

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トニクス研究拠点、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を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カ所有する有機分子)を設計・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。平成26年度の主な研究成果は以下の通り。

### (1) 3次元構造を有する有機/金属ハイブリッドポリマーの開発

有機配位子としてビス(ターピリジン)に加えトリス(ターピリジン)を使用することで、従来の直鎖状の有機/金属ハイブリッドポリマー骨格を3次元ハイパーブランチ構造へと変化させた。具体的には、有機/金属ハイブリッドポリマー合成時において、有機配位子全体に占めるトリス(ターピリジン)の割合を0%から20%まで変化させた。有機/金属ハイブリッドポリマーを3次元構造化したことで、ポリマーフィルムが多孔質化することを原子間力顕微鏡観察から明らかにした。得られたポリマーフィルムのエレクトロクロミック特性を電気化学的手法及び分光学的手法により測定したところ、トリス(ターピリジン)を15%用いた時に、コントラスト、応答速度、着色効率の全てにおいて最も優れた特性を示した。ポリマーフィルムが多孔質化することで、エレクトロクロミック変化に伴うイオン移動が円滑に起きたためと考えられる(*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 9118-9125)。

### (2) 有機/金属ハイブリッドポリマーへの異種金属の精密導入とマルチカラーエレクトロクロミズム

ターピリジン部位とフェナンスロリン部位の両方を有する非対称型有機配位子を設計・合成した。この有機配位子と鉄及び銅イオンを加えたところ、鉄イオンはターピリジン部位と、銅イオンはフェナンスロリン部位と選択的に錯形成することで、鉄イオンと銅イオンが有機配位子を介して交互に繋がった構造を有する有機/金属ハイブリッドポリマーを合成した。得られたポリマーフィルムは、鉄イオンと銅イオンの異なる酸化還元電位に基づいて、マルチカラーエレクトロクロミック特性を示した(*Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3763-3770)。

### (3) 有機/金属ハイブリッドポリマーのエレクトロクロミズムにおける対アニオンの影響

ルテニウムイオンを含む有機/金属ハイブリッドポリマーの対アニオンを種々変更し、それらのエレクトロクロミック特性を比較した。その結果、過塩素酸アニオン、ヘキサフルオロリン酸アニオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミンイオンを対アニオンに用いた場合、可逆なルテニウムイオンの酸化還元に基づいて、良好なエレクトロクロミック特性が確認された(*J. Photopolym. Sci. Technol.* **2014**, 27, 297-300)。