導電性高分子ナノ薄膜を用いたエレクトロクロミック素子

青 木 純*

*名古屋工業大学 大学院工学研究科(〒466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町)

Electrochromic Devices Using Conducting Polymer Nano-films

Atsushi AOKI*

*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology(Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi, Aichi 466-8555)

Keywords : Electrochromic Device, Conducting Polymer, Langmuir-Blodgett Film, Polyaniline, Poly(3-hexylthiophene)

1. はじめに

導電性高分子は共役系高分子に電子や正孔をドーピングすることで絶縁体から電導体まで変化する有機半導体である。そのため、導電性高分子は、高い電導度、電荷蓄積や呈色変化を示し、コンデンサ、二次電池やエレクトロクロミック表示素子などさまざまな分野へ応用されている^{1)~3)}。さらに最近では、未ドーピング状態の導電性高分子である共役系高分子が優れた光・電子機能を有することから有機トランジスタ⁴⁾や有機電界発光(EL)素子⁵⁾へ向けた研究開発へと広がりを見せている。ドーピング方法にはヨウ素などの電子受容体やナトリウムなどの電子供与体を作用させる化学的ドーピング、電極での酸化還元反応を利用する電気化学的ドーピングや高電界を印加してエネルギー障壁を越えて電荷を注入する電界注入法などの方法があり、目的毎に異なるドーピング方法が用いられている。その中の電気化学的ドーピング法は電極電位や電気量によりドーピング率を電氣的に制御できるため導電性高分子を使った電子デバイスを作製する上で都合が良い。

一方、導電性高分子を使ったエレクトロクロミック(EC)素子は酸化還元反応にともなう呈色を利用したものであり、酸化状態と還元状態では最高被占有分子軌道(HOMO)の電子状態が異なるため、吸収波長が変化することを利用している⁶⁾。現在、フルカラー電子ペーパーのための一つの方式として研究されている^{7)~9)}。電子ペーパーのための材料に求められる特性は電氣的ON/OFFによる呈色変化、可逆性や電源をOFFにしても表示が消えないメモリー効果である。導電性高分子はこれらの条件を満たすことができる材料のひとつである。

本稿では導電性高分子であるポリアニリンやポリチオフェンを用いて低い駆動電圧で動作するEC素子について紹介する。EC素子の構造は一般的に表示極、電解質溶液および対向極がサンドイッチされた構造となっており、その動作原理は表示極と対向極に電圧を印加することで表示極では電気化

学ドーピングが起こり、導電性高分子膜の呈色変化が起こる。一方、対向極では表示極の電気化学反応と逆の反応を起こす必要がある。これまでのEC素子においては対向極の表面積を表示極に比べ大きくしたり、逆反応を起こす材料を対向極に修飾することでEC素子を駆動している。著者らはポリアニリンが部分酸化されたエメラルディン塩(ES)状態を表示極および対向極の両極に用いることで表示極での酸化/還元反応と対向極での逆反応を補償した。これにより極めて低い駆動電圧においてEC反応が可能であることを示す。さらにフルカラー化を目指すためには導電性高分子EC素子の多色化を検討する必要がある。そこで、異なる導電性高分子であるポリアニリンとポリチオフェンを組み合わせたEC素子を作製し、多色化について検討した。

2. 導電性高分子ナノ薄膜の作製

導電性高分子の成膜法には主にモノマーを用いる場合とポリマーを用いる場合の二通りある。モノマーの場合は不溶性の導電性高分子を調製する電解重合であり、電極表面のみに成膜できることや通電量により膜厚を制御できるなどの特長がある。一方、ポリマーを用いる場合は予め化学重合により導電性高分子を調製して置き、溶媒に可溶化してスピコート法やインクジェットプリント法などの溶液プロセスを用いて成膜を行う。これらの方法は簡便であるが、nmレベルの膜厚を制御することは難しい。また、多層化する際に、溶液プロセスでは溶解による界面の乱れや混合が起きるなどの問題点があり、電解重合ではモノマーの種類により酸化還元電位の関係で多層化ができない場合がある。一方、導電性高分子をナノテクノロジーのための有機材料として用いるためにはnmレベルでの成膜法が必要である。著者らはそのひとつの手法としてラングミュア-ブロッジェット(LB)法が利用できると考えている。しかし、導電性高分子は一般的に両親媒性でないため気液界面上に単分子膜を形成できない。そこで我々は、導電性高分子をナノ薄膜化するために二つの方

法を試みた。一つ目の方法はアニオン性界面活性剤とカチオン性導電性高分子とのイオン複合体形成を利用し、溶媒に不溶な導電性高分子に可溶性と両親媒性を同時に付与した。具体的には、ポリアニリンは酸性溶液中ではプロトン化のためカチオン性であるが、一般的に溶媒に不溶であり、可溶化するためアニオン性界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸(DBSA)とのイオン複合体(ポリアニリン/DBSA) (図1)を形成した¹⁰⁾。LB法を用いてこの複合体の水面上単分子膜を形成し、ナノ薄膜化を行った。もうひとつの方法は両親媒性高分子と共役系高分子とを混合することによりLB法を用いて導電性高分子LB膜を作製する手法である。導電性高分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)(P3HT) (図1)は柔軟な側鎖を持つため有機溶媒に可溶であるが、両親媒性ではないため水面上では油滴となってしまう、P3HT単独では単分子膜を形成できない。そこで、良好なLB膜形成能を持つ両親媒性高分子のポリ(*N*-ドデシルアクリルアミド)(pDDA)¹¹⁾(図1)と混合することでLB法によりP3HTのナノ薄膜化を行った。

2. 1 ポリアニリン LB 膜

ポリアニリン/DBSA 複合体の調製は、1.0 M HCl 溶液に

図1 導電性高分子の化学構造

図2 ポリアニリン/DBSA 複合体の表面圧-面積等温線
下部水相：(a) 0.1 M HCl 溶液、(b) 純水

アニリンおよびDBSNa 塩を加え、アニリンを取り込んだDBSA ミセルを形成し、酸化剤の過硫酸アンモニウムにより化学重合を行い、クロロホルムで抽出して行った。調製したポリアニリン/DBSA 複合体はクロロホルムに可溶であるが、一度固体化すると再溶液化する際に不溶成分が生じる。これはポリアニリンとDBSAの相分離が起こり、ポリアニリン単独では不溶なためと思われる。そこで、調製したポリアニリン/DBSA 複合体は溶液状態のまま保存し、元素分析および342 nmの吸光度からモノマーユニット当たりの濃度を決定した。ポリアニリン/DBSA 複合体の水面上単分子膜挙動およびLB膜形成能を検討した結果を図2に示す。中性溶液の水面上では、ポリアニリンは脱プロトン化されるため、ポリアニリンとDBSAとのイオン複合体を作らず、おのが水面上に存在し、酸性溶液に比べ大きな分子占有面積を示している。また、崩壊圧は酸性溶液にくらべ低い結果となった。一方、酸性溶液の水面上では、ポリアニリン/DBSA 複合体の表面圧はモノマーユニット当たりの分子占有面積が0.3 nm²/repeat unitから徐々に立ち上がり始め、DBSAのアルキル鎖の断面積に相当する0.15 nm²/repeat unit 辺りで急激な表面圧の上昇が見られる。35 mN/m 付近に変曲点が見られ、単分子膜の崩壊現象が確認できた。すなわち、35 mN/m 以下の表面圧では、水面上においてポリアニリン/DBSA 複合体単分子膜を形成し、水面上ではDBSAのみが面積を示し、プロトン化したポリアニリンは水面下に存在していることが示唆される。このポリアニリン/DBSA 複合体単分子膜をITO電極上に種々の層数累積し、その電気化学的挙動およびEC特性について検討を行った。

2. 2 ポリチオフェン LB 膜

次に、ポリチオフェン誘導体のひとつであるP3HTと良好なLB膜形成能を有するpDDAを種々の比率で混合した溶液における水面上単分子膜挙動を図3に示す。P3HT単独では表面圧の立ち上がりはほとんど見られず、水面上においてポリチオフェンは凝集体を形成してしまうことを表している。一方、pDDA単独では分子占有面積0.28 nm²/repeat unitから表面圧の鋭い立ち上がりが見られ、崩壊圧は50 mN/m以上であり、pDDAが水面上で安定な単分子膜を形成していることがわかる。これに対し、P3HTにpDDAを混合す

図3 ポリチオフェン/pDDA 混合物の表面圧-面積等温線

ると、pDDA の割合に応じて崩壊圧の上昇と分子占有面積の増加が見られ、pDDA を混合することでポリチオフェンの水面上単分子膜が形成できた。この単分子膜の構造は pDDA の親水部であるアミド基が水面に接し、疎水部であるドデシル基が気相に立ち上がった単分子膜構造となり、その疎水部に P3HT のアルキル側鎖が溶け込んだ形で存在していると推定される。この P3HT と pDDA の混合 LB 膜を累積圧 25 mN/m で行い、その電気化学的挙動および EC 特性について検討を行った。

3. 正負両極にポリアニリンナノ薄膜を用いたエレクトロクロミック素子

ITO 電極上に移し取った単層のポリアニリン/DBSA 複合体 LB 膜のサイクリックボルタモグラム(CV) (図 4) から、0.75 V vs SCE 付近にはほぼ対称な表面吸着波と -0.1 V vs SCE を中心として準可逆な表面吸着波が観測された。多層膜で呈色を確認すると -0.1 V 以下では薄黄緑色、-0.1 V から 0.75 V では緑色、0.75 V 以上では紺色となった。これらのことから前者の吸着波はエメラルディン塩(ES)/ペルニグルアニリン(PS)、後者はルコエメラルディン(LS)/エメラルディン塩(ES)の酸化還元対に対応する¹²⁾。また、ポリアニリン LB 膜電極の開路電位は 0.50 V vs SCE であり、成膜直後の膜は ES 状態である。-0.4 V から 0.9 V vs SCE の範囲で電位走査を繰り返すと 0.75 V に酸化還元電位をもつ表面吸着波のピーク電流値は減少し、新たに 0.58 V vs SCE に酸化還元電位をもつ表面吸着波が現れた。また、-0.2 V vs SCE にピーク電位をもつ還元波も減少し、新たに -0.1 V vs SCE 付近に還元波がシフトした。そこで、ポリアニリン/DBSA 複合体 LB 膜で見られる二つの酸化還元反応を明らかにするためそれぞれの表面吸着波について検討した。はじめにアノード電位で見られる表面吸着波のみを検討するために電位走査範囲を 0.5 V から 0.9 V vs SCE に限定すると、0.75 V vs SCE 付近にピーク電流をもつ対称な表面波はピーク電流値の減少もピーク電位のシフトも見られず、可逆性を示した。一方、カソード電位で見られた準可逆な表面吸着波を電位走査範囲 -0.4 V から 0.2 V vs SCE で検討すると、広範囲の電位走査の場合と同様にピーク電流値の減少およびピーク電位のシフトが観測された。ポリアニリン LB 膜の

個々の酸化還元波の検討から、アノード電位で見られる ES/PS の酸化還元反応は可逆でかつ安定であるが、カソード電位で見られる LES/ES の酸化還元反応は後続化学反応のため準可逆反応であり、電位走査の繰返しによりポリアニリンの変性が進み、アノード電位で見られる ES/PS の酸化還元反応にも影響するようになる。これらの結果からエレクトロクロミックデバイスを動作するに当たっては可逆で安定な ES/PS の酸化還元反応系のみを使う必要があることが明らかとなった。

EC 素子を検討するに当たってまずはじめに、表示極のみポリアニリン LB 膜電極を用い、対向極は裸 ITO 電極を用いて EC 反応を検討した。この場合、表示極のポリアニリンは ES 状態であり、酸化電位を印加することで PS 状態へ変わり、呈色変化を示すことができる。しかし、この酸化反応を補償する還元反応を対向極で起こす必要がある。裸 ITO 電極の場合、考えられる還元反応は溶存酸素の過酸化水素への還元反応、ITO 電極自身の分解反応である酸化インジウムの還元反応およびプロトンの水素への還元反応である。三極式の電気化学測定法からこれらの可能性を検討すると -0.4 V vs SCE 付近から酸化インジウムの還元電流が見られたことから、EC 素子の対向電極では不可逆な酸化インジウムの還元反応が起こることになる。実際に EC 素子を作製し、電圧を印加すると 1.8 V の駆動電圧において酸化電流が流れ、表示極は ES の緑色から PS の紺色へとエレクトロクロミック変化を示した。しかし、駆動電圧を 0 V に戻しても元の状態へは戻らず、-1.8 V の駆動電圧を印加してはじめて還元電流が流れ、表示極で PS から ES への還元反応が起こったことになる(図 5 a)。これは対向極での酸化反応が水の酸化分解反応しか考えられず、大きな過電圧を必要とする結果となった。

そこで対向極の酸化還元反応を制御することで EC 素子の駆動電圧の軽減や可逆性の向上について検討を試みた。対向極の酸化還元反応の制御は表示極と同じポリアニリン LB 膜を用いることで行った。先にポリアニリン LB 膜の電気化学的挙動で示したように作製されたポリアニリン LB 膜は ES 状態であり、酸化反応も還元反応も可能な状態である。そこで、EC 素子の両極にポリアニリン LB 膜を用いることで表示極では ES の酸化反応および対向極では ES の還元反応のみに電気化学反応を制御することができる。これにより小さな駆動電圧での EC 素子の駆動および可逆性の向上が期待できる。具体的には EC 素子の両電極ともに ITO 電極上に 60 層累積したポリアニリン LB 膜を用いた。電圧を印加しない状態では、両電極の膜は ES であり、半透明な緑色を呈している。電圧を 0.5 V 印加すると表示極では酸化反応により PS 体が増え、濃い緑色に変化した。一方、対向極では還元反応が起こっているが、完全な脱ドーブ状態すなわち LES までは還元されず、ES のままのため、呈色変化は起こらなかった。駆動電圧を 0 V に戻すとおのおのの電極で逆反応が起こり、表示極では PS から ES へおよび対向極では脱ドーブ率の高い ES から元のドーブ率の ES へ戻り、両電極ともに緑色を示した。さらに -0.5 V の駆動電圧を印加すると表示極と対向極が入れ替わった挙動となった。これらの呈

図 4 ポリアニリン/DBSA 複合体 LB 膜の電流-電位曲線
電位走査速度 20 mV/s, 電解質溶液 0.1 M Na_2SO_4 + 40 mM H_2SO_4

色反応は走査速度 50 mV/s で±0.5 V の電位範囲で繰り返しても、可逆であった(図 5 b)。

以上のようにポリアニリン LB 膜を EC 素子の両電極に使うことにより、0.5 V という低電圧で駆動でき、可逆性の高い EC 素子が作製できることを明らかにした。

4. 正負両極に異種導電性高分子ナノ薄膜を用いたエレクトロクロミック素子

次いで、両極に導電性高分子ナノ薄膜を用いた EC 素子が正負両極に異種の導電性高分子ナノ薄膜を用いても可能かどうかを検討するために表示極にポリヘキシルチオフェン(P3 HT)混合 LB 膜を用いた。対向極である負極にはこれまでのポリアニリン LB 膜を用いた。0.1 M テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロホスフェイト ($\text{Bu}_4\text{N}^+/\text{PF}_6^-$) を支持塩

としたアセトニトリル溶液中にて二極式の EC 素子を作製し、印加電圧に対する電流応答や呈色反応などの EC 特性について検討した。

はじめに PHT の電気化学的挙動について検討を行った(図 6)。PHT 混合 LB 膜の開路電位は 0.3 V vs Ag/Ag^+ であり、還元体である。CV 測定から PHT 混合 LB 膜は 0.5 V から酸化電流が流れ始め、1.2 V 付近までに多段階的な電流ピークを持つ可逆なレドックス系である。PHT 混合 LB 膜の色彩は還元体ではチオフェン環由来の $\pi-\pi^*$ 遷移に基づく吸収(558 nm)から赤紫色であるが、酸化すると $\pi-\pi^*$ 遷移が消え、新たにポーラロンに基づく近赤外吸収の出現により薄青色に変化する。一方、アセトニトリル溶液中においてもポリアニリン LB 膜の開路電位は 0.5 V vs Ag/Ag^+ であり、部分酸化状態のエメラルディン塩(ES)である。PHT 表示電極の対向電極としてポリアニリン LB 膜を使うため ES の還元反応を調べたところ、0.2 V に還元ピークをもつ可逆な波形を示した。

次に、P3 HT LB 膜(正極)/ポリアニリン LB 膜(負極)からなる異種導電性高分子を用いた EC 素子を作製し、二極式にて電圧を印加し、電流応答を測定した。初期電圧はポリアニリン LB 膜電極を基準とすると各電極の開路電位から -0.2 V の電圧を印加する必要がある。電圧を 1.2 V まで印加すると、0.7 V までは正極の P3 HT の酸化反応および負極の ES の還元反応に対応する擬似容量電流が流れた。0.7 V 以上の電圧を印加すると電流は流れなくなる。これは P3 HT の完全酸化された状態または ES の完全還元による LES

図 5 ポリアニリン EC 素子の電流-電圧曲線
(a) ポリアニリン/ITO EC 素子, (b) ポリアニリン/ポリアニリン EC 素子
電圧走査速度 0.1 V/s, 電解質溶液 0.1 M Na_2SO_4 + 50 mM H_2SO_4

図 6 P3 HT LB 膜(15 層)の電流-電位曲線
電位走査速度 0.1 V/s
電解質溶液 $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M} [\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3]_4\text{NPF}_6$

図 7 P3 HT/ポリアニリン EC 素子のエレクトロクロミック変化

図8 P3HT/ポリアニリン EC 素子の透過率応答

のどちらかまたは両者が生成され、膜が絶縁性になったためと考えられる。そこで、 -0.2 V から 0.7 V の電圧範囲において繰り返し電圧を印加すると波形に変化は無く、可逆であった。図7に示したように色彩については -0.2 V の開始電位では正極が赤紫色で負極が緑色である。 0.7 V の電圧を印加すると正極は薄青色となり、負極の色変化は小さかった。これらの EC 特性から -0.2 V から 0.7 V の電圧範囲において EC 素子として機能することが分かった。また、 -0.2 V と 0.7 V の矩形電圧を印加して最大吸収変化が現れる 529 nm 波長の透過率(T)測定をしたところ、 -0.2 V で $T=15\%$ となり、 0.7 V で $T=60\%$ となり、応答速度は約1秒となった(図8)。

以上より、P3HTとポリアニリンLB膜を用いた異種導電性高分子 EC 素子を作製し、低駆動電圧および可逆な EC 特性を明らかにした。さらに、ポリアニリン EC 素子の紺/緑色の呈色だけでなく PHT/ポリアニリン EC 素子では赤紫/薄青色の呈色となり、導電性高分子を用いた EC 素子の多色化の可能性が示せた。

5. おわりに

表示極および対向極の両極に導電性高分子であるポリアニリンのナノ薄膜を修飾した EC 素子について紹介した。両極に同じポリアニリンを用いることにより、 0.5 V という極めて低い駆動電圧で動作することを確認した。また、表示極にポリアニリンと異なる導電性高分子であるポリチオフェンのナノ薄膜を用いることにより、ポリアニリンの場合と異なる呈色を示し、フルカラー電子ペーパーに向けた EC 素子の多色化の可能性が示せた。

(2007-9-18 受理)

文 献

- 1) H. S. Nalwa; Conducting Polymers (Academic Press, 2001).
- 2) T. A. Skotheim; Handbook of Conducting Polymers (Marcel Dekker, 1986).
- 3) 吉野勝美, 小野田光宣; 高分子エレクトロニクス (コロナ社, 1996).
- 4) J. Matsui, S. Yoshida, T. Mikayama, A. Aoki and T. Miyashita; *Langmuir*, 21, 5343 (2005).
- 5) A. Aoki, S. Maeda, Y. Kawai, T. Tanaka and T. Miyashita; *Chem. Lett.*, 34, 1566 (2005).
- 6) L. B. Groenendaal, G. Zotti, P. -H. Aubert, S. M. Waybright and J. R. Reynolds; *Adv. Mater.*, 15, 855 (2003).
- 7) C. A. Cutler, M. Bouguettaya and J. R. Reynolds; *Adv. Mater.*, 14, 684 (2002).
- 8) B. D. Reeves, B. C. Thompson, K. A. Abboud, B. E. Smart and J. R. Reynolds; *Adv. Mater.*, 14, 717 (2002).
- 9) A. A. Argun, A. Cirpan and J. R. Reynolds; *Adv. Mater.*, 15, 1338 (2003).
- 10) R. Madathil, R. Parkesh, S. Ponrathnam and M. C. J. Large; *Macromolecules*, 37, 2022 (2004).
- 11) T. Miyashita; *Prog. Polym. Sci.*, 18, 263 (1993).
- 12) W. S. Huang and A. G. MacDiarmid; *Polymer*, 34, 1833 (1993).