

千葉大学審査学位論文 (要約) (Summary)

融合科学 研究科 情報科学 専攻 画像マテリアル コース
Graduate School Division Department

学生証番号 13YD1101

Student ID Number

氏名 浦 直樹

Name

論文題名 (外国語の場合は、その和訳を併記)

Thesis Title (foreign language title must be accompanied by Japanese translation)

カラー電子ペーパーに向けた有機エレクトロクロミック分子修飾電極の分光電気化学

1. 研究背景

電子ペーパーとは印刷物とディスプレイの長所を併せ持つ次世代の表示デバイスであり、印刷物の長所である読み易さや携帯性、ディスプレイの長所である電子情報を扱えるといった特徴を有する。電子ペーパーは反射型表示で目に優しく、省電力なデバイスであるため、電子書籍端末としてすでに商品化が行われている。この端末で用いられている電気泳動方式は白黒等の2色表示のみが可能で、カラー化には3原色のカラーフィルタを用いた画素の分割が必要である。このため、表示画像が暗くなる等の問題点を抱えている。

このような背景の中、電気化学反応によって色変化を示すエレクトロクロミズム (EC) を電子ペーパーへ応用させる研究に注目が集まっている。EC を利用したディスプレイは数 V 程度という駆動電圧の低さ、視野角依存性の無さ、発色層の積層による明るい表示色が可能といった特徴から、フルカラー電子ペーパーの表示方式として有力な候補の一つとなっている。特に、低分子量の有機 EC 材料を用いた EC デバイスは消色状態における透明性、発色状態における多様な表現色が可能であり、フルカラー電子ペーパーに適した材料であると言える。一方で、低分子量の有機 EC 材料は EC 分子の拡散が生じるため発消色応答性は低く、また、対極反応物質との衝突で電荷相殺が生じるため表示メモリー性が乏しい等の課題を有する。

これらの課題は一般に多孔質な粒子膜への固定化により解決可能であるが、テレフタル酸エステル (TP) 誘導体のような LUMO 準位の高い還元発色型有機 EC 分子の場合、発色体から担持粒子へ電子移動が生じ、十分なメモリー性が得られない。電子ペーパーには省電力性が求められ、メモリー性はこの省電力性に関わる重要な表示特性である。本論文では、有機 EC 材料を用いた素子におけるメモリー性の向上を目的とし、有機 EC 材料の発色体の安定性や、修飾電極構造の検討、また、素子構造の検討を行った。

2. 回転リング・ディスク電極法による有機 EC 分子の安定性の解析

TP 誘導体の溶液系 EC 素子について数多くの報告があるが、表示メモリー性が乏しい原因については解明されていない。そこで、回転リング・ディスク電極 (RRDE) 法を用い、還元によってマゼンタ色を示す TP 誘導体であるテレフタル酸ジメチル (DMT) が失活する速度定数を算出した。RRDE 法はリング・ディスク電極を回転させることで電解液に対流を起こし、電気化学活性種の物質移動速度を制御できる電気化学測定方法である。本研究では RRDE 法の電流値解析から、酸化還元種の失活速度算出手法を確立した。RRDE 法によって得られた電流値解析から、DMT 還元体の失活反応を一次反応・擬一次反応とし、DMT の失活の速度定数は 0.041 s^{-1} と求めた。この失活の速度定数を用いてメモリー性のシミュレーションを行ったところ、3 電極系における DMT のメモリー性測定結果はよく一致した。以上の結果から、溶液系セルのメモリー性が乏しい原因は DMT 還元体の安定性が低いためと明らかになった。また、DMT のラジカルカチオンがニュートラルに戻る反応は一次反応または擬一次反応であることが示された。

3. フタル酸エステル誘導体修飾電極の EC 特性

TP 誘導体を TiO_2 膜に固定化した修飾電極は、発色した TP 誘導体の還元体から TiO_2 へと電子移動するため、表示メモリー性に乏しかった。そこで、TP 誘導体の TiO_2 膜を用いない固定化手法に着手し、TP 誘導体の還元体の電子移動を抑制する修飾電極を創生した。具体的には、シロキサン膜を用いて TP 誘導体の固定化を行った。酸化インジウムスズ (ITO) 電極上にシランカップリング剤の希釈液を塗布し、加熱することでシロキサン膜を作製した。シロキサン膜はシランカップリング剤の希釈濃度を変えることにより、膜厚 60 nm~3.3 μm までコントロール可能であった。このシロキサン膜に TP 誘導体を導入することで TP 誘導体修飾シロキサン膜を作製した。

これら TP 誘導体修飾シロキサン膜を 3 電極法による分光電気化学測定によって評価した。結果として、膜厚 60 nm~3.3 μm の全てのシロキサン膜で、TP 誘導体の酸化還元反応が確認でき、その発色開始電位が -1.5 V (vs. Ag/AgCl) であることを明らかにした。シロキサン骨格は電子の伝導経路とは成り得ないため、シロキサン膜中の電子伝導は TP 誘導体間の電子ホッピングと考えられる。TP 誘導体の TiO_2 膜固定系では、 TiO_2 の還元反応 (-0.7 V (vs. Ag/AgCl)) の後、TP 誘導体が還元反応 (-1.8 V (vs. Ag/AgCl)) を示すことが明らかになっており、TP 誘導体の還元反応に TiO_2 の還元反応を介さなかったために低電位化が生じた。

続いて、発消色応答性を評価するために発色電位 -1.8 V (vs. Ag/AgCl) の印加後、消色電位 0.0 V (vs. Ag/AgCl) を印加した際の 530 nm の吸光度変化を観察した。発色電位の印加から 8 秒後の吸光度は膜厚 3.0 μm と 2.3 μm の系で 1.15、1.0 μm と 0.3 μm 系で 0.71 となった。膜厚に差があるのに同様の吸光度変化を示したことから、TP 誘導体はシロキサン膜中に均一に存在しないことが示唆された。また、消色電位を印加した際、1.0~3.0 μm の修飾電極系の吸光度は同様の減衰挙動を示し、3.0 μm の修飾電極が完全に消色するまでには 60 秒を要した。また、完全な消色状態に戻っていないにもかかわらず、0.0 V (vs. Ag/AgCl) 印加から 10 秒後には酸化電流が流れなくなった。これは、ITO 電極近傍の還元体のみが電極反応でニュートラルに戻すことができたためと考えられる。一方、0.3 μm の修飾電極は 0 V 印加開始から 2 秒以内に消色した。このことから、数百 nm の厚さのシロキサン膜であれば高速な消色が可能であることが明らかとなった。

最後に、メモリー性の測定を行った。最大吸光度になるまで発色電位を印加した後(シロキサン膜：-1.8 V 60 秒、 TiO_2 膜：-2.0 V 30 秒)、回路をオープンにした際の 530 nm の吸光度を観察し、メモリー性を評価した。 TiO_2 膜系は回路オープン直後から吸光度が減少し、200 秒で消色状態に完全に戻った。この乏しいメモリー性は TP 誘導体の還元体から TiO_2 へ電子移動したためと考えられる。一方、シロキサンの厚膜 (3.3 μm) を用いた系は発色状態を 200 秒維持した。このことから、シロキサンの厚膜を用いることで、LUMO 準位の高い EC 分子でも高いメモリー性が得られる修飾電極が作製可能であることが示唆された。以上のように、シロキサン膜は EC デバイスに対し有用であることが示された。一方、シロキサンの厚膜系の発色状態の維持の要因は解明されておらず、今後の検討が必要である。

4. フタル酸エステル修飾シロキサン膜/NiO 膜系 2 極素子の EC 特性

第 3 章では、厚さ数 μm のシロキサン膜を用いて TP 誘導体を電極固定し、 TiO_2 膜を用いた系と比較して EC 特性が向上することを明らかにした。本章では、この新規に作製した修飾電極と、酸化反応を示す酸化ニッケル(NiO)膜を用いて 2 極素子を構築し、その EC 特性を評価した。

NiO 膜は定電流での電界析出によって ITO ナノ粒子修飾電極上に製膜した。この電極を焼成後、LiOH 水溶液中で繰り返し電位掃引を行うことで、有機溶媒中でも活性な NiO 膜を作製した。

2 極素子は作用極に厚さ 0.3、3.3 μm の TP 誘導体修飾シロキサン膜、対極に NiO 修飾 ITO 粒子膜を用い、2 枚の電極間に 300 μm のスペーサーを介してゲル電解質を挟み込むことで作製した (TP_{0.3}/NiO 素子、及び TP_{3.3}/NiO 素子)。また、比較として、作用極に ITO 電極、対極に NiO 修飾 ITO 粒子膜、電解質に DMT を溶解させたゲル電解質を挟み込んだ素子を作製した (DMT/NiO 素子)。

発色開始電圧は DMT/NiO 素子で -1.8 V、シロキサン膜系素子は -2.0 V となり、シロキサン膜の膜抵抗に起因する電圧上昇が確認された。また、厚いシロキサン膜を用いた素子では、TP 誘導体の吸着量が多いために大きな吸光度変化を可能とした。発色電圧 -2.8 V と消色電圧 0.0 V の電圧ステップによって発消色応答性について評価した。-2.8 V 5 秒後の 530 nm の吸光度変化は DMT/NiO 素子で 1.30、TP_{0.3}/NiO 素子で 0.60、TP_{3.3}/NiO 素子で 0.95 となった。DMT/NiO 素子の発色が早かった要因として発色電圧が低いこと、TP_{3.3}/NiO 素子が TP_{0.3}/NiO 素子より発色が早かった要因として TP 誘導体の吸着量が多いことが挙げられる。一方、消色応答性は EC 分子の固定化によって高速化し、DMT/NiO 素子が 30 秒の消色時間を要したのに対して、TP_{0.3}/NiO 素子は数秒、TP_{3.3}/NiO 素子は 10 秒程度と向上させることに成功した。

発色電圧印加後、回路をオープンにした際の吸光度変化を観察することでメモリー性について評価した。DMT/NiO 素子、TP_{0.3}/NiO 素子は回路オープン直後から吸光度が低下したのに対し、TP_{3.3}/NiO 素子は回路オープン後に一定時間の吸光度維持が確認された。発色によって上昇した吸光度が半分まで減衰する時間($A = 0.5$ の時間)は DMT/NiO 素子で 35 秒、TP_{0.3}/NiO 素子で 53 秒、TP_{3.3}/NiO 素子で 95 秒となり、シロキサン厚膜系を用いることで溶液系の 2.8 倍の表示メモリー性に向上した。また、TP_{3.3}/NiO 素子は 500 回の繰り返し発消色後も 0.2 以上の吸光度変化を示した。シロキサン膜を用いて EC 材料を電極固定することにより、溶液系素子より高いメモリー性を有する透明-発色型の EC 素子を構築可能であることが明らかになった。

5. ビスピリジンピロール誘導体修飾電極の EC 特性

TP 誘導体の TiO_2 膜固定系において、メモリー性が乏しい要因として、TP 誘導体の LUMO 準位が TiO_2 膜の伝導帯の準位より高く、還元体から TiO_2 へ電子移動することが考えられた。

そこで、本章では還元反応によってマゼンタ発色を示し、TP 誘導体より LUMO 準位の低いビスピリジンピロール (BPP) 誘導体を TiO₂ 膜に固定化した系について、その基礎特性を検討した。

まず、BPP 誘導体の LUMO 準位と TiO₂ 膜の伝導帯の準位を確認するため、電気化学測定を行った。LUMO 準位と伝導帯の準位はそれぞれ -3.66 、 -3.73 eV と算出され、非常に近いことが明らかになった。

BPP 誘導体修飾電極は BPP 誘導体のリン酸基によって TiO₂ 膜へ固定化した。BPP 誘導体修飾電極を作用極に用いた 3 電極法の分光電気化学測定により、-0.9 V (vs. Ag/Ag⁺) 以上で第 1 還元反応、-1.2 V (vs. Ag/Ag⁺) 以上で第 2 還元反応が生じることを明らかとした。また、この第 1 還元反応に伴って 550 nm をピークとするマゼンタ発色し、第 2 還元反応に伴って第 1 還元体の吸収帯のブロードニングが確認された。したがって、鮮やかなマゼンタ発色を得るには、第 1 還元状態を用いることが必要であると明らかになった。

発消色応答性を評価するため、発色電位 -1.2 V (vs. Ag/Ag⁺) と消色電位 0.0 V (vs. Ag/Ag⁺) の定電位ステップを行い、同時に 550 nm の吸光度変化を観察した。この吸光度変化の 90% に達した時間をそれぞれ発消色時間と定義し、発色時間は 1.1 秒、消色時間は 0.8 秒となった。この高速な BPP の酸化還元反応は、修飾電極中の電子移動が TiO₂ の伝導帯を通過して行われているためと考えられる。

6. ハイブリッドキャパシタ型 EC 素子の構築と発消色特性

ハイブリッドキャパシタは二次電池より高耐久性を示す蓄電デバイスであり、ハイブリッドキャパシタの構造に倣った EC 素子も高耐久性を示すと考えられる¹。また、対極で生じる反応である電気二重層の充放電反応は酸化還元体を生成しないため、作用極で生成した発色体との電子授受が生じない。また、電気二重層の充放電反応は電極面積の増大によって大きな電荷量が得られることが知られている。本章では、5 章で評価した BPP 誘導体修飾電極を作用極、対極にアンチモンドープ酸化スズ(ATO)ナノ粒子膜を用いてハイブリッドキャパシタ型 EC 素子を構築し、ビスピリジンピロール誘導体修飾電極のメモリー性を評価すると共に、高い繰り返し耐久性を示す EC デバイスの実現を目指した。本章では、作用極と対極の間に白色散乱層を挟み込み、色変化は反射率によって評価した。反射率は標準白色版を 100%として測定した。

使用した ATO ナノ粒子膜の比表面積を電気化学測定から求め、膜厚 250 nm の膜は平滑な ITO 電極の 50 倍程度、800 nm の膜は 130 倍程度であった。これらの ATO ナノ粒子膜を用いた EC 素子は、電圧掃引によって -1.0 V から BPP 誘導体の還元体生成に起因する発色が確認された。また、ATO 膜が厚い素子では濃い発色が得られた一方、対極に ITO 電極を用いた素子は電流値変化、反射率変化共に生じなかった。このことから、対極に電気二重層の充電反応を用いた EC 素子の実証に成功し、加えて反応電荷量の増大に伴う作用極の反応促進が示された。

発消色応答性は-2.5 V の発色電圧、+1.2 V の消色電圧を交互に印加することで評価した。250 nm の ATO 膜を用いた素子は、初期状態で 30% だった反射率が発色電圧印加から 2 秒後に 10% まで低下し、鮮やかなマゼンタ発色が認められた。膜厚 800 nm の ATO 膜では反射率が 10% まで低下するのに 0.5 秒であり、高速なスイッチングが実現された。

また、250 nm の ATO 膜系についてメモリー性を評価した。発色維持の半減期は 50 分であり、TP_{3.3}/NiO 素子の 100 秒と比較して長時間のメモリー性が得られた。これは、BPP 誘導体の還元体の安定性が高いため、BPP 誘導体の LUMO 準位と TiO₂ 膜の伝導帯準位がほぼ重なる位置にあるためと考えられる。さらに、発消色の繰り返し試験により、4000 回の発消色でも全く劣化が生じないことが明らかになった。以上のことから、EC 分子の LUMO 準位と担持粒子の伝導帯準位によってメモリー性が向上可能であること、対極に電気二重層の充放電反応を用いることで高い繰り返し耐久性を示す素子構築が可能であることを実証した。

7. 総括

カラー電子ペーパーの実現のため、電気化学反応によって発消色を示す EC 分子の電極固定化方法とその素子特性に関する研究を行った。

RRDE を用いた酸化還元種の安定性評価方法を確立し、TP 誘導体の溶液系素子のメモリー性と還元体の安定性に相関があることを見出した。担持粒子を用いない TP 誘導体の新規電極固定化方法としてシロキサン膜への固定化を検討し、表示メモリー性の向上を達成した。その結果、安定性の乏しい TP 誘導体でも、厚さ数マイクロメートルのシロキサン膜に固定することで還元体が安定化することを明らかにした。

一方で、TP 誘導体より LUMO の低い有機 EC 分子を担持粒子に固定化し、対極反応として電気二重層の充電反応を利用するハイブリッドキャパシタ型 EC 素子を構築、高い繰り返し耐久性、高い表示メモリー性を示すことを見出した。

以上をまとめ、有機 EC 分子修飾電極は修飾電極構造、素子構造によって発消色特性が向上し、カラー電子ペーパーへの展開に有用であることを明らかにした。