構造色を変化させるエレクトロクロミックゲル

ある種の熱帯魚は、興奮すると体色を青、緑、赤と変化させる。これは、神経系の電気信号に誘起された構造色の変化である。すなわち、構造色を変化させるエレクトロクロミズムが生物では起こっている。本稿では構造色ゲルを用いることにより、エレクトロクロミックゲルが実現できることを示す。

上 野 和 英
渡 邊 正 義

1. 構造色を自在に変化させる

特定の可視光吸収によるのではなく、その物理的構造に基づく光の回折によって物質が発色する場合があります、これを一般の色素色に対して「構造型発色（構造色）」と呼ぶ。このような発色現象は自然界では真珠やオパールなどの宝石、モルフォ蝶やタマシなどの昆虫の羽、孔雀の羽などに見られる。このような構造色は色素色と違い、キラキラ輝いて見えるといった特長もある。近年、ナノサイエンスへの期待と技術の発展に伴い、数百ナノメートルスケールの周期構造を人工的に構築し、光を制御しようとする研究が活発にされるようになってきた^{1), 2)}。とくに外的刺激による構造変化に基づく光のマニピュレーションが可能となれば、新たな光学素子への応用が期待できる。

構造色を外的刺激によって制御することを考えた場合、化学的、物質的な刺激に应答すれば化学センサーとしての機能が期待される。また、光、電場、磁場、温度といった物理刺激に应答すれば、センサーとしての応用のみならず新しいデバイス原理を提案することも可能となる。とくに物理的刺激の中でもシグナルコントロールが容易である電場によって構造色を自在に変化させることへの関心は高い。

本稿では刺激としておもに電気的な刺激を取り上げ、構造色の電気的制御の方法論について紹介する。

2. 構造色ゲル³⁾

刺激応答性高分子からなる高分子ゲルは、その構造によってさまざまな外部刺激に应答し、自身の体積を変化させる。また高分子ゲルを、鋳型を用いて成型すると、その鋳型を反映した形となる。巨視的にはゼリー型を用いてゼラチンを成型することを考えればわかりやすい。また、分子を鋳型にゲルを成型すれば分子の形状を反映した空孔が形成されると期待され、「分子インプリント法」として研究が進められてきた。すなわち、ゲルはその鋳型の大きさに応じた架橋密度とすれば、その鋳型を反映した形になる。さらにゲルの体積変化前後の形状は相似的に変化し、その形状を記憶することが可能である⁴⁾。すなわち、高分子ゲルは「刺激応答性の体積変化」と「相対的な形状記憶」という2つの大きな特徴を有していると言える。当然、ゼリー型という cm レベルの鋳型、分子という Å~nm レベルの鋳型の間の大きさの鋳型を用いても、このゲルの特長は保持されると期待される。

数百 nm オーダーの単分散微粒子の自己集積によって形成される最密充填型のコロイド結晶はその三次元的な周期構造によって特定範囲の可視光を回折し、美しい構造色を示す代表的フォトニック結晶であることが知られている¹⁾。構造色ゲルはこの高分子ゲルの2つの特長をナノ領域において有効利用することで実現される。具体的には、コロイド結晶を鋳型としてそのナノ空間で高分子ゲルを重

UENO, Kazuhide (左)

横浜国立大学大学院工学府 (240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5)・機能発現工学専攻先端物質化学コース・博士課程後期在学中、専門は高分子ゲル、コロイド

WATANABE, Masayoshi (右)

横浜国立大学大学院工学研究院 (同上)・教授、工学博士。1982年 早稲田大学大学院理工学研究科博士課程中退。専門は有機・高分子材料化学、電気化学。

Electrochromic Gels That Change Their Structural Colors

図1 構造色ゲルの作製方法

図2 コロイド結晶と構造色ゲルの光学顕微鏡写真
a) 単結晶コロイド結晶, b) 単結晶コロイド結晶を鋳型に用いて得られた構造色ゲル, c) 多結晶コロイド結晶, d) 多結晶コロイド結晶を鋳型に用いて得られた構造色ゲル。

合し、その後鋳型であるコロイド結晶を適当な方法で除去することで得られる(図1)。実際に、単結晶性のコロイド結晶を鋳型に用いると単一色の構造色ゲルが、多結晶性のコロイド結晶を用いるとオパール色の構造色ゲルが得られ、高分子ゲルは数百 nm オーダーの鋳型の構造を記憶していることがうかがえる(図2)。ここで、鋳型であるコロイド結晶および構造色ゲルから観測される回折光はブラッグの法則、スネルの法則から以下のように表される。

コロイド結晶

$$\lambda_{\max} = 2 \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \frac{D}{m} [n_{\text{ave}}^2 - \sin^2 \alpha]^{1/2} \quad (1)$$

$$(n_{\text{ave}}^2 = n_{\text{particle}}^2 \phi_{\text{particle}} + n_{\text{void}}^2 \phi_{\text{void}})$$

構造色ゲル

$$\lambda_{\max} = 2 \left(\frac{2}{3} \right)^{1/2} \left(\frac{d}{d_0} \right) \frac{D}{m} [n_{\text{ave}}^2 - \sin^2 \alpha]^{1/2} \quad (2)$$

$$(n_{\text{ave}}^2 = n_{\text{gel}}^2 \phi_{\text{gel}} + n_{\text{solvent}}^2 \phi_{\text{solvent}})$$

ここで、 $\lambda_{\max}$: 回折波長、 D : コロイド微粒子の粒径、 m : 正の整数、 n : 屈折率、 ϕ : 体積分率、 α : 視射角である。

図3 構造色ゲルの回折光変化メカニズム

つまり構造色ゲルの場合、高分子ゲルの相対的形状を保持した体積変化によって式(2)中の膨潤度(d/d_0)が大きく変化し、色調($\lambda_{\max}$)が変化することとなる(図3)。

これまで筆者らは構造色ゲルにさまざまな刺激に対する応答性を付与し、化学情報を光学情報へと変換する試みを行ってきた。これらは化学センサーとして可能性を示すものであった^{5), 6)}。

3. エレクトロクロミズムとは

電気的な刺激によって物質の色が可逆的に変化する現象をエレクトロクロミズムといい、そのような性質をもつ材料をエレクトロクロミック材料と呼ぶ。これまでに報告されているエレクトロクロミック材料は、そのほとんどが電気化学的な酸化還元反応によってその物質の電子状態を変化させる結果、光の吸収波長を変化させることで色調変化、光透過率変化を引き起こしている。代表例としては酸化タングステン(WO_3)や導電性高分子などがあげられる。エレクトロクロミック材料は応答速度が遅い、単一材料では2色間の変化しか示さないなどの問題を抱えているが、低電圧駆動、メモリー性を有するなどの特徴から、スマートウインドウ、電子ペーパー、車の防眩ミラーなどへの応用化が検討されている⁷⁾。

従来の色素色の変化に基づいたエレクトロクロミック材料以外に、可視光のブラッグ回折に起因する回折光を電気刺激によって制御した研究も最近報告され始めた。吉野ら⁸⁾は最密充填型のコロイド結晶の間隙に液晶を含浸させた。電場を印加することでコロイド結晶空隙中の液晶配向すなわち、光の回折方向への屈折率を変化させることで、システム全体の屈折率(式(1)中の n_{ave})を変化させ回折光を制御している。さらに吉野ら⁹⁾はコロイド結晶の空隙に可溶性の導電性高分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)を充填し、電気化学的にアニオンのドーピング・脱ドーピングを行うことで、電位制御による回折光のシフトを確認した。柳田ら¹⁰⁾はコロイド結晶を鋳型に用いてエレクトロクロミック材料である WO_3 のネガ構造体を作製した。電圧印加によって Li^+ がドーピングされた状態では回折光波長が未ドーピングのときに比べブルーシフトした。これは WO_3 の屈折率が Li^+ がドーピングされた状態よりも未ドーピング状態の

ほうが大きいことに起因している。さらにこの系では回折波長変化だけでなく、全体的な透過率変化も確認されている。このような可視光吸収によるエレクトロクロミズムと構造色の組合せはたいへん興味深い。

これらの報告例は総じておもに電気刺激によって系の屈折率を変化させることで回折光を制御しており、数十 nm 程度の回折光変化を得ている。

4. 熱帯魚に学ぶ¹¹⁾

エレクトロクロミズムと考えることのできる現象は生物界にも見られ、ある種の熱帯魚は神経系の電気信号を起点として自身の体色を瞬時に変化させることが知られている。また、この熱帯魚の体色変化は、色素色による変化とは異なり、構造色の変化であることが明らかとなっている。

この熱帯魚は数百ナノメートルの厚さをもつグアニンでできた反射小板が多数並んだ構造を細胞（虹色細胞）中に有しており、神経伝達物質の働きによってその反射小板の間隔を変化させる。つまり、反射小板の格子面間隔を変化させ、回折光を制御することで構造色変化による体色の変化を実現している。また、この体色変化は RGB (Red, Green, Blue) 全色で観測され、その応答速度も比較的速いことも着目すべき点である（図 4）。

電気刺激に対する回折光変化をより大きくするためには上で述べた熱帯魚の体色変化のように、格子面間隔の大きな変化が必要である。高分子のようなソフトな素材を用い

図 4 熱帯魚 (paradise whiptail) の a) 迅速な体色変化と b) 対応した反射スペクトル変化. c) は虹色細胞の模式図。

ることにより、格子面間隔の大きな変化が可能となる。

5. エレクトロクロミック構造色ゲル

最近、Foulger ら¹²⁾は非最密コロイド結晶を高分子ゲルで固定したフィルムを作製した。変形可能な柔らかい電極で挟み込んだこのフィルムに対して電圧を印加し、フィルムの厚さを変化させることでコロイド結晶の格子面間隔を変化させ、回折光を電圧によって制御している。この厚さ変化のメカニズムは、コロイド結晶固定化フィルムが誘電性エラストマーとして働き、高い電圧印可によるマクスウェル応力によって格子面間隔が変化するというものである。高電圧が必要であるが、応答速度も比較的速く、印加電圧の大きさによって回折光を制御可能である。

筆者ら¹³⁾はこれまで検討してきた構造色ゲルの光学特性を電氣的な刺激を用いて制御することを試みた。図 5 に用いた高分子ゲルの構造を示す。ここで、図 6 のようなセル中で水の電解を起こすと、アノード、カソードでは以下の反応が起こる。

図 5 a) ポリ (NIPAm-co-MAAc, 90/10) ゲル, b) 炭素アノード電極上における構造色ゲルの 1.80 V 電圧印加による色調変化。

図6 実験に用いたセルの模式図

図7 12 V 電圧印加時の反射スペクトル変化

構造色ゲルの色調変化の様子を図5に示す。電圧を印加しない状態では、構造色ゲル網目上のカルボキシル基はイオン化しており、その対イオンによる大きな浸透圧と固定イオン基どうしのクーロン斥力によって測定温度領域(16～31℃)においては温度応答性を示さない。また、構造色ゲルは大きく膨潤しており、その回折光は近赤外領域に存在するために無色透明として観測される。一方、炭素電極をアノードとし、1.80 Vの電圧を印加すると構造色ゲルはそれぞれの温度でさまざまな色調を示した。これは、電解によるプロトンの生成によって、炭素電極近傍のpHがカルボキシル基の pK_a 以下となる結果、ゲルが収縮することに起因している。固定イオン基がプロトン化されると感温性側鎖の影響でその温度に応じた構造色を示すようになる。また、印加電圧を取り除く、もしくは炭素電極の極性を反転させる(カソードとする)ことで構造色は元の無色透明となった。つまり、本構造色ゲルは印加電圧とセル中の溶液温度という2つの物理的刺激をコントロールすることでその構造色を可逆的にかつ精密にコントロールすることが可能であった。また、その変化は近赤外領域から紫外領

域までという非常に広い範囲で変化可能であった。しかし、その応答速度はきわめて遅いものであった。これは高分子ゲル網目の拡散が遅いことに起因していると考えられる。

最近、筆者ら¹⁴⁾は、有機溶媒中でも解離可能な電解質モノマーを用いて構造色ゲルを合成している。支持塩を含まない有機溶媒中で構造色ゲルの膜厚方向に対して直接電場を与えることで上記の構造色ゲルよりも早い応答を得ることが可能となった(図7)。これは電場により固定イオン基が泳動力を受け、それらがゲル網目に対して協同的に働く結果、構造色ゲルの膜厚方向の変形が起こり、格子面間隔が変化しているためであると考えられている。

熱帯魚の体色変化を模倣した構造色ゲルは電気刺激に対して単一材料でマルチカラー化が可能であることを示した。構造色を変化させるエレクトロクロミズムを実現させるためには、フォトニック結晶の屈折率または格子定数を変化させる必要がある。本稿で紹介したように、現状ではそれぞれ一長一短があることがわかる。この研究分野はまだまだ報告例が少なく今後の発展が期待される。

文 献

- 1) V. L. Colvin, P. Jiang, J. F. Bertone, K. S. Hwang: *Chem. Mater.*, **11**, 2132 (1999)
- 2) S. A. Asher, J. Holtz, L. Liu, Z. Wu: *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4997 (1994)
- 3) Y. Takeoka, M. Watanabe: *Adv. Mater.*, **15**, 199 (2003)
- 4) G. Vlatakis, L. I. Andersson, R. Müller, K. Mosbach: *Nature*, **361**, 645 (1993)
- 5) D. Nakayama, Y. Takeoka, M. Watanabe, K. Kataoka: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4197 (2003)
- 6) H. Saito, Y. Takeoka, M. Watanabe: *Chem. Commun.*, 2126 (2003)
- 7) D. Cummins, G. Boschloo, M. Ryan, D. Corr, S. N. Rao, D. Fitzmaurice: *J. Phys. Chem. B*, **104**, 11449 (2000)
- 8) Y. Shimoda, M. Ozaki, K. Yoshino: *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 3628 (2001)
- 9) K. Yoshino, S. Satoh, Y. Shimoda, Y. Kawagishi, K. Nakayama, M. Ozaki: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L961 (1999)
- 10) T. Sumida, Y. Wada, T. Kitamura, S. Yanagida: *Chem. Lett.*, 180 (2002)
- 11) L. M. Mathger, M. F. Land, U. E. Siebeck, N. J. Marshall: *J. Exp. Bio.*, **206**, 3607 (2003)
- 12) J. Xia, Y. Ying, S. H. Foulger: *Adv. Mater.*, **17**, 2463 (2005)
- 13) K. Ueno, K. Matsubara, Y. Takeoka, M. Watanabe: *Polym. Prepr., Jpn.*, **53**, 3967 (2004)
- 14) J. Sakamoto, K. Ueno, M. Watanabe: *Polym. Prepr., Jpn.*, **55**, 1715 (2006)