

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 31 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620193

研究課題名(和文) 電着銀のナノ粒径制御によるプラズモン吸収帯制御新奇カラーエレクトロクロミック素子

研究課題名(英文) Novel Color Electrochromic Device with Control of LSPR Band of Silver Nanoelectrodeposit

研究代表者

小林 範久 (Kobayashi, Norihisa)

千葉大学・融合科学研究科(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) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：酸化還元反応により可逆な色変化を示す現象、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を集めている。我々は銀イオンの電解還元析出・酸化溶解反応を用いたEC素子を構築してきた。特に、銀粒子は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、その粒径に応じた多様な発色を示す。本研究ではステップ電圧の印加により電解析出銀粒径を制御、銀電着型EC素子において赤および青状態の発現が可能であることを世界で初めて示した。さらに、これまで定電圧印加で実現した黒、鏡状態を加え、単一素子で透明から鏡、黒、赤、青の発色状態を可逆に発現可能なマルチカラーEC素子の構築に成功した。

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 focused on Ag-electrodeposition based EC device. It is known that Ag nanoparticles exhibit various optical states based on their localized surface plasmon resonance (LSPR). In order to realize color variation in Ag electrodeposition, we investigated the electrochemical formation of size-controlled Ag nanoparticles using a voltage-step method which consisted of the application of two successive different voltages (V1 and V2). Thus electrodeposited Ag nanoparticles exhibit red and blue color depending on the time for V2 voltage application. The color changes between transparent and colored states are reversible. Then, we firstly and successfully demonstrate the LSPR-based multicolor EC device exhibiting reversible color change in five optical states (transparent, silver mirror, red, blue, and black).

研究分野：化学・デバイス関連化学

キーワード：エレクトロデポジション 銀電着 ナノ構造化学 多色エレクトロクロミズム 局在表面プラズモン共鳴

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消色挙動であり、この技術を用いた表示・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顕在化する。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、単一素子からの複数発色が望まれている。

2. 研究の目的

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、広義のエレクトロクロミック素子と言える。

本研究では、我々がこれまで提案してきた透明・黒・鏡状態を単一素子から発現できる銀電着型EC素子(電極上への銀の電解還元析出・酸化溶解による発消色変化)をさらに発展的に展開し、単一素子から上記、透明・黒・鏡状態に加え、有彩色をも発現可能なマルチカラー発色EC素子を実現することを目的とした。

すなわち、これまでの研究から上記銀電着型EC素子における特に黒発色が、異なるナノ粒子径電着銀の多重プラズモン吸収に基づくことを明らかにしてきた。すなわち、電着銀の粒径を均一任意に制御できれば粒径に起因した局在表面プラズモン吸収(色)を誘起でき、従来のECとは全く異なる新奇な多色カラーECを発現できるとの発想に至った。

すなわち、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違うため、素子へパルス電圧をステップ印加すること(図1)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。さらに、電着ナノ銀粒子の粒径と吸収・反射光学特性との相関からプラズモン吸収に関する知見を整理し、単一素子からのマルチカラー化を可能とするこれまでに例のない多色発色EC素子を実現した。

3. 研究の方法

具体的な研究遂行の方法論は以下となる。EC材料として硝酸銀(AgNO_3)を50 mM、支持電解質として臭化リチウム(LiBr)を250 mM、メディエーターとして塩化銅(CuCl_2)を10 mMの濃度でジメチルスルホキシド

(DMSO)に溶解させ、EC溶液を調製した。この溶液にゲル化剤として10 wt.% ポリビニルピロリドンを加えることでゲル電解質を調製した。また、ITO粒子修飾電極は、ITO電極上にITO粒子分散液を500 rpm 5秒、1500 rpm 15秒スピコートし、250°Cで60分焼成することで作製した。

両極を平滑ITO電極とし、500 μm スペースを介しこのゲル電解質を挟みこむことで2極素子Aを作製した。また、作用極を平滑ITO電極、対極をITO粒子修飾電極とし2極素子Bを作製した。

素子Aに対し、サイクリックボルタンメトリ(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。また、第1電圧-4.0 V (20 ms)、第2電圧-1.6 Vのステップ電圧を印加し、透過スペクトルの時間変化を観察した。さらに、同様のステップ電圧または定電圧-2.5 Vを印加し、その際に電極表面に析出した銀粒子をSEMを用いて観察した。また、素子Bに定電圧またはステップ電圧を印加し、その際の素子の光学的変化を観察した。

4. 研究成果

素子AのCV測定結果および700 nmにおける透過率変化を図1に示す。電圧を負方向に掃引すると、-2.1 Vから銀イオンの還元起因する電流が観測され、それに伴い透過率が減少した。このことから、銀粒子の核生成臨界電圧は-2.1 Vであり、これより負電圧を印加した際に核が生成することが示された。折り返して正方向に電圧を掃引すると、還元電流が減少し-1.3 Vにおいて電流値が0 mAとなった。このことから、銀粒子の成長臨界電圧は-1.3 Vであり、-2.1から-1.3 Vの間の電圧を印加した際は新たな核は生成せず、粒子成長のみが進行すると考えられる。

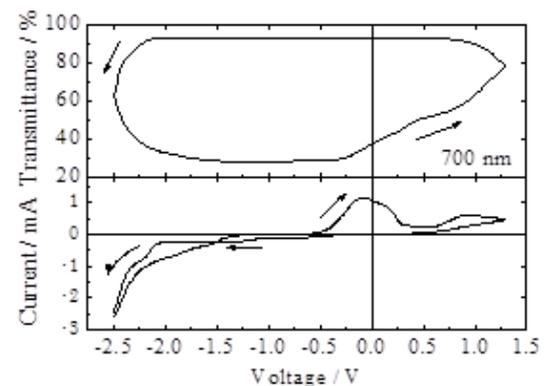


図1 素子Aの(下段)CV測定結果および(上段)透過率変化

これらの結果、および種々の印加電圧検討より、ステップ電圧のパラメーターを以下のよう設定した。

第1電圧: $V_1 = -4.0 \text{ V}$, $t_1 = 20 \text{ ms}$

第2電圧: $V_2 = -1.6 \text{ V}$

第1電圧 V_1 は、核生成を促すために核生成

臨界電圧より負電圧とした。第2電圧V2は、粒子成長が進行する-1.3 Vより負電圧、かつ新規の核生成を抑制するため核生成臨界電圧-2.1 Vより正電圧とした (図 2)。

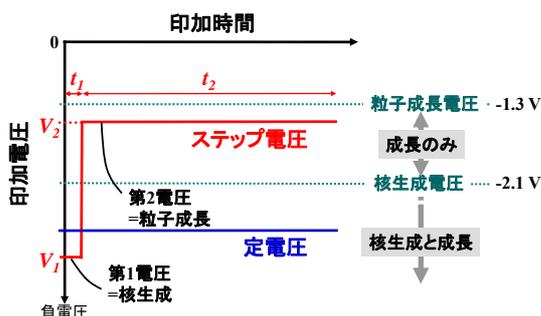


図 2 核生成および粒子成長と印加電圧の相関

素子 A に対しステップ電圧を印加した際の透過スペクトルの時間変化を図 3(a)に示す。第2電圧印加時間 t_2 に応じて透過スペクトルが変化した。ステップ電圧印加後 5 s 程度で波長域 500~540 nm の透過率が減少し、時間の変化とともに透過率の極小波長が長波長側にシフトした。第2電圧印加 20 s 後には波長域 620 nm に透過率極小値を有するスペクトルが観察された。この際の素子をライトボックス上で観察した写真を図 3(b)に示す。素子の色は $t_2 = 4$ s 程度で赤色となり、その後徐々に青色へと変化し、透過スペクトル変化とよく一致した。以上より、ステップ電圧の印加時間を制御することで、銀析出型 EC 素子において有彩色である赤および青色を選択的に発現可能となることが明らかとなった。

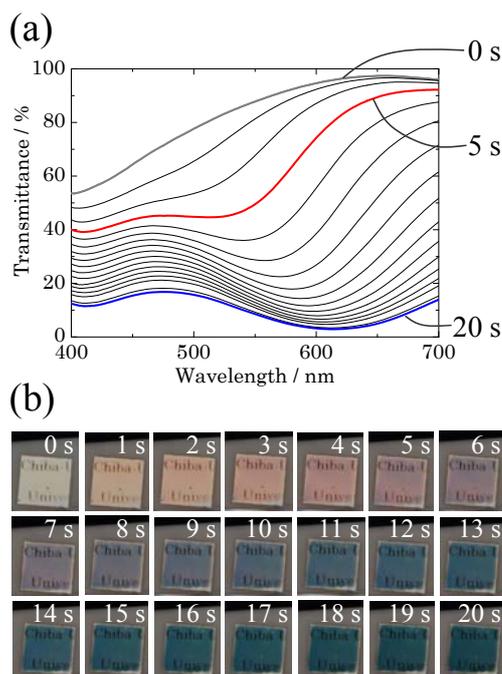
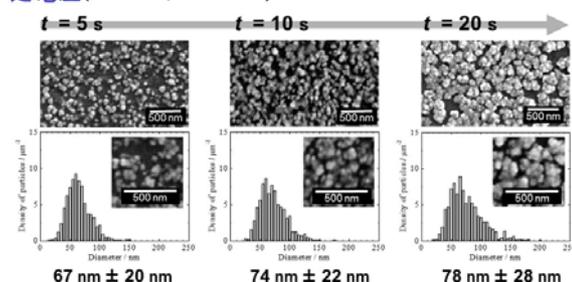


図 3 ステップ電圧印加時における素子 A の (a) 透過スペクトル時間変化および (b) 色変化

赤および青状態の発現機構を解明するため、SEM を用いて電極上に析出した銀粒子の表面形状を観察した。また、これらの SEM 像から析出した銀粒子の粒径を測定し、粒径分布を調べた。図 4 に、定電圧またはステップ電圧を 5~20 s 印加した際に析出した銀粒子の SEM 像および粒径分布の時間変化を示す。-2.5 V の定電圧を 20 s 印加すると、粒子径は 78 nm に成長した。粒径の標準偏差も電圧印加時間に伴い大きくなり、粒径にばらつきのある銀粒子が得られた。これは、核生成臨界電圧より大きな電圧を印加し続けたことにより、核生成が次々と生じ、それぞれの粒子の成長期間が異なったためと考えられる。一方、ステップ電圧印加素子では定電圧印加素子と比較し、粒径のそろった銀粒子が得られた。これは、ステップ電圧を印加した素子では第1電圧印加による核生成後、第2電圧印加時は粒子成長のみが進行し、全ての粒子が同程度に成長したためと考えられる。また、ステップ電圧印加 5 s 後には平均粒径 43 nm の均一な粒子が得られ、20 s 後には粒子径は 56 nm へと増加した。銀粒子の成長に伴い LSPR 帯が長波長シフトしたために、素子の色がステップ電圧印加時間に応じて赤から青へ変化したと考えられる。以上の結果より、ステップ電圧印加により銀粒子の粒径制御が可能となり、銀析出型 EC 素子において赤、青状態を発現できることが示された。

定電圧 ($V = -2.5$ V, $t = 5 \sim 20$ s)



ステップ電圧 ($V_1 = -4.0$ V, $t_1 = 20$ ms \rightarrow $V_2 = -1.5$ V, $t_2 = 5 \sim 20$ s)

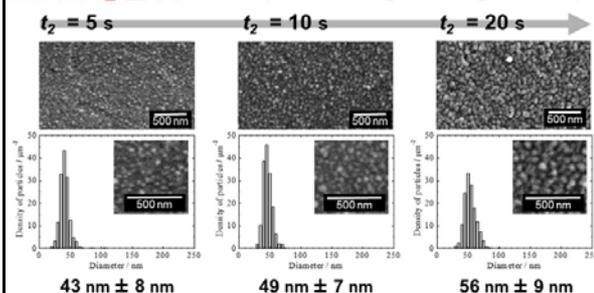


図 4 定電圧およびステップ電圧印加時に析出した銀粒子の SEM 像および粒径分布
定電圧 (上) : -2.5 V, 5 s 後, 10 s 後, 20 s 後
ステップ電圧 (下) : -4.0 V, 20 ms, その後, -1.5 V, 5 s 後, 10 s 後, 20 s 後

次に、ステップ電圧印加後に素子の色相や明度がどのような変化するか定量的に評価するため、 $L^*a^*b^*$ 色空間座標を用いて解析を行った。EC素子に、第1電圧-4.0 V (20 ms)、第2電圧-1.6 Vのステップ電圧を印加し続けたのち、各時間における $L^*a^*b^*$ 値を図5に示す。消色時における $L^*a^*b^*$ 値はそれぞれ 99.9, 0.757, 17.4 であり透明度が高く、薄黄色の状態であることが客観的にも理解できる。第2電圧印加とともに a^*b^* 値は時計回りに変化し 18秒後には-7.09 および-18.3の値を示した。すなわち、時間とともに赤、マゼンタ、青、シアンの順に変化し、一つのセルから電着銀の粒径に依存した色調が得られることが明らかとなった。一方、 L^* 値は時間とともに減少しており、電極上に生成した電着銀が光をブロックしていることがわかる。この傾向はセルの透過率が時間とともに減少していることを支持している。これらの結果は、ステップ電圧印加により色調は、赤、青だけでなく、減法混色系三原色のうちの二色であるシアンとマゼンタを発現できることを示唆している。

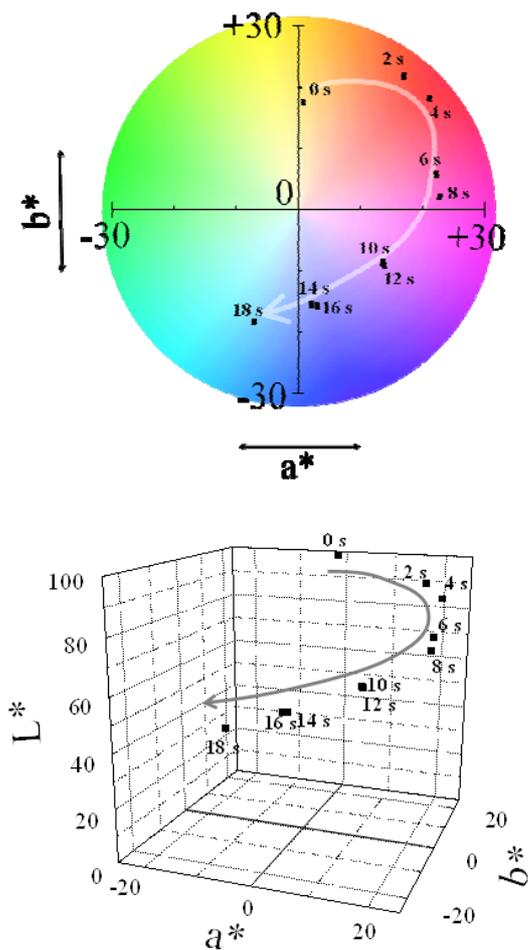


図5 $L^*a^*b^*$ 色空間座標系(上)ならびに3次元図(下)を用いた銀電着EC素子へのステップ電圧印加後の定量的色評価

最後に、多彩な発色が可能な銀析出型マルチカラーEC素子を構築するため、作用極に平滑ITO電極、対極にITO粒子修飾電極を用いた素子Bを構築した(図6(a))。定電圧印加によりITO粒子修飾電極上に銀を析出させることで黒状態(図6(b))、平滑ITO電極上への銀の電着により鏡状態(図6(c))が発現した。また、ステップ電圧を印加することで、電圧印加時間に応じて赤(図6(d))および青(図6(e))への発色が可能であるため、単一素子で透明状態から、鏡、黒、赤、青の4種の発色状態を可逆に発現可能なEC素子の構築に成功した。

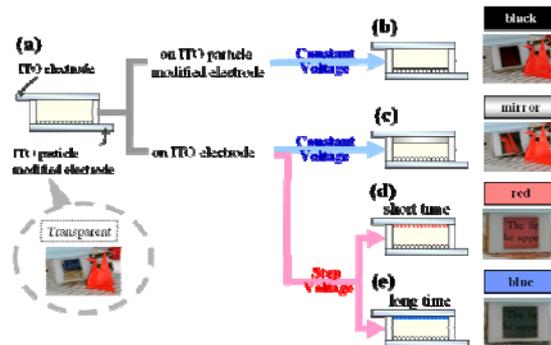


図6 素子Bに種々の電圧を印加した際の色変化 (a) 電圧印加前：透明状態, (b) +2.5 V 20 s : 黒状態, (c) -2.5 V 20 s : 鏡状態, (d) -4.0 V 20ms, -1.6 V 1 s : 赤状態, (e) -4.0 V 20ms, -1.6 V 3 s : 青状態

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 7件)

- ①坪井彩子, 中村一希, 小林範久, Multicolor Electrochromism Showing Three Primary Color States (Cyan-Magenta-Yellow) Based on Size- and Shape-Controlled Silver Nanoparticles, Chemistry of Materials, 査読有, 2014, vol.26, pp.6477-6485, 10.1021/cm5039039
- ②坪井彩子, 中村一希, 小林範久, Effect of Morphology of Electrode on the Coloration of Silver Deposition-Based Electrochromic Device, Journal of The Imaging Society of Japan, 査読有, 2014, vol.53, pp.265-271, 10.11370/isj.53.265
- ③坪井彩子, 中村一希, 小林範久, A Localized Surface Plasmon Resonance-Based Multicolor Electrochromic Device with Electrochemically Size-Controlled Silver Nanoparticles, Advanced Materials, 査読有, 2013, vol.25, pp.3197-3201, 10.1002/adma.201205214
- ④坪井彩子, 中村一希, 小林範久, Chromatic characterization of novel multicolor reflective display with electrochemically

size-controlled silver nanoparticles, Journal of the Society for Information Display, 査読有, 2013, vol. 21, pp. 361-367, 10.1002/jsid.191

〔学会発表〕(計 9 件)

① 小林範久 (招待講演), Reflective and emissive dual mode display with electrochromism and electrochemiluminescence, International caparica conference on chromogenics and emissive materials, 2014 年 09 月 08 日～2014 年 09 月 10 日, Caparica (Portugal)

② 坪井彩子, 中村一希, 小林範久, Novel Silver Deposition-based Color Electrochromic Device Enabling Subtractive Three Primary Colors, 11th International meeting on electrochromism, 2014 年 08 月 31 日～2014 年 09 月 04 日, Taipei (台湾)

③ 小林範久, 中村一希, 坪井彩子, Novel Multicolor Electrochromic Device Based on Localized Surface Plasmon Resonance of Electrodeposited Silver Nanoparticles, E-MRS 2014 spring meeting, 2014 年 05 月 26 日～2014 年 05 月 30 日, Lille (France)

④ 坪井彩子, 中村一希, 小林範久 (招待講演), Silver Deposition Based Electrochromism as a Color e-Paper Technology, International Display Workshop 2013, 2013 年 12 月 04 日～2013 年 12 月 06 日, 札幌コンベンションセンター (北海道・札幌)

⑤ 小林範久 (招待講演), Novel e-Paper Technology with Electrochemistry, 18th Romanian International Conference on Chem. & Chem. Eng., 2013 年 09 月 04 日～2013 年 09 月 08 日, Sinaia (Romania)

⑥ 小林範久 (招待講演), Electrochemical Display for Color e-Paper and Dual Mode Display, SID DISPLAYWEEK 2013, 2013 年 05 月 19 日～2013 年 05 月 24 日, Vancouver (Canada)

〔図書〕(計 1 件)

① 小林範久, Springer, “Electrochemical Luminescence” in Encyclopedia of Applied Electrochemistry, 2014, 総頁 2106(pp.658-663)

〔産業財産権〕

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

〔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・大学院融合科学研究科・教授

研究者番号 : 50195799

(2)研究分担者

中村 一希 (NAKAMURA KAZUKI)
千葉大学・大学院融合科学研究科・助教
研究者番号 : 00554320