

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「素材・デバイス・システム融合による革  
新的ナノエレクトロニクスの創成」  
研究課題「超高速・超低電力・超大面積エレクトロク  
ロミズム」

## 研究終了報告書

研究期間 2015年10月～2021年3月  
(新型コロナウイルス感染症の影響を受け2021年9月まで延長)

研究代表者:樋口昌芳  
(物質・材料研究機構機能性材料研究  
拠点、グループリーダー)

## § 1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

現在、カラー表示デバイスとして広く使用されている液晶ディスプレイは、バックライトを必要とし、またメモリ性(電源を切っても表示が続く特性)を有しない。そのため、液晶ディスプレイを大型化すると、消費電力が大きく増加する。一方、エレクトロクロミックディスプレイは、エレクトロクロミック物質(電気化学的酸化還元により色が変わる物質)を用いたデバイスであり、カラー化の可能性のある反射型(バックライトを必要としない)表示素子である。そのため、これまで40年間以上、実用化が検討されてきたが、商業的には成功しなかった。原因の1つは、本デバイス性能が、使用するエレクトロクロミック物質の特性に大きく依存する点にある。これまで多くのエレクトロクロミック物質が発見されてきたが、その特性(コントラスト、応答速度、繰り返し耐久性、着色効率など)は表示素子に用いるには不十分であり、商品として用いられているのはピオロゲンなどを用いた調光ガラス用途など、ごく一部に限られる。

研究代表者らは、金属イオンと有機配位子の錯形成によって得られる高分子錯体(メタロ超分子ポリマー)が、優れたエレクトロクロミック特性を有することをこれまで見出してきた。本研究では、メタロ超分子ポリマーの優れた色彩とメモリ特性(電源を切っても表示が続く特性)を生かしたデバイス・システムを構築することで、これまでにない超高速応答・超低消費電力・超大面積のエレクトロクロミック表示の実現を目指した。

具体的には、素材技術(メタロ超分子ポリマー)、デバイス技術(エレクトロクロミックデバイス)、ナノシステム最適化技術(ヒューマンインターフェース制御システム)の各要素技術を飛躍的に発展させるとともに、それらを高いレベルで融合することで、表示素子における革新的な超低消費電力と多機能化を目指した。現在の表示デバイス(液晶や有機EL)に比べ、消費電力が100分の1以下の新しいメモリ型表示素子の創製を目指した。

本チームは当初、樋口グループ(物材機構)(エレクトロクロミック素材及びデバイス開発担当)と大橋グループ(早稲田大)(エレクトロクロミック表示システム開発)の2グループでスタートしたが、2018年度より濱田グループ(多摩美大)(エレクトロクロミックデバイスの美術応用担当)が参画し、2020年度に長畑グループ(産総研)(エレクトロクロミック素材の超効率合成担当)が参画し、最終的には4グループ体制となった。

エレクトロクロミック素材(メタロ超分子ポリマー)開発は、樋口グループと長畑グループで実施した。錯体化学に基づく分子デザイン、及び合成法の開発により、一次元鎖状及び二次元ナノシート状の新規なエレクトロクロミック素材を開発(例: Bera *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 14376 (2020)、Mondal *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 31896 (2020)、Bera *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 11893 (2019)、Hossain *et al.*, ACS Appl. Polym. Mater. 2, 4449 (2020))するとともに、高品質で安定的な生産工程の達成により、2020年には東京化成工業株式会社から一般販売を開始した。

エレクトロクロミックデバイス開発は、樋口グループ及びその国際共同研究(Ho グループ(国立台湾大)、Liao グループ(国立台湾大)、Lee グループ(南洋理工大))により実施し、デバイスの耐久性の向上(Mondal *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 200, 110000 (2019))、黒色表示デバイス(Hsiao *et al.*, J. Mater. Chem. C, 7, 7554 (2019))、フレキシブル手書き表示デバイス(Peng *et al.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 217, 110738 (2020))、蓄電性能を有するエレクトロクロミックデバイス(Mondal *et al.*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 16342 (2020)、Cai *et al.*, ACS Energy Lett., 5, 1159 (2020)、Mondal *et al.*, ACS Appl. Energy Mater. 3, 10653 (2020))など、当初予想していなかった機能を発現するデバイス開発につながった。特に、エレクトロクロミックデバイスにおける蓄電機能の発見は、どれだけ低消費電力化できるかという当初の目標を、蓄電性能(パワー密度とエネルギー密度)をどれだけ高めるかという蓄電デバイスとしての目標へと、本デバイスの目標設定自体を変える革新的な成果と言える。また、複数企業との提携により、エレクトロクロミック調光ガラスデバイスの量産体制を構築した。2020年には物材機構のあるつくば市の協力を得て、市民が利用する公共施設(つくばスタートアップパーク)の建物の窓に調光ガラス1,000個以上を設置し、将来の実用化に向けた実証実験

を開始した(「省電力性・発色性に優れた新しい調光ガラスの実証実験を開始」(2020年9月8日プレスリリース))。

エレクトロクロミック表示システム開発に関しては、本プロジェクト期間を通じて研究総括及びアドバイザーに多くのご助言を頂き、本デバイスでしか実現できない用途として美術応用への研究を展開した。樋口グループ、大橋グループ、濱田グループがそれぞれの強み(材料、電子素子、プロダクトデザイン)を生かして、密に連携することで、グラデーション変化する調光ガラスの開発(2017年10月17日プレスリリース)、にじみを表現できる省電力ソフトディスプレイによる芸術的表現(2019年11月25日プレスリリース)を達成した。特に、2つ目の成果は、表示の維持に電力を必要とせず、形状も自由に加工できてアナログな色彩表現が可能なソフトディスプレイを提案するものであり、従来の液晶ディスプレイや有機ELディスプレイでは実現不可能な「メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイスだからこそ可能となった世界で初めての表現技術」と言える。その芸術的表現の試みとして開発した「電気で紅葉する落ち葉型デバイス」は、虫食いのある自然な形状の落ち葉型ディスプレイにわずかな電流を流すだけで、自然の紅葉さながらににじむように色に変化し、しかも途中でスイッチを切るとその着色状態が保持される。さらに、逆向きに電流を流すと緑色に戻すこともできる。本技術は自然の風合いを超えた未知の感覚を表現できるため、既存のデジタルアートを超える、未知の可能性をもたらすことが期待される。

新型コロナウイルス感染症の影響を受け6ヶ月間研究期間を延長し、(1)3種類の金属種の精密配列の実現とクワッドエレクトロクロミズムの達成(Bera *et al.*, *Commun. Chem.*, 4, 56 (2021))、(2)エレクトロクロミックデバイスにおけるメモリ性の向上(*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 31153 (2021))、(3)浮遊しながら色を変える超軽量エレクトロクロミックデバイスの創製の3項目を実施した。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1. Durable Supercapattery Film with Dual-Branched Dense Hexagonal Fe(II)-Based Coordination Nanosheets for Flexible Power Sources,

S. Mondal, Y. Ninomiya, M. Higuchi,

*ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 10653-10659 (2020).

概要: 研究代表者らが開発したエレクトロクロミックナノシート(二重分岐型高密度ヘキサゴナル配位ナノシート)を用いて、スーパーキャパシタ並みのパワー密度と薄層リチウムイオン電池並みのエネルギー密度を兼ね備えた「supercapattery」フィルムデバイスの開発に成功した。本デバイスはフレキシブルで、1万回以上の安定な充放電特性を示した。今後、表示機能を有するウェアラブル蓄電素子としての応用が期待される(Accepted: Oct. 14, 2020)。

#### 2. Dual-Branched Dense Hexagonal Fe(II)-Based Coordination Nanosheets with Red-to-Colorless Electrochromism and Durable Device Fabrication,

S. Mondal, Y. Ninomiya, T. Yoshida, T. Mori, M. K. Bera, K. Ariga, M. Higuchi,

*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 31896-31903 (2020).

概要: 6配位8面体構造の鉄イオンと2座配位するフェナンスロリンを3つ有する分岐型有機配位子を水層と塩化メチレン層の界面で錯形成させることで、二重分岐型高密度ヘキサゴナル配位ナノシートを開発した。本ポリマーにおいて、安価な鉄イオンでは初めて、赤と無色の間でのエレクトロクロミック特性を実現した。本ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイスは、(ポリマーの剛直なナノシート構造に基づいて)15,000回以上の安定な繰り返し駆動耐久性を示した(Accepted: June 16, 2020)。

#### 3. Transparent Supercapacitor Display with Redox-Active Metallo-Supramolecular Polymer

Films,

S. Mondal, T. Yoshida, S. Maji, K. Ariga, M. Higuchi,

ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 16342-16349 (2020).

概要:鉄及びルテニウムとビスターピリジン錯形成させることで得られるメタロ超分子ポリマーが優れたエレクトロクロミック特性を有することをこれまでに見出している。今回これらポリマーが蓄電特性を有することを見出し、それを利用した透明なスーパーキャパシタを世界で初めて開発した。エレクトロクロミック特性に高機能の蓄電性能を付与することで、電気を貯める調光ガラスなどへ応用が可能となり、従来の「エネルギー消費デバイス」としてのエレクトロクロミックデバイスの概念を根本から変えた(Accepted: March 17, 2020)。

#### 4. Stepwise Introduction of Three Different Transition Metals in Metallo-Supramolecular Polymer for Quad-Color Electrochromism,

M. K. Bera, Y. Ninomiya, M. Higuchi,

Commun. Chem., 4, 56(1-12) (2021) (Nature publishing group) (Open Access)

概要:逐次的な合成手法により、鉄、ルテニウム、オスミウムの3種類の金属イオンを同種が隣り合わないよう精密に並べたメタロ超分子ポリマーの合成に成功した。また、3種類の金属の異なる酸化還元電位に基づいて、ユニークなクワッド(4色)エレクトロクロミズムを発現させることに成功した。更に、本合成手法を用いて、コバルト、ルテニウム、オスミウムの3種類の金属を含むポリマーや、亜鉛、ルテニウム、オスミウムの3種類の金属を含むポリマーの合成にも成功した(Accepted: March 26, 2021)。(※コロナ延長時の成果)

< 科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 >

##### 1. メタロ超分子ポリマーの一般販売

概要:東京化成工業株式会社(TCI)と共同で、電気をかけると色が変わる材料「メタロ超分子ポリマー」を安定的に供給できる合成プロセスを確立した。本材料は、TCIより2020年6月30日より一般販売を開始した(商品名:Poly(Fe-btpyb) Purple)。今後、本材料の普及により、遮光状態と透明状態が電気で切り替え可能な調光ガラス窓の市場拡大が期待される(2020年6月26日プレス発表)。

##### 2. エレクトロクロミック調光ガラスの実証実験

概要:茨城県つくば市と共同で、メタロ超分子ポリマーを用いた、透明度をスイッチで切り替えられる「調光ガラス」を、市民が利用する施設(つくばスタートアップパーク)の窓に設置し、将来の実用化に向けて、長期使用に対する動作安定性と切り替えの操作性向上に関する実証実験を2020年9月8日から開始した。使用する1,000個以上のエレクトロクロミックデバイスの作製にあたり、サプライチェーンを構築した(2020年9月8日プレス発表)。

##### 3. にじみを表現できる省電力ソフトディスプレイによる芸術的表現の試み

概要:表示の維持に電力を必要とせず、形状も自由に加工できてアナログな色彩表現が可能なソフトディスプレイを開発し、その芸術的表現の試みとして、電気で紅葉する落ち葉型デバイスの開発を実現した。従来の液晶ディスプレイや有機ELディスプレイでは実現不可能な「メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイスだからこそ可能となった世界で初めての表現技術」である(2019年11月25日プレス発表)。

##### 4. 浮遊しながら色を変える超軽量エレクトロクロミックデバイスの創製

概要:従来のエレクトロクロミックデバイスには、駆動させるための外部電源が必ず必要である。一方、メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイスが優れた蓄電機能を有することを我々は発見した(S. Mondal et al., ACS Appl. Energy Mater., 3, 10653 (2020))。この蓄電機能を利用すれば、電池などの外部電源を用いずにエレクトロクロミックデバイスの

色を変えることが可能となると考えられる。それを実証するために、浮遊しながら色が変わる超軽量エレクトロクロミックデバイスの作製し、それを実証した。(※コロナ延長時の成果)

<代表的な論文>

1. Green-to-Black Electrochromic Copper(I)-Based Metallo-Supramolecular Polymer with a Perpendicularly Twisted Structure,

M. D. Hossain, C. Chakraborty, U. Rana, S. Mondal, H.-J. Holdt, M. Higuchi,

ACS Appl. Polym. Mater., 2, 4449-4454 (2020) (Selected to supplementary cover).

概要:  $\pi$  共役系が発達した平面状有機配位子 (dibenzoeilatin) と銅イオンを錯形成させることで、有機配位子が 90 度ずつ回転しながらポリマー主鎖が形成した。ポリマー鎖形成における段階的錯形成を紫外可視吸収スペクトル測定における滴定実験から明らかにした。得られたポリマーは 700 nm 付近に吸収を有し、緑色を呈した。本ポリマーを用いた固体デバイスでは、電気化学的酸化還元に伴って、緑と黒色の間でのエレクトロクロミック変化を示した (Accepted: Sept. 18, 2020)。

2. Constructing Alternated Heterobimetallic [Fe(II)/Os(II)] Supramolecular Polymers with Diverse Solubility for Facile Fabrication of Voltage-Tunable Multicolor Electrochromic Devices,

M. K. Bera, Y. Ninomiya, M. Higuchi,

ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 14376-14385 (2020).

概要: メタロ超分子ポリマー中に、鉄イオンとオスミウムイオンを交互に並べる合成法を開発した。本合成法を用いて得られたヘテロメタロ超分子ポリマーは、両イオンの異なる酸化還元電位に基づいて、印加電圧に応じて3つの色に変わるマルチカラーエレクトロクロミック特性を示した。エレクトロクロミック変化における高い繰り返し駆動安定を確認するとともに、本ポリマーを用いた表示素子を作製し、マルチカラー表示を実証した (Accepted: March 9, 2020)。

3. Construction of Coordination Nanosheets Based on Tris(2,2'-Bipyridine)-Iron (Fe<sup>2+</sup>) Complexes as Potential Electrochromic Materials,

M. K. Bera, T. Mori, T. Yoshida, K. Ariga, M. Higuchi,

ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 11893-11903 (2019). (Selected to supplementary cover)

概要: 6配位8面体構造の鉄イオンと2座配位するビピリジンをもつ有機配位子を、水層と塩化メチレン層の界面で錯形成させることで、金属錯体部分で分岐したヘキサゴナル配位構造のポリマーナノシートを開発した。本ポリマーは、有機配位子の構造の違いにより、青と無色の間、もしくはマゼンタと黄色の間でのエレクトロクロミック特性を示した。いずれのポリマー膜も高い着色効率 (431 cm<sup>2</sup>/C、382 cm<sup>2</sup>/C) を有することが判明した (Accepted: Feb. 28, 2020)。

4. Ru(II)-Based Metallo-Supramolecular Polymer with Tetrakis(N-methylbenzimidazolyl)bipyridine for a Durable, Nonvolatile, and Electrochromic Device Driven at 0.6 V,

D. C. Santra, S. Mondal, T. Yoshida, Y. Ninomiya, M. Higuchi,

ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 31153-31162 (2021).

概要: (Accepted: Feb. 28, 2020)。(※コロナ延長時の成果)

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 樋口グループ

研究代表者：樋口 昌芳(物質・材料研究機構機能性材料研究拠点 グループリーダー)

研究項目

- ・エレクトロクロミック素材及びデバイス開発

#### ② 大橋グループ

研究代表者：大橋 啓之(早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構 上級研究員(研究院教授))

研究項目

- ・エレクトロクロミック表示システム開発

#### ③ 濱田グループ

研究代表者：濱田 芳治(多摩美術大学美術学部 教授)

研究項目

- ・エレクトロクロミックデバイスの美術応用

#### ④ 長畑グループ

研究代表者：長畑 律子(産業技術総合研究所化学プロセス研究部門 主任研究員)

研究項目

- ・エレクトロクロミック素材の超効率合成

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

エレクトロクロミックデバイス開発において、Ho グループ(国立台湾大(台湾))、Liao グループ(国立台湾大(台湾))、Lee グループ(南洋理工大(シンガポール))との共同研究を実施した。黒色表示デバイス(Hsiao *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, 7, 7554 (2019))、フレキシブル手書き表示デバイス(Peng *et al.*, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 217, 110738 (2020))、蓄電性能を有するエレクトロクロミックデバイス(Cai *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 5, 1159 (2020))は、それら共同研究の成果である。また、知財に関して共同での特許出願も行った。

エレクトロクロミック特性を示すメタロ超分子ポリマー材料開発において、Holdt グループ(ポツダム大学(ドイツ))から新しい有機配位子の提供を受けて研究を推進した(Hossain *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2, 4449 (2020))。

東京化成工業株式会社(TCI)と共同で、メタロ超分子ポリマーを安定的に供給できる合成プロセスを確立した。本材料は、TCIより2020年6月30日より一般販売を開始した(2020年6月26日プレス発表)。

エレクトロクロミック調光ガラスデバイスの生産を複数企業と連携し行い、量産に向けたサプライチェーンを構築した。2020年には物材機構のある茨城県つくば市の協力を得て、市民が利用する公共施設(つくばスタートアップパーク)の建物の窓に調光ガラス1,000個以上を設置し、将来の実用化に向けた実証実験を開始した(「省電力性・発色性に優れた新しい調光ガラスの実証実験を開始」(2020年9月8日プレスリリース))。