表示が続く次世代ディスプレイであり、将来新聞やポスター等の代替品として、省エネルギーと省資源に寄与すると期待される。従来の電子ペーパーは白黒表示であるため、カラー化が重要な課題となっている。本研究では、革新的エレクトロクロミック材料(電気化学的酸化還元により色が変わる材料)の創製と、それを用いたカラー電子ペーパーの開発を目的としている。

金属イオンに対して高い配位能力を有するターピリジン部位を分子の両端に有する有機分子(ビス(ターピリジン))と、鉄などの遷移金属イオンと1:1のモル比で錯形成させることで、一次元鎖状の構造を有する有機/金属ハイブリッドポリマーを合成した。このポリマーフィルムが、エレクトロクロミック機能を有することを既に見出している。これまで、新しい有機モジュール(金属イオンの配位部位を2ヶ所有する有機分子)の設計・合成し、種々の金属イオンと錯形成させることで様々な有機/金属ハイブリッドポリマーの開発に成功した。特に、平成23年度には、ランタノイド金属イオンを導入した有機/金属ハイブリッドポリマーを合成することに成功した。このポリマーフィルムは赤色発光を示したが、酸やアルカリの蒸気によってその発光特性が変わること(ベイポルミネセンス特性)を発見した(*Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 4947)。気体の発生を文字で知らせてくれるセンサーディスプレイ等への応用が期待される(産経新聞(2012年5月28日)で紹介)。平成25年度の主な研究成果は以下の通り。

### (1) マルチカラーエレクトロクロミック特性

ビス(ターピリジン)類と鉄イオンからなる有機/金属ハイブリッドポリマーが青色のエレクトロクロミック特性を示すこと、また、同じくビス(ターピリジン)類とルテニウムイオンからなる有機/金属ハイブリッドポリマーが赤色のエレクトロクロミック特性を有することを、これまでに明らかにしている。今回、様々なモル比の鉄とルテニウムイオンと、ビス(ターピリジン)ベンゼンを錯形成させることで、多様な色を有するエレクトロクロミック材料を開発した。更に、含まれる鉄とルテニウムイオンの酸化還元電位の違いを利用して、電圧を変えることで、マルチカラー(多色)エレクトロクロミック特性の発現に成功した(*J. Mater. Chem. C*, **2013**, *1*, 3408)。一般に、エレクトロクロミック材料においては、2つの色が電気化学的にスイッチングされる。そのため、マルチカラーを表示するためには、異なる色のエレクトロクロミック層を複数重ね合わせる必要があった。本成果は、1つのエレクトロクロミック層を用いて多色表示できることを示しており、将来のデバイスの薄型化や、デバイス構造の簡素化に繋がる重要な成果であると考えられる。

### (2) 発光の電気化学的スイッチング

ビス(ターピリジン)ベンゼンとルテニウムイオンからなる有機/金属ハイブリッドポリマーフィルムとゲル電解質層を、2枚の透明電極で挟んだ構造を有する固体表示デバイスを作製した。このデバイス中のポリマーの電荷移動吸収をレーザー光照射により励起したところ、三重項からの発光が観測された。更に、ポリマー中のルテニウムイオンを電気化学的に酸化還元することで、発光の可逆的スイッチングを実現した(*Chem. Lett.*, **2013**, *42*, 761)。

### § 3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### 論文詳細情報(国際)

1 Yu Muronoi, Jian Zhang, Masayoshi Higuchi and Hideyuki Maki, “Electrochemical Switching of Luminescence in a Ru(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer Device”, Chemistry Letters, vol. 42, No. 7, pp. 761-763, 2013 (DOI: 10.1246/cl.130158)

2 Chih-Wei Hu, Takashi Sato, Jian Zhang, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Multi-Colour Electrochromic Properties of Fe/Ru-Based Bimetallo-Supramolecular Polymers”, Journal of Materials Chemistry C, vol. 1, No. 21, pp. 3408-3413, 2013 (DOI: 10.1039/C3TC30440J)

3 Rakesh K. Pandey, Md. Delwar Hossain, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Ionic Conductivity of Ni(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers: Effects of Ligand Modification”, Journal of Materials Chemistry A, vol. 1, No. 32, pp. 9016-9018, 2013 (DOI: 10.1039/C3TA12080E)

4 Min Yang, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Selective Edge Modification in Graphene and Graphite by Chemical Oxidation”, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, vol. 14, No. 4, pp. 2974-2978, 2014 (DOI: 10.1166/jnn.2014.8578)

5 Rakesh K. Pandey, Md. Delwar Hossain, Satoshi Moriyama, Masayoshi Higuchi, “Real-Time Humidity-Sensing Properties of Ionically Conductive Ni(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymers”, Journal of Materials Chemistry A, vol. 2, 2014, (DOI:10.1039/C4TA00884G) (in press).

#### (3-2) 知財出願

① 平成 25 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)