

令和 5 年 6 月 22 日現在

機関番号：17301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05649

研究課題名（和文）高耐久・高着色効率・高いメモリー性を持ったエレクトロクロミックデバイスの開発

研究課題名（英文）Development of electrochromic devices with high durability, high coloration efficiency and high memory indication

研究代表者

田原 弘宣 (Tahara, Hironobu)

長崎大学・工学研究科・助教

研究者番号：80631407

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、エレクトロクロミック物質で構成される酸化還元活性イオン液体を用いて、大きな着色効率と着色メモリー性をもつエレクトロクロミックデバイスを作製することができた。アノード（酸化）反応とカソード（還元）反応の活物質それぞれを可逆なエレクトロクロミック物質とすることで着色効率の向上を図り、イオン液体の不揮発性と高粘性が長期の動作安定性と着色メモリー特性に寄与をするものである。紫外可視域に大きな吸光度変化を与えるデバイスとして仕上がった他、近赤外域にも大きな吸収バンドを有するエレクトロクロミックデバイスとしても機能し、この酸化還元活性イオン液体はスマートウィンドウ材料に使えることも分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エレクトロクロミズムは、低消費電力で駆動する表示デバイスや調光デバイスなどに応用が可能な現象である。応用のためにはエレクトロクロミズムを示す物質や電解質の安定性が大きな課題となっている。本研究は、その解決に寄与をする成果である。

研究成果の概要（英文）：In this study, we succeeded in the fabrication of electrochromic devices with high coloration efficiency and coloring memory behavior using redox-active ionic liquids consisting of electrochromic substances. The coloration efficiency was improved by using electrochromic anodic substances and cathode substances. The stability of the device was owing to the nonvolatility of the ionic liquids, and the coloring memory property was owing to the high viscosity of them. The devices exhibited large absorbance changes around the UV-vis region and possessed large absorption bands around the near-infrared region, which can be applied to smart windows.

研究分野：機能物性化学

キーワード：酸化還元活性イオン液体 エレクトロクロミックイオン液体 ピオロゲン カルバゾール レドックスイオン液体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

エレクトロクロミック(EC)物質は、酸化還元反応によって色が変わる物質として、光化学的あるいは電気化学的な酸化還元反応を分光学的に定量追跡する用途に用いられる。セルを構成すれば電圧印加で色を変えることが出来るため、ディスプレイ材料としての用途も期待されている。電極反応による EC 物質の着色/消色の表示切り替え速度(時定数)は EC 物質の物質拡散によって決まっており、着色/消色の色変化が定常に到達するためには数秒～数分の時間を要する。また、化学的に可逆な酸化還元物質を用いたとしても、わずかつ分解や電極表面上への析出などの非可逆プロセスが存在することが問題である。よって、実用の液晶ディスプレイのように 10 ミリ秒ほどの俊敏な応答が必要な用途、あるいは多数回の表示切り替えが必要な用途には依然として不向きである。一方で、俊敏な応答が必要な無い表示材としての用途に対しては、実は液晶ディスプレイよりも有利な点があり、電源喪失によって表示内容がすぐに消滅することが無く、表示の「メモリー性」をもったディスプレイ材料として有望視されている。

表示のメモリー性という長所を生かしたディスプレイ材料としての応用のためには低電圧駆動、低消費電力、自然劣化しにくかつ動作サイクル安定性が高いことなどが要求される。我々はこれまでに、EC 物質であるビオロゲン型イオン液体(VILs)と酸化還元補償物質としてフェロセン型イオン液体を用いて、高い着色効率でサイクル耐久性が 1 万回以上の EC デバイスを実現した。[1] これは、VILs の高い粘度による酸素の拡散を抑制(水中の酸素の拡散係数に比べて少なくとも 1000 倍小さい)してフェロセンの分解速度を遅くする効果によるものと推察される。さらに、着色/消色プロセスが拡散律速であることが申請者の研究で明らかになっており、VILs の粘度が高いことで、電源を喪失しても表示が消滅しないメモリー性にも優れていることが分かった。VILs の着色効率は $70\sim 90 \text{ cm}^2 \text{ C}^{-1}$ と、まだ向上の余地が残されているため、本研究の検討事項となる。

2. 研究の目的

本研究では、VILs による高い着色効率を持った高耐久性の着色メモリー型 EC デバイスの開発を行う。また、EC デバイスの吸収帯の拡張も狙い、広い波長帯域の光減衰フィルターとして機能する EC デバイス試作も行う。

3. 研究の方法

(1) EC イオン液体の準備

酸化還元活性イオン液体ならびに EC イオン液体は、図 1 に示す構造のものを用いた。VIL は $[\text{C}_4\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ であり、カソード(還元)反応によって青色に着色するイオン液体である。このカソード反応をまかなうために、アノード(酸化)反応を示す酸化還元活性イオン液体を用いる必要がある。本研究では、 $[\text{FcC}_6\text{ImC}_1][\text{TFSI}]$ と $[\text{CzC}_4\text{ImC}_1][\text{TFSI}]$ の 2 種類を比較した。図 1 のイオン液体は、我々の以前の研究である文献[1]と[2]の成果物を活用した。 $[\text{C}_4\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ と $[\text{FcC}_6\text{ImC}_1][\text{TFSI}]$ の等モル混合物および $[\text{C}_4\text{VC}_7][\text{TFSI}]_2$ と $[\text{CzC}_4\text{ImC}_1][\text{TFSI}]$ の等モル混合物を用意し、以下それぞれ ECIL(Fc)および ECIL(Cz)と呼称する。等モル混合物の準備方法は文献[1]および[2]に記載している。

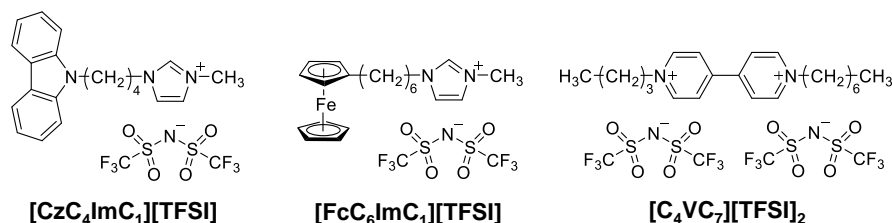


図 1 酸化還元活性イオン液体の構造と略称。

(2) EC デバイスの組み立てと動作評価

EC デバイスは、図 2 に示すような 2 つの ITO 電極による対称二電極式の EC デバイスを作製した。具体的には、1 枚の ITO 基板の上に電極面積とギャップを規定するための絶縁フィルム(ハイミラン®アイオノマーもしくはポリラップ)を配置し、そこに ECIL(Fc)もしくは ECIL(Cz)を 1 滴ほど垂らし、もう 1 枚の ITO 基板で挟み、クリップで固定して作製した。EC 特性は、サイクリックボルタンメトリーやクロノアンペロメトリーと透過吸収スペクトル測定を組み合わせた分光電気化学によって評価を行った。透過吸収スペクトルについて、電位印加によるスペクトルの経時変化は Ocean Optics のマルチチャンネル分光器(波長範囲 $\sim 1100 \text{ nm}$)を用い、電位印加後の定常状態については日本分光の V-670 吸光分光光度計(波長範囲 $\sim 2400 \text{ nm}$)を用いた。

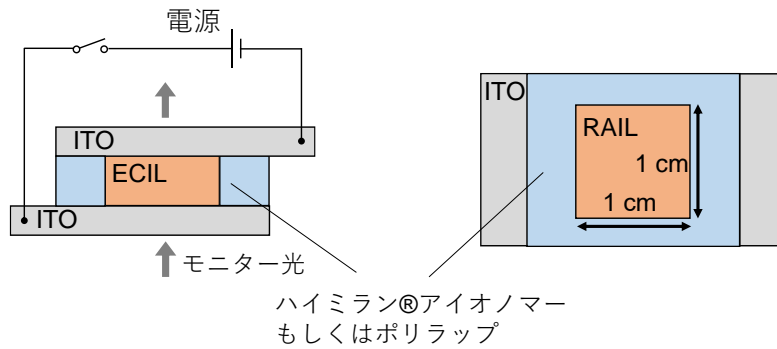


図2 ECデバイスの構造. 以下の研究成果の項目ではポリラップを用い, ECILの厚さは, 透過スペクトルの干渉パターンから決定した.

4. 研究成果

図3にECデバイスの透過吸収スペクトル(0V印加時を基準にとった差吸収スペクトル)を示す. ECIL(Fc)の構成そのものは文献1に報告済みであるが, 文献1に比べてフィルム厚が約半分であるため, 吸光度が飽和せずに記録できた. 図3(a)のECIL(Fc)の電圧印加による吸光度変化は全てビオロゲンの1電子還元体に起因するものである. 893nmの近赤外吸収はビオロゲン1電子還元体同士の2量体に起因するものである. 図3(b)のECIL(Cz)の電圧印加による吸光度変化は, ビオロゲンの1電子還元体とカルバゾールの1電子酸化による着色である. ここで, [CzC₄ImC₁][TFSI]のカルバゾール部位は, 酸化によって2量化し, カルバゾールの3,3'-カップリング体が生成することをNMRや質量分析などから明らかになった. よって, 図3(b)の着色はカルバゾール2量体の1電子酸化体の吸収であると結論づけられ, ECIL(Fc)の場合と異なり, 可視域から近赤外域にわたって広範な波長範囲で吸収を示すことが分かった.

着色効率, 電位ステップによるクロノアンペロメトリーから評価を行った. ECIL(Cz)のデバイスでは556nmにおいて92.6 cm² C⁻¹, 610nmにおいて91.9 cm² C⁻¹, 838nmにおいて176 cm² C⁻¹であった. 近赤外域の吸収バンドについては分光器の都合上, 未実施である. これらの吸収バンドの着色効率は, ECIL(Fc)の540nmにおける91.4 cm² C⁻¹, 600nmにおける61.4 cm² C⁻¹, 880nmにおける38.9 cm² C⁻¹を上回る着色効率であった. [1] これは, EC物質としてカソード反応で着色するビオロゲンのほかに, アノード反応で着色するカルバゾールの効率が加算されたためである.

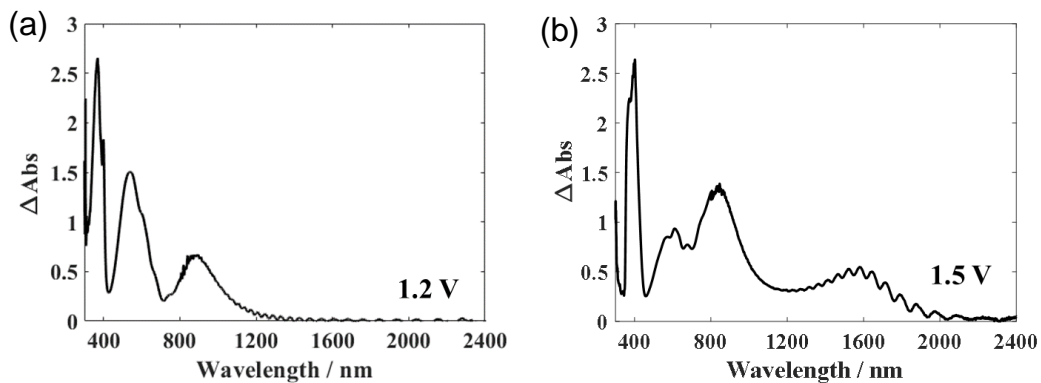


図3 電圧印加によるECデバイスの透過吸収スペクトル変化. (a) 1.2V印加時のECIL(Fc)を用いたECデバイス, (b) 1.5V印加時のECIL(Cz)を用いたECデバイス. 透過吸収スペクトルは, 次のように0VにおけるECデバイスの透過光強度を基準にとった ($\Delta\text{Abs} = -\log T(E) + \log T(0V)$). ECILの光路長は14 μm である.

着色メモリー性の確認実験は次のように行った. まず, ECIL(Cz)のECデバイスに十分な時間電圧を印加させてカルバゾールの2量体を電解生成させた. 次に, ECデバイスを短絡させた(図4(c)のBefore applied voltageの写真). これに1.5Vの電圧を5時間印加した後から開回路状態に保持して消色を吸収スペクトル測定でモニターした(図4(a)). 開回路状態6時間経過しても800nmの吸収ピーク(カルバゾール2量体の1電子酸化体)はOD3を維持し, 540~600nmのビオロゲンの1電子還元体の吸収帯もピークを確認することが出来た. このときのECデバイスは青緑色(図4(c)の6h)であった. 開回路状態24時間後を見るとデバイスは緑色になっており, 青

味は失われていた。吸収スペクトルからは 800 nm のピークは明瞭に見られたが可視域にピークは見られなかった。これはビオロゲンの 1 電子還元体は完全に酸化されたものの、カルバゾール 2 量体の酸化体は完全には還元されていないことを意味している。図 4(c) のデバイス写真を見ると、デバイスの消色状態にムラがあり、緑色が全体的に広がる一方で部分的に青色が点在していた。この青色はビオロゲンの還元体であると推察され、電極面に対して不均一に消色が進んでいることが分かった。その後、72~96 時間後の吸収スペクトルに変化が見られなかったが、青色が残った。図 4(c) の 96 時間後の写真の青色部分をよく観察すると結晶化していることが分かった。これにドライヤーを用いて加熱すると融解が見られ、色が無くなった。透過吸収スペクトルを測定すると、初期状態と完全にスペクトルが重なることが分かった。この EC デバイスに電圧を印加することで再び着色することを確認した。着色後、開回路状態で時間経過によって消色が進むが、1 日程度であれば視認可能な程度の着色メモリー性を示すことが分かった。

消色に極めて長い時間を要したために動作耐久試験は行うことが出来ていないが、同一の EC デバイスを用いて少なくとも 3 回の着色/消色サイクルは何ら問題なく再現することを確認した。

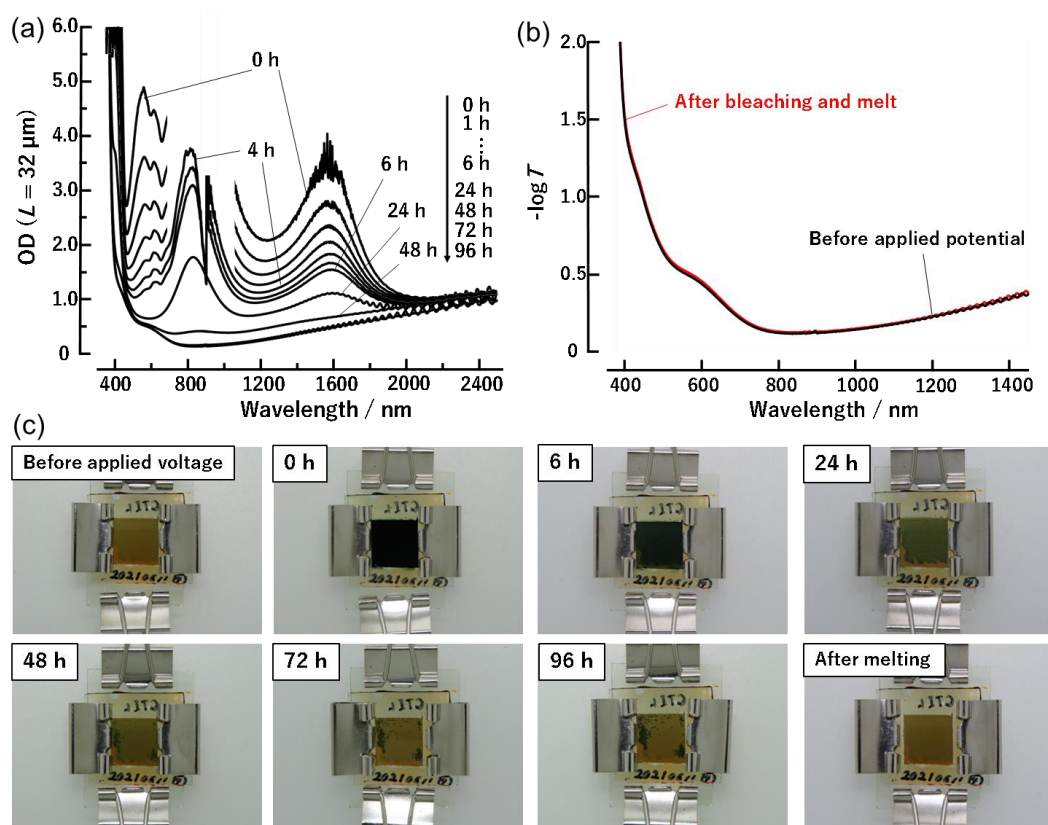


図 4 ECIL(Cz)を用いた EC デバイスを着色後に開回路状態にて消色モニターした実験。(a) 透過吸収スペクトルの経時変化(電圧印加直後 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 24, 28, 72, 96 時間), (b) 着色前と着色後に消色 96 時間経過後に加熱融解させた後の EC デバイスの透過吸収スペクトル, (c) 各時間での EC デバイスの写真. 吸収スペクトルはサンプルビームの暗電流補正と光学楕による参照ビーム減衰によって OD 5 程度までの吸光度を計測できるように装置調整を行った。

参考文献

- [1] "Electrochromism of Ferrocene- and Viologen-Based Redox-Active Ionic Liquids Composite", H. Tahara, K. Uranaka, M. Hirano, T. Ikeda, T. Sagara, H. Murakami, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 1-6 (2019). doi:10.1021/acsami.8b16410
- [2] "A redox-active ionic liquid manifesting charge-transfer interaction between a viologen and carbazole and its effect on the viscosity, ionic conductivity, and redox process of the viologen", H. Tahara, Y. Tanaka, S. Yamamoto, S. Yonemori, B. Chan, H. Murakami, T. Sagara, *Chem. Sci.*, **12**, 4872-4882 (2021). DOI:10.1039/D0SC06244H (オープンアクセス)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Tahara Hironobu, Tanaka Yudai, Yamamoto Shoko, Yonemori Shigeki, Chan Bun, Murakami Hiroto, Sagara Takamasa	4. 巻 12
2. 論文標題 A redox-active ionic liquid manifesting charge-transfer interaction between a viologen and carbazole and its effect on the viscosity, ionic conductivity, and redox process of the viologen	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 4872 ~ 4882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC06244H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 田原 弘宣	4. 巻 46
2. 論文標題 ビオロゲン型イオン液体の電気化学とエレクトロクロミズム	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloid and Interface Communication	6. 最初と最後の頁 22-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 宮地 将希, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 マイクロ電極を用いた酸化還元活性イオン液体のボルタモグラム解析
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺野 公猛, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 レドックスイオン液体と導電性高分子を用いた 二極式セルのin situ透過吸収解析
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾 昇吾, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 非プロトン性溶媒中におけるメチレンブルーの酸化還元特性と分光特性の解明
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田熊 紗季, 田原 弘宣, 村上 裕人
2. 発表標題 ビオロゲンポリマーのエレクトロクロミズムと着色メモリー特性
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原 弘宣, 田中 雄大, 村上 裕人, 相樂 隆正
2. 発表標題 カルバゾールとビオロゲンからなる深共晶イオン液体の輸送特性
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮地 将希, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 酸化還元活性イオン液体のボルタモグラムから得られる拡散係数の解析
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺野 公猛, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 カルバゾールとピオロゲンからなるレドックスイオン液体のエレクトロクロミズム解析
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾 昇吾, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 アセトニトリル中のメチレンブルーが示す酸化還元応答の追跡及び還元状態の分光電気化学解析
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田熊 紗季, 田原 弘宣, 相樂 隆正, 村上 裕人
2. 発表標題 溶融ピオロゲンポリマーとフェロセンによるエレクトロクロミックデバイスの評価
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田川 隆成, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 無希釈無溶媒におけるピオロゲン型イオン液晶のサイクリックボルタモグラム
3. 学会等名 第67回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田原 弘宣, 田中 雄大, 山本 祥子, 米盛 茂樹, 相樂 隆正
2. 発表標題 カルバゾールとピオロゲンによる電荷移動相互作用を有するイオン液体の電気化学物性
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 白土 莞大, 浦中 宗聖, 田原 弘宣, 相樂 隆正, 村上 裕人
2. 発表標題 ビリジニウムとピピリジニウムからなるマルチカラーエレクトロクロミックイオン液体の着色特性評価
3. 学会等名 第66回ポーラログフィおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中 雄大, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 カルバゾールとピオロゲンによるCT相互作用を示すレドックスイオン液体の合成と電気化学物性の解析
3. 学会等名 第66回ポーラログフィおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田熊 紗季, 田原 弘宣, 村上 裕人
2. 発表標題 ピオロゲンポリマーのイオン液体とフェロセン型イオン液体による エレクトロクロミックデバイスの構築と評価
3. 学会等名 第71回高分子討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田原 弘宣, 田川 隆成, 村上 裕人, 相樂 隆正
2. 発表標題 ピオロゲン型イオン液晶のポルタンメトリーと液晶相/液相相転移による電気化学応答の変化
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺野 公猛, 田中 雄大, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 ピオロゲンとカルバゾールからなるCTイオン液体の酸化還元反応と分光電気化学解析
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮地 将希, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 無希釈無溶媒のレドックスイオン液体のポルタンメトリーと拡散係数評価
3. 学会等名 第73回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田原 弘宣, 村上 裕人, 相樂 隆正
2. 発表標題 レドックスイオン液体の開発と電気化学
3. 学会等名 第68回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮地 将希, 田原 弘宣, 相樂 隆正
2. 発表標題 無希釈無溶媒のレドックスイオン液体のボルタモグラム
3. 学会等名 第68回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 寺野 公猛, 田中 雄大, 田原 弘宣, 村上 裕人, 相樂 隆正
2. 発表標題 ピオロゲンとカルバゾールからなるCTイオン液体のエレクトロクロミズムと電解生成物の解析
3. 学会等名 第68回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田原 弘宣, 宮地 将希, 相樂 隆正
2. 発表標題 レドックスイオン液体のボルタンメトリーと拡散係数評価
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>長崎大学大学院工学研究科 動的分子化学研究室HP https://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/douteki/jp/index.html Researchmap https://researchmap.jp/ht_ 長崎大学大学院工学研究科 動的分子化学研究室 http://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/lab/douteki/jp/index.html</p>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	村上 裕人 (Murakami Hiroto) (30274624)	長崎大学・大学院工学研究科・教授 (17301)	
研究協力者	寺野 公猛 (Terano Kimitaka)	長崎大学・大学院工学研究科・大学院生 (17301)	
研究協力者	宮地 将希 (Miyaji Masaki)	長崎大学・大学院工学研究科・大学院生 (17301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関