

エレクトロクロミック分子の発色特性を革新する チタニア／有機メソ構造体の創製

長岡技術科学大学 大学院工学研究科物質材料工学専攻 多賀谷基博

Preparation of Titania/Organic Mesostructures for Improving the Coloring Properties of
Electrochromic molecules

Motohiro Tagaya

Department of Materials Science and Technology, Nagaoka University of Technology

エレクトロクロミック分子の発色特性を革新するチタニア／有機メソ構造体の創製について評価・考察した。まず、チタニアメソ構造体の創製において、チタニア／オクタデシルアミン (ODA) 複合ナノ粒子膜からの界面活性剤の除去プロセスに関して、バーク処理法 (250 °C)、溶媒抽出法、及び、それらの組み合わせ法を施して評価・考察した。これらのアプローチによって ODA を除去した粒子膜は、BET 比表面積が 145~345 m²/g の高比表面積を示しており、ナノ多孔質構造膜であることが判明した。また、ODA 除去プロセスが膜の表面構造と結晶性へ寄与することがわかった。次いで、2 種類の ODA 界面活性剤除去プロセスによって創製された膜に吸着したメチレンブルー分子の状態を評価し、発色特性を考察した。その結果、溶媒抽出法によって創製されたチタニア膜に吸着したメチレンブルー分子はモノマーとダイマーの両方が存在しており、バーク処理の場合ではモノマーが主であることが分かった。つまり、チタニア膜への吸着状態は、界面活性剤除去プロセスによってナノ多孔質表面に形成する官能基に依存する可能性を見出した。さらに、チタニア膜に吸着したメチレンブルー分子の発色効率はメチレンブルー分子単体の溶液に比べて発色効率が高く、バーク処理のチタニア膜に吸着したメチレンブルーの発色効率は、溶媒抽出法の場合に比べて高いことが分かった。以上により、チタニア／有機メソ構造体の創製プロセスによって、エレクトロクロミック分子の発色特性を制御できる可能性を初めて見出した。

Preparation of titania/organic mesostructured films for improving the coloring properties of electrochromic molecules was investigated. For preparing the mesostructured titania film, the surfactant removal process from titania/octadecylamine (ODA) hybrid films through a bake treatment at 250°C, solvent-extraction or their combination was investigated. The films after removing ODA via such approaches showed the high specific surface area ranging from 145 to 345 m²/g, indicating the nanoporous structures of the films. The ODA removal processes clearly influenced the film surface structures as well as the crystallization degrees. Then, the methylene blue (MB) molecular adsorption states on the film prepared by two surfactant removal processes were investigated to demonstrate the coloring ability of the titania/organic mesostructured films. The MB molecular states adsorbed on the films prepared by solvent extraction method (WT) were attributed to both the monomer and

dimer states, whereas those on the films prepared by the baking (BT) were dominantly attributed to the monomer state, indicating that the adsorbed states would be affected by the surface functional groups on the nanoporous structures. The coloring efficiency from the MB molecules adsorbed on the BT films were higher than that on the WT films, and those of the films were higher as compared with that the MB alone at the solution state. Therefore, the states of the adsorbed coloring molecules on the nanoporous titani films were successfully controlled by the surface condition.

1. はじめに

現在のディスプレイにおける表示技術は、発光型(液晶方式, 有機EL方式)が主流である。これは、表示部における有機分子の特徴的振る舞いを利用した「発光」技術である。し

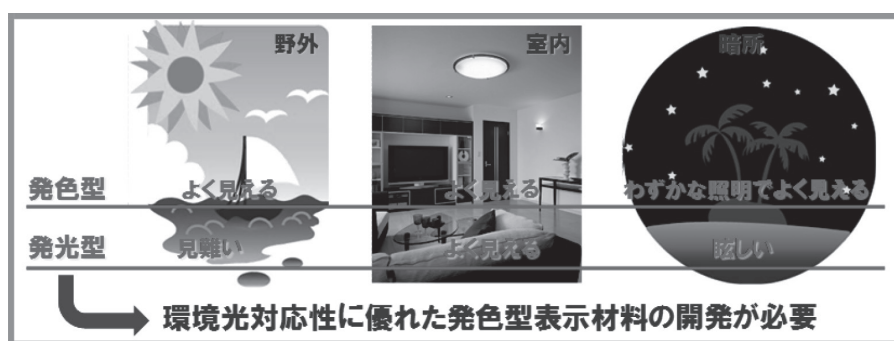


図1. 発色型と発光型の表示技術における環境光対応性の比較イメージ図。

かし、発光型の表示技術は、屋外で見難く、暗所で眩しい問題があった。そこで、発光型表示の代替として、発色型表示が強く望まれており、環境光対応性に優れた印刷物のような反射率を呈する技術開発が急務な状況にある(図1)。この技術課題として、“印刷物と同等の高い反射率”と“動画表示可能な応答速度”の創製が挙げられる。

本研究では、無機多孔質電極を創製し、無機/有機接合界面構造の創製に基づいたエレクトロクロミック方式の新規表示方式を創出し、課題を解決する。具体的に、発色性ビオロゲン分子と接合する無機メソ多孔質チタニア電極の創製によって、高い発色強度を見出す。そして、発・消色の応答速度が速い無機/有機接合界面層を創製する。ここで、材料創製における目標値を以下のように設定した。具体的に、表示電極層を支持する樹脂基板「支持基板」の目標値として、電極駆動を実現するためのシート抵抗値が $10 \Omega/\square$ 以下であり、素子構造における透過率は、基板のみの可視光透過率が 90 % 以上とし、基板と電極層を合わせた場合の可視光透過率を 75 % 以上とした。

2. 得られた成果

2-1. (成果1)チタニアメソ構造体の創製

チタニアを主成分とする粒子は、組成に応じて光学分野からバイオ・医療分野に至るまで応用展開がなされている。特に、組成・粒径が制御された単分散粒子の創製によって新規なバイオ特性評価技術への実用化が加速する。本研究では、マイクロリアクタ技術によって核形成・粒成長を明確に分離する合成技術を用いて、チタニアの単分散サブミクロン粒子の合成、膜化、及び、多孔化に伴う物性を評価した。

膜の合成には、溶液 A (オルトチタン酸テトライソプロピル (TTIP), 2-プロパノール (IPA)), 溶液 B (IPA, H_2O), 溶液 C (オクタデシルアミン (ODA), IPA, H_2O) を用いた。

溶液 A と溶液 B を流速 30 mL/min でマイクロリアクタ内へ流入して反応させ、溶液 C へ滴下して粒成長させながらスピコートをしてチタニア膜を創製した。反応後の固相を乾燥した試料 (Oda/AT)、溶媒抽出により ODA を除去して乾燥した試料 (Solv-Oda/AT)、及び、各々を 250 °C で焼成した試料 (250-Oda/AT, 250-Solv-Oda/AT) の計 4 試料について、蛍光 X 線 (XRF)、粉末 X 線回折 (XRD)、及び、窒素吸脱着等温線により評価した。

XRF より、合成した試料の O/Ti 比は 2.2-3.0 で酸素が多い状態であった。XRD 結果 (図 2-1-1) から、250-Oda/AT は非晶質であったが、250-Solv-Oda/AT はアナターゼ型への相転移が確認された。これは、溶媒抽出によって ODA が除去されて結晶化が容易に進行したためと考えられる。

窒素吸脱着等温線 (図 2-1-2) から、焼成または溶媒抽出による比表面積の増加が示された。しかし、溶媒抽出後の焼成によって比表面積は減少した。これは溶媒抽出によって形成した細孔構造が焼成によって緻密化 (結晶化) したためと考えられる。

3 つの処理 (250 °C 焼成, 溶媒抽出法, 溶媒抽出法 + 250 °C 焼成) に伴う膜の結晶構造の TEM 観察結果 (図 2-1-3) から、溶媒抽出プロセスを経ると結晶相が形成することを見出した。さらに、本電極は可視光領域の光の散乱・回折を抑制していた。以上により、電極機能評価において、BET 比表面積が最も高い 250-Solv-Oda/AT の膜を用いて 2-2 の実験を実施した。

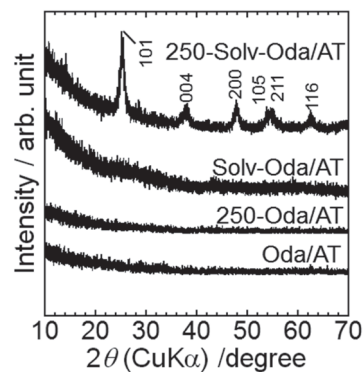


Fig. 2-1-1. XRD patterns of the films. The pattern of 250-Solv-Oda/AT can be attributed to anatase phase (ICDD 01-089-4203).

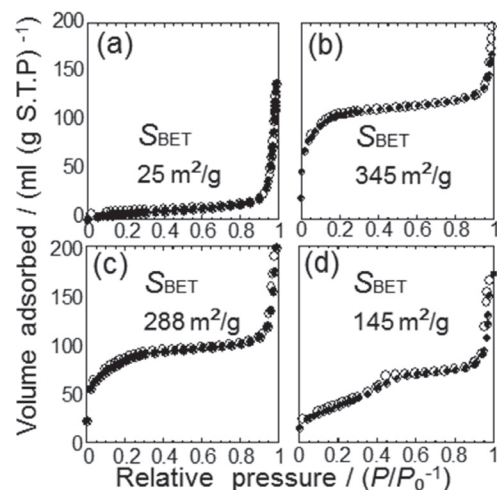


Fig. 2-1-2. N₂ (●) adsorption and (○) desorption isotherms of (a) Oda/AT, (b) 250-Oda/AT, (c) Solv-Oda/AT and (d) 250-Solv-Oda/AT films.

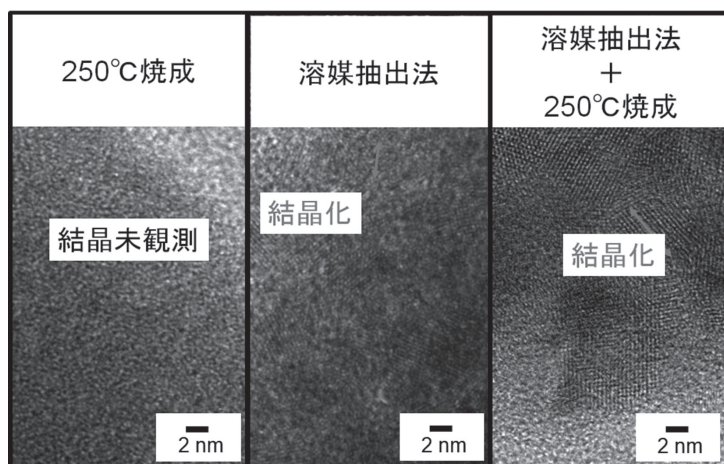


Fig. 2-1-3. 3 つの処理 (250 °C 焼成, 溶媒抽出法, 溶媒抽出法 + 250 °C 焼成) に伴う結晶構造の TEM 観察結果。

2-2. (成果2)電極機能の評価

BET比表面積が最も高い250-Solv-Oda/ATの膜を用いて表示電極機能を評価した。具体的には、発色型素子の構成部材である2種類の電極(表示電極と対向電極)のうち、表示電極の透明化・多孔質化について解決を図り、n型半導体であるチタニアのナノ粒子合成技術および超分子鑄型法により形成される透明メソポーラス材料の創製技術によって、表示電極層の透過率を75%以上に達成した(図2-2-1)。これは従来技術に比して格段に優れていることがわかる。その科学的根拠を示すと、FE-SEM像(図2-2-2)から、数十nmのメソ細孔が支持基板に対して、垂直に規則的に配向しているため、可視光領域の光散乱・反射を軽減したと考えられた。以上により、n型半導体のチタニアナノ粒子膜によって、高透明な表示電極の作製プロセスを実現した。

発色型素子の構成部材である2種類の電極(表示電極と対向電極)のうち、対向電極についての検討も行った。具体的には、FTO(フッ素ドープ酸化錫)基板上へITOナノ粒子をスピコートし、4-Phosphonooxy-TEMPO hydrate(TEMPO)を表面修飾した(図2-2-3)。その結果、従来法に比べて、透明で電気容量の高い電極の作製に成功した。

発色型素子の構成部材である2種類の電極(表示電極と対向電極)のうち、対向電極の電極層の透過率についても75%以上を達成した(図2-2-4(左))。これは、FE-SEM像(図2-2-4(右))から、数十nmのメソ構造が規則的に存在しており、 $325\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を達成した。以上により、高透明で高い比表面積を有する対向電極の創製を実現した。

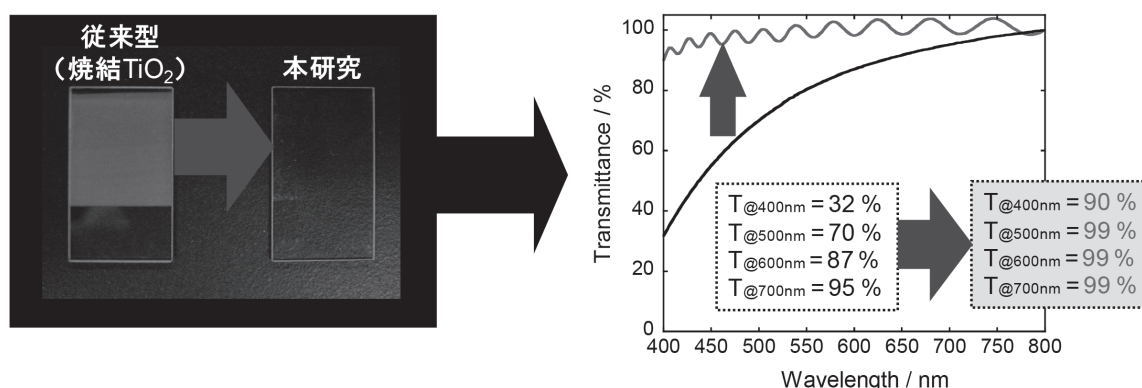


Fig. 2-2-1. 従来型の焼結 TiO_2 ナノ粒子膜と本研究の n 型半導体のナノ粒子膜の写真(左図)。従来型の焼結 TiO_2 ナノ粒子膜の透過スペクトル(黒色線)と本研究の n 型半導体のナノ粒子膜の透過スペクトル(赤色線)(右図)。

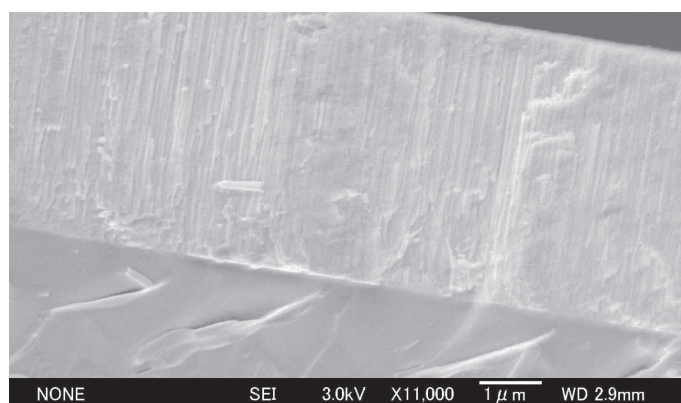


Fig. 2-2-2. 本研究の n 型半導体のチタニアナノ粒子膜の断面 FE-SEM 像。

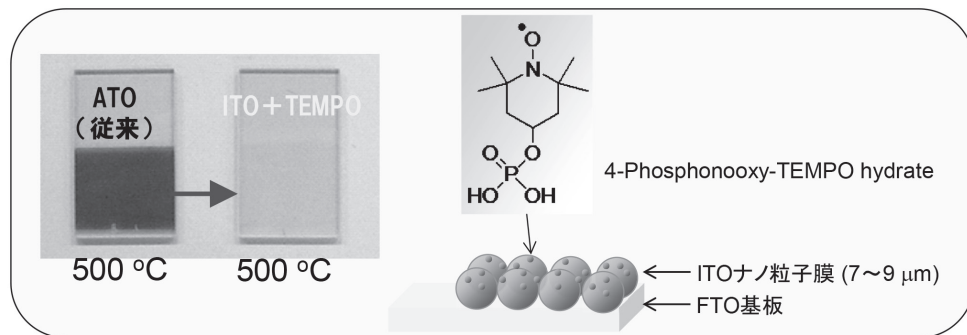


Fig. 2-2-3. 従来型の焼結 ATO ナノ粒子膜と本研究の TEMPO 修飾 ITO ナノ粒子膜の写真 (左図). TEMPO 修飾 ITO ナノ粒子膜の模式図 (右図).

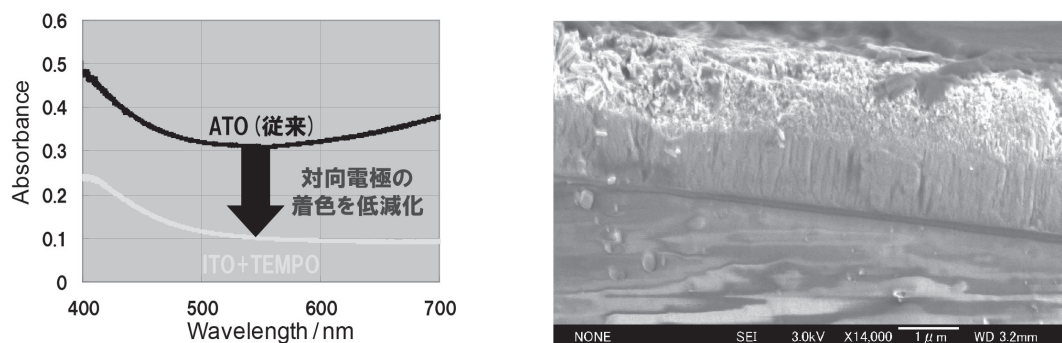


Fig. 2-2-4. 従来型の焼結 ATO ナノ粒子膜の透過スペクトル (黒色の線) と本研究の TEMPO 修飾 ITO ナノ粒子膜の透過スペクトル (黄色の線) (左図). 本研究の TEMPO 修飾 ITO ナノ粒子膜の断面 FE-SEM 像 (右図).

本研究で作製した電極によって, エレクトロクロミック素子を作製した. 本研究での試作に用いた分子として, メチレンブルー分子とビオロゲン分子を用いた. このうち, 以下ではビオロゲン分子の結果について報告する. 今回用いたビオロゲン分子は新規に合成した分子であり, 青色発色性の分子である. ビオロゲン分子を修飾した n 型半導体のナノ粒子膜を表示電極とした

場合の電圧印加に伴ったサイクリックボルタンメトリー (CV) 曲線 (図 2-2-5 左図) と発色変化 (図 2-2-5 右図) を示す. 青色の発色変化について, 視認性が十分高く, 繰り返し回数 100 回以上を実現した. 以上より, n 型半導体であるチタニアの結晶性およびビオロゲン分子との界面接合状態を制御して, 発・消色の応答速度を向上させた.

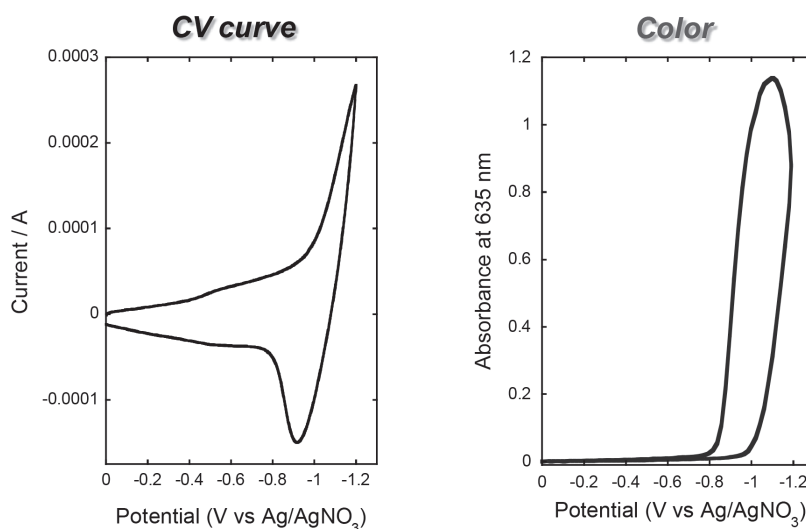


Fig. 2-2-5. ビオロゲン分子を修飾した n 型半導体のナノ粒子膜を対向電極とした場合の電圧印加に伴ったサイクリックボルタンメトリー (CV) 曲線 (左図) と発色変化 (右図).

3. おわりに

本研究では、無機多孔質電極を創製し、無機/有機接合界面構造の創製に基づいたエレクトロクロミック方式の新規表示方式を創出した。具体的に、発色性ビオロゲン分子と接合する無機メソ多孔質チタニア電極の創製によって、素子構造における可視光透過率は、基板と電極層を合わせた場合において75%以上とした。さらに、高い発色強度も見出し、発・消色の応答速度が速い無機/有機接合界面層を創製した。

現在、急速な勢いで電子書籍コンテンツの市場は拡大しているが、屋外で見難く、暗所で眩しい問題があるにも関わらずタブレット端末が圧倒的に使用されている。電子書籍専用端末である発色型表示技術を使ったモノクロ電子ペーパーは、目に優しく1ヶ月以上も充電不要であるにもかかわらず普及が進んでない。今後「フルカラー機能」を備えた電子ペーパーができればシェアは急増すると考えられる。加えて「屋外・暗所における明確な視認性」「動画表示可能な応答速度」を備えた環境光対応性に優れた印刷物のような反射率を呈する発色型表示技術が創出されれば、ウェアラブル表示デバイスとしても最適となり、発光型(LCD・有機EL方式)ディスプレイも含め、全ての表示デバイスを代替できる。

一方、筆者等は、シリカ、チタニア、アパタイトを母体材料とする異種材料ナノハイブリッドの創製を起点とし、各種ハイブリッド機能について研究しており、特に細胞を可視化する研究へ注力している。このようなナノバイオ分野では、種々の機能性ナノ材料の応用展開が試みられており、本稿におけるナノハイブリッド技術がさらに進展すれば、日本国に必要なバイオ・医療分野も発展すると考えられる。生体組織へ積極的に働きかける機構は有機物が介在するものと理解されており、ハイブリッドと生体組織の接合界面を解明によって材料開発を飛躍させたい。

4. 謝辞

本研究は、平成29年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝を申し上げます。