

平成30年6月16日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03880

研究課題名(和文) 金属電着ナノ粒子のプラズモン吸収制御型フルカラーエレクトロクロミック素子の開発

研究課題名(英文) Silver Electrodeposition Based Full-Color Electrochromic Device with Control of Plasmonic Absorption of Silver Nanodeposit

研究代表者

小林 範久 (Kobayashi, Norihisa)

千葉大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：50195799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：エレクトロクロミズム(EC)は反射型表示素子や省エネシステムへの展開が期待されている。我々は、銀粒子が局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により多様な発色を示すことに着目し、形状や粒径を制御した銀ナノ粒子の電解析出・酸化溶解に基づくマルチカラーEC素子を世界で初めて構築した。また、省エネやフルカラー階調制御の観点から必要不可欠なメモリー性を2時間以上達成した。さらに、組成最適化により明度(L値)の高い色調表現を可能とし、粒子形状と光学状態の相関が時間領域差分法から理論解析できることを証明した。単一素子から黒、ミラー、CMY、RGBの発現が可能であり、広い色域を発現できる可能性を初めて見出した。

研究成果の概要(英文)：Electrochromic (EC) device is expected to be a potential candidate for novel reflective display and energy conservation system. We have demonstrated world's first Ag-electrodeposition based multi-color EC device by focusing on the result that Ag nanoparticles exhibit various optical states based on their localized surface plasmon resonance (LSPR). In this research, we achieved the memory property for two hours, which was the image retention properties without power supply and was essentially required for tone representation. Further, representation of the color with high lightness value (L value) was successfully demonstrated with the EC cell by optimizing the electrolyte component. It was revealed that the relation between the optical state and Ag particle structure was theoretically explained by FDTD modeling analysis. Consequently, we first realized the Ag LSPR based EC device which showed black, mirror, CMY and RGB and indicated the possibility to enable wide color gamut.

研究分野：有機機能材料関連

キーワード：先端機能デバイス ディスプレイ エレクトロクロミズム プラズモン共鳴 電気化学素子

## 1. 研究開始当初の背景

エレクトロクロミズム(EC)は可逆的電気化学発色消色挙動であり、この技術を用いた反射型表示素子や省エネ型調光素子が急速に実用化し始めていることから、今後の展開に大きな期待がもたれている。従来の一般的なECは、物質に酸化還元を行うことで物質の価数を変化させ、それに伴う電子状態変化により物質の色を変化させている。したがって、一つの物質で複数色(多色)を発現する場合には複数の価数変化が必要となるが、多段の酸化還元は物質の安定性を損なう等の欠点が発現化する。したがって、様々な色変化を発現するためには、我々がこれまで示してきた透明から色素の三原色(シアン、マゼンタ、イエロ)に変わるEC素子を重ねる方法が有効であり、実用化研究もこの方向で進められている。しかしながら素子や駆動系が複雑になるなどの問題もあり、簡単な駆動形態で単一素子からの複数発色を安定して発現できる発色機構の提案が望まれている。

その中で、金属電着型EC素子は、金属イオンの電極上への電解還元析出・酸化溶解を通して電極の光学状態を変化させる素子であり広義のEC素子と言える。我々はこれまで、世界に先駆けて、単一素子から透明・黒・鏡状態を発現できる銀電着型EC素子や、電着銀ナノ粒子の形状ならびに粒径任意制御に基づくマルチカラー発色EC素子を実現してきた。具体的には、銀電着は銀核生成と成長を伴い、それぞれのポテンシャルが異なるため、素子へパルス電圧をステップ印加することで電極上への銀核生成と核成長をそれぞれ独立に制御、核生成および核成長の電圧・時間と電着銀粒径の相関から電着銀ナノ粒径を均一任意に制御できる方法論を確立した。

## 2. 研究の目的

本研究では電着のみで多色発色が可能な全く新奇なプラズモン吸収制御カラーEC素子の知見に、電解質組成検討やナノ構造規則表面電極活用、ならび他金属種等プラズモンカップリングを融合させることで、フルカラー化に有効なメモリー性(無電力発色状態維持)を付与させ、素子発色状態の色純度を向上させることを目的とした。さらにはこれらの特徴を組合せ、単一素子から黒、鏡、減法混色系三原色(シアン、マゼンタ、イエロー; CMY)に加え、加法混色系三原色(赤、緑、青; RGB)を発色できる金属電着ナノ粒子のプラズモン吸収制御型フルカラーエレクトロクロミック素子の開発を目指した。

具体的には、(1)フルカラー化に有効なメモリー性については、本銀析出型EC素子の特徴として、素子駆動時(発色電圧や消色電圧印加時)の対極反応材料として塩化銅(II)を添加している。しかし、発色電圧印加によって生成した作用極上の析出銀がCu<sup>2+</sup>イオンによって酸化溶解させられてしまう

ため、開回路状態における発色状態の維持が困難であった。そこで本研究では、EC素子に陰イオン交換膜を導入しCu<sup>2+</sup>イオンの析出銀上への拡散を抑制することで、発色保持特性の向上を試みた。一方、(2)発色状態の色純度向上に関しては、本EC素子で得られる多様な光学状態が析出銀の形状および粒径等に依存しており、発色状態の彩度や明度に影響を与えている。そこで本研究では、電解液中の銀イオン濃度を变化させた銀析出型EC素子にステップ電圧を印加し、良好な明度や色純度が得られていないマゼンタおよびシアンの発色特性の向上について評価を行った(イエローに関しては良好な明度ならびに階調が既に得られている)。

## 3. 研究の方法

(1)フルカラーに有効なメモリー特性向上に関しては以下の手順で実験を行った。

EC材料として硝酸銀(AgNO<sub>3</sub>)を100 mM、支持電解質として塩化リチウム(LiCl)を500 mM、対極反応材料として塩化銅(II)(CuCl<sub>2</sub>)を50 mMの濃度でジメチルスルホキシド(DMSO)に溶解させ電解液①を調製した。EC材料としてAgNO<sub>3</sub>を100 mM、支持電解質としてLiClを500 mMの濃度でDMSOに溶解させ電解液②を調製した。対極反応材料としてCuCl<sub>2</sub>を50 mM、LiClを250 mMの濃度でDMSOに溶解させ電解液②'を調製した。次にこれら全ての電解液に対しゲル化剤としてポリビニルブチラール(PVB)を10 wt.%添加し、それぞれゲル電解液①、②、②'を調製した。2枚のITO電極を用い、[作用極/ゲル電解液①/対極]となるように素子Pを作製した(Fig. 1左)。また、2枚のITO電極を用い、[作用極/ゲル電解液②/陰イオン交換膜(セレミオン DSV)/ゲル電解液②'/対極]となるように素子Bを作製した(Fig. 1右)。これらの素子においてCV測定を行い、同時に700 nmにおける透過率変化を観察した。次に素子Pに発色電位-2.3 Vを5秒、素子Bに発色電位-3.0 Vを15秒それぞれ印加後、開回路状態にした際の透過率の時間変化から発色保持特性を評価した。

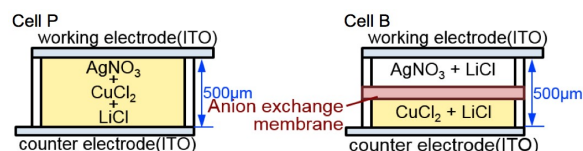


Fig. 1 Cross sectional view of cell P and B.

(2)発色状態の明度ならびに色純度向上に関しては以下の手順で実験を行った。

EC材料としてAgNO<sub>3</sub>を③10 mM、④50 mM、⑤150 mM、メディエーターとしてCuCl<sub>2</sub>を10 mM、支持電解質として臭化リチウム(LiBr)を③50 mM、④250 mM、⑤750 mMの濃度でDMSOに溶解させ、電解液③、④、⑤を調整した。この溶液にゲル化剤として10 wt.% PVBを

加えゲル電解液を調製した。電極間距離を  $500 \mu\text{m}$  として電解液③, ④, ⑤をそれぞれ 2 枚の ITO 電極に挟み込み, 2 極素子を作製した。各素子においてそれぞれ最も良好なマゼンタおよびシアン発色を示すステップ電圧 ( $V_1$ :第一電圧,  $t_1$ :第一電圧印加時間,  $V_2$ :第二電圧,  $t_2$ :第二電圧印加時間) を Table 1 に示す。各電圧を印加した際の各素子の透過スペクトルより CIE  $L^*a^*b^*$  を算出し, 彩度および明度を評価した。また, 電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いた析出銀粒子観察を行った。さらに, 特定の形状の析出銀ナノ粒子に対し有限差分時間領域 (FDTD) 法計算を適用し, 計算上の吸収スペクトルと実測値の比較検討も行った。

Table 1 Applied step voltage at (a) magenta and (b) cyan state.

	(a) magenta				(b) cyan			
	$V_1$	$t_1$	$V_2$	$t_2$	$V_1$	$t_1$	$V_2$	$t_2$
① $[\text{Ag}^+] = 10 \text{ mM}$	-4.4 V	70 ms		20 s	-3.4 V	70 ms		50 s
② $[\text{Ag}^+] = 50 \text{ mM}$	-4.0 V	20 ms	-1.6 V	5 s	-4.0 V	20 ms	-1.6 V	20 s
③ $[\text{Ag}^+] = 150 \text{ mM}$	-4.4 V	10 ms		4 s	-4.4 V	10 ms		10 s

#### 4. 研究成果

(1) フルカラーに有効なメモリー特性向上 Fig. 2 に素子 P, B における CV 測定結果および透過率変化を示す。素子 P について電圧を負方向に掃引すると,  $-1.4 \text{ V}$  において Ag の析出に起因する還元電流が観測され透過率が減少した。掃引を正方向に折り返すと,  $-0.5 \text{ V}$  において析出銀の溶解に起因する酸化電流が観測され透過率が上昇した。

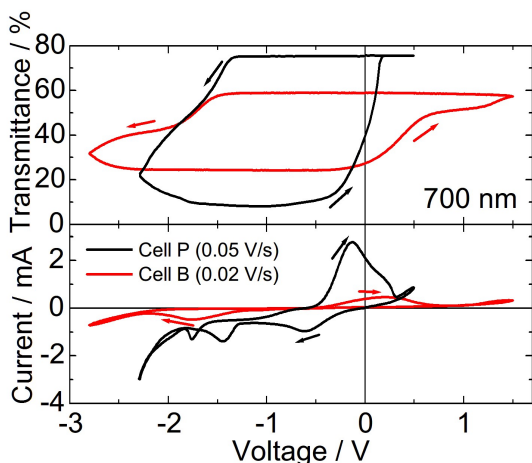


Fig. 2 Change in transmittance at 700 nm (top) and cyclic voltammogram (bottom) of cell P and B.

素子 B について電圧を負方向に掃引すると,  $-1.5 \text{ V}$  において Ag の析出に起因する還元電流が観測されると同時に透過率が減少した。掃引を正方向に折り返すと,  $-0.2 \text{ V}$  において析出銀の溶解に起因する酸化電流が観測され同時に透過率が上昇した。素子 P, B の両者について電圧の印加に伴って可逆的に透過率が変化することから, EC 素子として機能しているといえる。ただし, 透過率変化のレ

ンジ幅の大きさ, 電圧印加に伴う透過率変化の応答の早さについて, 素子 B は素子 P に対して劣る。これは, イオン交換膜を導入したことによって, 素子の抵抗が大きくなり, 銀の還元析出, 酸化溶解が共に起きにくくなっているためと考えられる。

Fig. 3 に素子 P, B において発色電圧印加ならびにその後開回路状態にした際の  $700 \text{ nm}$  における透過率変化を示す。発色電圧を印加すると, いずれの素子においても銀の還元析出により透過率が減少した。その後開回路状態にすると, 素子 P は電解質中の  $\text{Cu}^{2+}$  により析出銀が酸化溶解し, 約 150 秒後に初期状態の透過率まで上昇した。一方, 素子 B は 4800 秒以上経過しても透過率の変化は見られなかった。このことより, EC 素子に陰イオン交換膜を導入することで発色状態の長時間の保持が可能であることが明らかとなった。

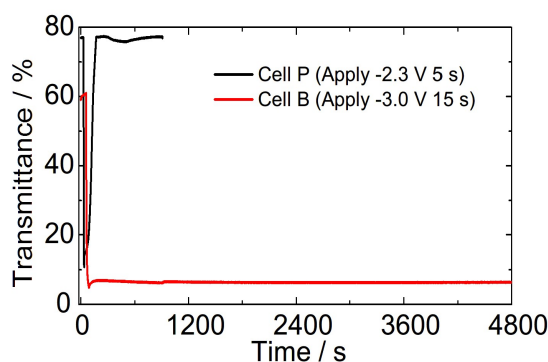


Fig. 3 Change in transmittance at 700 nm of cell P and B.

(2) 発色状態の明度ならびに色純度向上 各素子の発色時における彩度  $C^*$  および明度  $L^*$  を示す (Table 2)。銀イオン濃度の低下に伴い, マゼンタにおいて彩度, シアンにおいて明度の大幅な向上が見られた。

Table 2 Saturation value  $C^*$  and brightness value  $L^*$  at (a) magenta and (b) cyan state.

	(a) magenta		(b) cyan	
	$C^*$	$L^*$	$C^*$	$L^*$
① $[\text{Ag}^+] = 10 \text{ mM}$	21.3	67.9	17.0	57.1
② $[\text{Ag}^+] = 50 \text{ mM}$	6.58	64.0	18.2	41.7
③ $[\text{Ag}^+] = 150 \text{ mM}$	1.96	49.7	16.5	20.0

このことから, 銀イオン濃度の低下に伴い発色状態が向上することが明らかとなった。Fig. 4 に, 各素子における ITO 電極上への析出銀粒子の FE-SEM 像を示す。マゼンタおよびシアンどちらの発色においても, 同一の色相で異なる粒径を有している。また, 銀イオン濃度の低下に伴い析出銀粒径は小さくなっている。また, 原子間力顕微鏡による高さ方向の観察結果より, 銀イオン濃度の低い素子においてその析出粒子高さは高くなることが明らかとなった。銀イオン濃度の低い素子において, 高さ方向に粒子成長したことで,

マゼンタ発色においてプラズモン共鳴を誘発する粒子が多く析出したために彩度が向上したと考えられる。また、シアン発色において粒子同士の融着が減ったことで明度向上につながったと考えられる。さらに、各素子の発色時における電流値測定を行った結果から、銀イオン濃度の低下に伴う電流値の減少が認められた。このことから、銀イオン濃度の低い素子では、電流密度が小さく、銀イオンの流束が小さいと言える。銀イオン濃度の低い素子における粒子の高さ方向の成長は、銀イオンの流束の減少に起因していると考えられる。このように銀イオン濃度を変化させ、粒子の析出形状を制御することで、銀析出型カラーEC素子のマゼンタおよびシアン発色状態の向上が可能となった。

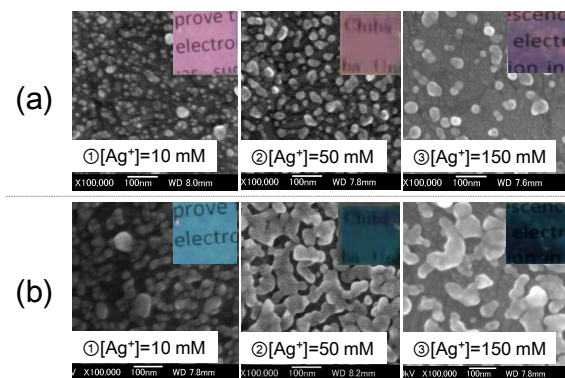


Fig. 4 FE-SEM images of deposited Ag of the EC cell at (a) magenta and (b) cyan state.

さらに、この電解質組成を有する素子への電荷条件を最適化することで、グリーン (G) の発現が可能となった。素子の吸収スペクトルおよびその際に ITO 電極上に析出した銀粒子の FE-SEM 像を Fig. 5 に示す。素子は、波長 450 nm および 650 nm 付近に吸収を持つ吸収的にもグリーン発色を示す。その際の銀粒子の析出形態を観測したところ、単分散性が高く (粒径約 50 nm) 異方性の小さい球状の銀ナノ粒子の析出が見られた。素子の電流値解析から、このような析出形態は銀イオンの供給速度の低下によって銀粒子が安定的に

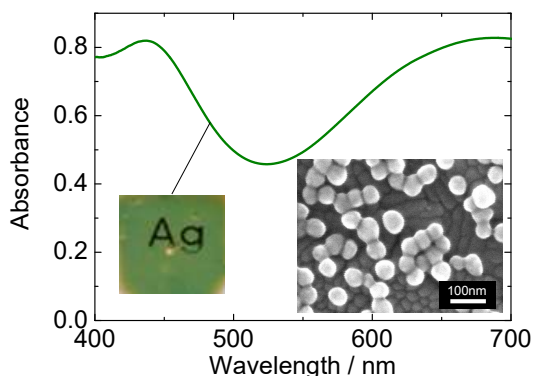


Fig. 5 Absorption spectrum of the EC device at green state. Inset: photograph of the device taken on light box and FE-SEM image of Ag deposit.

成長したためと考えられる。

析出銀粒子形態と光学特性との相関を検討するために、グリーン発色を発現した際の粒径約 50 nm の球状銀ナノ粒子に対し有限差分時間領域 (FDTD) 法計算を行った (Fig. 6)。単一球状粒子の場合、波長 400 ~ 500 nm に吸収を持つ一方で、球状粒子が 2 個並んだ場合、3 個を三角形に、4 個を四角形に近接させた場合は波長 600~700 nm に大きな吸収を示した。このことより、粒子同士が近接することで単独粒子による吸収帯以外の吸収帯を持つことが明らかとなった。以上のことから、均一粒径の球状銀ナノ粒子を安定して成長させることで、析出銀は単一粒子および凝集した銀ナノ粒子のふたつの吸収帯を示し、銀析出型 EC 素子において新たにグリーン発色が発現可能であることが明らかとなった。

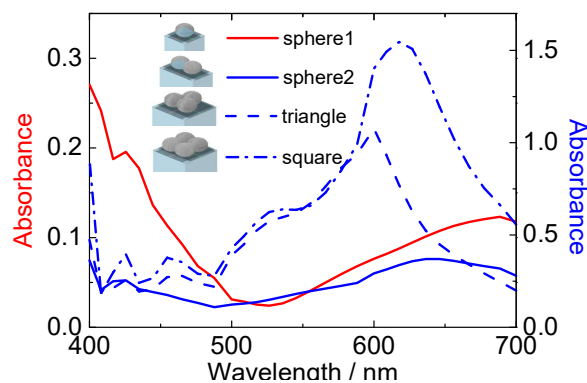


Fig. 6 Absorbance spectra of arrayed silver nanoparticles with a particle diameter of 50 nm calculated by finite-difference time-domain (FDTD) method.

以上を総合すると、金属電着ナノ粒子のプラズモン吸収制御型エレクトロクロミック素子は、単一素子から黒、ミラー、CMY、RGB の発現が可能であり、広い色域を発現できる可能性があることを初めて見出した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

①木村俊輔, 小野寺涼, 中村一希, 小林範久, Improvement of color retention properties of Ag deposition-based electrochromic device by introducing anion exchange membrane, MRS Commun., 査読有, Vol. 8, 2018, in press, DOI: 10.1557/mrc.2018.55

②木村遼太郎, 坪井彩子, 中村一希, 小林範久, Effects of silver halide complexes on optical and electrochemical properties of silver deposition-based electrochromic device, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 査読有, Vol.177, 2018, pp.128-133, DOI: 10.1016/j.solmat.2017.01.014

③常安翔太, 渡邊雄一, 中村一希, 小林範久, In situ measurements of electrode potentials of anode and cathode in organic electrochromic devices, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 査読有, Vol.163, 2017, pp.200-203, DOI: 10.1016/j.solmat.2017.01.035

④小野寺涼, 坪井彩子, 中村一希, 小林範久, Coloration mechanisms of Ag deposition-based multicolor electrochromic device investigated by morphology of Ag deposit and its optical properties, J. Soc. Info. Display, 査読有, Vol.24, 2016, pp.424-432, DOI: 10.1002/jsid.451

⑤坪井彩子, 中村一希, 小林範久, Chromatic control of multicolor electrochromic device with localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles by voltage-step method, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 査読有, Vol.145, 2016, pp.16-25, DOI: 10.1016/j.solmat.2015.07.034

[学会発表] (計 10 件) 海外招待講演のみ

①小林範久 (招待講演), Localized surface plasmon resonance (LSPR) based electrochromic cell for multicolor representation, The 4th International Workshop on Chromogenic Materials and Devices, 2018

②小林範久 (招待講演), LSPR band tunable Ag electrodeposition based electrochromic cell enabling multicolor representation, 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2017

③小林範久 (招待講演), Novel dual mode display with electrochemistry, 4th International Workshop on Nano and Biophotonics, 2017

④小林範久 (招待講演), Localized surface plasmon resonance based electrochromic cell for multicolor representation, The 14th International Conference on the Frontiers of Polymers and Advanced Materials, 2016

⑤小林範久 (招待講演), Multi-electrochromic device with localized surface plasmon resonance of silver nano-electrodeposit, 3rd International Workshop on Nano and Biophotonics, 2015

⑥小林範久 (招待講演), Color e-paper technology with electrochemistry toward printed electronics, 2015 The Annual Meeting and International Forum of IAPE, 2015

⑦小林範久 (招待講演), Color change device with silver electrodeposition and its mechanism, 44th Korean Society for Imaging and Technology Fall Meeting 2015, 2015

⑧小林範久 (招待講演), Silver electrodeposition based multicolor electrochromic device showing CMY three primary color states, Digital Fabri-

cation & Digital Printing 2015/NIP31, 2015  
⑨小林範久 (招待講演), Color e-paper technology with electrochemistry, 227th Electrochemical Society Meeting, 2015  
⑩小林範久 (招待講演), Novel electrochromism toward color e-paper and energy-saving technology, 2015 EMN-Optoelectronics, 2015

[図書] (計 2 件)

①金澤賢司, 中村一希, 小林範久, Springer, Luminescence in Electrochemistry “Control of Emission and Coloration in Electrochemical Systems and Its Applications”, 2017, 361 (175-213).

②小林範久, Springer, Handbook of Visual Display Technology “Electrochromic Displays”, 2016, 3564 (2493-2509).

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: エレクトロクロミック表示素子  
発明者: 小林範久, 中村一希, 小野寺涼  
権利者: 国立大学法人 千葉大学  
種類: 特許権  
番号: 特願 2016-016790  
出願年月日: 2016 年 1 月 31 日  
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 2 件)

名称: 調光素子の調光方法  
発明者: 小林範久, 中村一希, 坪井彩子  
権利者: 国立大学法人 千葉大学  
種類: 特許権  
番号: 特許第 6256881 号  
取得年月日: 2017 年 12 月 15 日  
国内外の別: 国内  
名称: 調光素子およびそれを含む製品  
発明者: 小林範久, 中村一希, 荒城真吾  
権利者: 国立大学法人 千葉大学  
種類: 特許権  
番号: 特許第 6004384 号  
取得年月日: 2016 年 9 月 16 日  
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等  
<http://photo-m.tp.chiba-u.jp/i-poly/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小林 範久 (KOBAYASHI NORIHISA)  
千葉大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号: 50195799

(2) 研究分担者

中村 一希 (NAKAMURA KAZUKI)  
千葉大学・大学院工学研究院・准教授  
研究者番号: 00554320