

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：32708

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13980

研究課題名(和文) 3状態スマートウィンドウの陰イオン濃度制御による可逆/不可逆切替機構に関する研究

研究課題名(英文) Study on reversible / irreversible switching mechanism of 3state smart-windows by anion concentration control

研究代表者

内田 孝幸 (Uchida, Takayuki)

東京工芸大学・工学部・教授

研究者番号：80203537

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：銀の成長過程に基づく銀ナノ粒子の粒径や粒度分布に着目し、それらを電界強度、電圧波形、溶液における銀イオン濃度からコントロールした。その結果、電極界面付近でのイオン濃度によって銀の核発生の頻度が変わるために、形成されるナノ粒子の大きさや、粒度分布が異なることによって、透明から鏡や黒といった表示が可能な事を示した。さらに、凝集やマイグレーションが起き易い銀ナノ粒子の安定化のために銀のフェルミ準位(E_f)がその周囲の E_f よりも低いときに安定であるという指針を元に、エネルギー準位の観点から検討を行った。その結果、特定の有機化合物の自己組織化単分子膜の形成などによって引き起こされていることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We focused on the particle size and distribution of the particle size of silver nanoparticles based on the growth process of silver and controlled them from electric field intensity, voltage waveform, and silver ion concentration in solution. As a result, the frequency of nucleation of silver changes depending on the ion concentration in the vicinity of the electrode interface, so that the size and the distribution of particle size formed nanoparticles are different. Finally, it is possible to indicate from transparent to mirror or black state.

Further, from the viewpoint of energy level, based on the guideline that the silver Fermi level (E_f) is stable when it is lower than the surrounding E_f in order to stabilize the silver nanoparticles which tend to aggregate and migrate Study was carried out. As a result, it was revealed that it is caused by the formation of a self-assembled monolayer of a specific organic compound.

研究分野：電子デバイス

キーワード：銀ナノ粒子 フェルミ準位 スマートウィンドウ 安定性 プラズモン

1. 研究開始当初の背景

銀イオンを含む溶液を対向させた透明導電膜に挟み込んだ構造によって、透明エレクトロクロミック素子を作製した。無バイアスでは透明なこの素子に適切な電圧を印加することで、片側の電極に銀が析出し、鏡状態や黒色状態を呈色することができる。この素子は銀イオンと Br の陰イオンのバランスとる (AgBr の溶解度を小さくする) ことによって、無バイアス時には透明で電圧を印加することによって、電極面で還元された鏡状態となる。この反応は可逆的に生ずることが可能であるが、応用であるスマートウィンドウの観点からすれば、高速に変色すること、状態を固定するという、相反する事象を実現することは、新しい画像表示技術であるだけでなく、遮熱・断熱窓に応用可能で、省エネルギーといった社会的ニーズにも位置づけられる。さらに、銀のナノ粒子は凝集やマイグレーションを起こし易くその、粒子の状態を保持することが難しい。特に今回のように、必要な時だけ (アクティブに) 必要な形で固定化するためには、さらなる、銀の安定化に関する知見が必要である。以上の 2 点の問題を克服し、プラズモン現象を用いた、可逆的なスマートウィンドウの実現が望まれている。

2. 研究の目的

本研究では、3 状態スマートウィンドウの陰イオン濃度制御による可逆 / 不可逆切替機構に関する有意な知見を得るために、Ag に特に注目し、これらのナノ粒子を可逆的に金属 (メタル) / イオンに切替える有効な方法を探索する。さらに、銀ナノ粒子を安定させる知見に関して、すでに、その劣化は酸化によって始まることは分かっていたが、その電子構造特にフェルミ準位のシフトに注目しながら、安定化した銀ナノ粒子の生成を目的とし、その結果としてプラズモン現象を用いた、可逆的なスマートウィンドウの実現の知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) スマートウィンドウ実現の検証のため、まず、その変化 (透明 ~ 鏡、透明 ~ 黒色) といった変化の呈色の機構を主に調べた。鏡状態は銀鏡反応に代表される、金属銀の表示色によって理解できるが、黒色表示は、銀ナノ粒子のプラズモン吸収の帯域が広いことによって起こる。これは、構造色の観点からすれば、銀ナノ粒子の粒径の粒度分布が広いことに起因している。そこで、銀のナノレベルでの核発生や、核成長を、印加バイアス電圧の形状 (一定電圧や、2 段階電圧、パルス波形など) や電極のナノレベルでの電極の微細形状を変化させることによって銀のナノ粒子の粒度分布を制御した。

(2) 大気中の銀ナノ粒子の安定性に関しては、媒体がゼラチンの場合には、その水溶液の pH、水素イオン濃度の調整によって、その安定性について光電子収量分光 (PYS) の測定を主に用いて、そのフェルミ準位の変化と安定について検討した。さらに、これらの安定化を、電気的観点 (エネルギー準位) の観点に立って AgI の単層を含む特定の有機化合物の自己組織化単分子膜 (SAM) 例えば、TAI と PMT を表面に形成による電子構造の相違を調べた。

4. 研究成果

前述の方法によって、(1) その結果、銀ナノ粒子の粒度分布を狭くし、その直径を 10nm 程度から、大きい粒径に変化させることで、それに対応するプラズモン吸収が青 ~ 赤に変化する。これに伴って、この素子が示す色はイエロ ~ マゼンタ ~ シアンを示した。また、適切な粒度分布とすることで、赤や青にも呈色した。さらにこれらの陰イオン濃度制御のために、これまでの DMSO 溶媒以外の様々な溶媒を検討し、IPA を混合した場合、呈色に関わる応答速度が変化した。以上より、3 状態スマートウィンドウの発現機構を銀ナノ粒子のプラズモン吸収から明らかにした (論文)。

また、(2) 大気中での銀ナノ粒子の酸化劣化は、ゼラチンを用いてそのフェルミ準位を銀ナノ粒子より高く調整することにより抑制できることを示した。さらに、粒子の周囲 (大気由来の被膜、媒体) のフェルミ準位が大気からの種々の活性気体によって決められ、大気由来の被膜はその成分が吸着と脱着を繰り返しつつ変動し補給されていることを示す実験結果を得た。また、水溶液の滴定からゼラチンが強い緩衝能を有し、銀ナノ粒子への大気の変動の影響を和らげることが示唆された (論文)。

このように潜像中心の安定化には酸化防止が有効であるが、媒体に包まれた現像銀の劣化の抑制には酸化防止だけではなく、媒体中の銀イオンの拡散を抑制することが重要となる。両者の相違は、TAI と PMT が潜像中心と現像銀に与える影響の相違に現れている事を示した (論文)。

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)

Tani Tadaaki, Kan Ryota, Yamano Yuka, Uchida Takayuki, Stabilization of Ag nanostructures by tuning their Fermi levels, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有、57、2018、055001 ~ 055001

DOI : 10.7567/JJAP.57.055001

谷忠昭、菅亮太、山野侑香、内田孝幸、大気中での銀ナノ粒子の安定性：フェルミ準位と酸化、*日本写真学会誌*、査読有、第 80 巻、2017、pp.104-110

Ryota Kan, Yuka Yamano, Tadaaki Tani and Takayuki Uchida, MoO_x/Ag/MoO_x transparent electrode by solution process, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有、56、2017、05EB05-1~05EB05-5

DOI : 10.7567/JJAP.56.05EB05

Daichi Hamaguchi, Shin-ichi Kobayashi, Takayuki Uchida, Yutaka Sawada, Hao Lei and Yoichi Hoshi, Improvement in luminance efficiency of organic light emitting diodes by suppression of secondary electron bombardment of substrate during sputter deposition of top electrode films, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有、55、2016、106501-1~106501-4

DOI : 10.7567/JJAP.55.106501

市川正人、菅亮太、谷忠昭、内田孝幸、パルス幅変調 (PWM) を用いた電気化学的銀電着によるカラー表示に向けた透明 - 緑の可逆変化の検討、*日本画像学会誌*、査読有、54 巻、2015、pp.276-283

DOI : 10.11370/isj.54.276

〔学会発表〕(計 9 件)

谷忠昭、山野侑香、菅亮太、内田孝幸、金属 / 有機層界面の電子構造に基づく銀ナノ粒子の経時安定化、第 65 回応用物理学会春季学術講演会、2018 年 3 月

内田孝幸、菅亮太、關成之、谷忠昭、ゼラチンをゲル化電解質のホストポリマーとして用いた銀電着型透明スマートウィンドウに関する研究、*日本写真学会、画像関連学会 第四回秋季大会*、2017 年 11 月

谷忠昭、山野侑香、菅亮太、内田孝幸、光デバイス用銀ナノ構造体の電子構造と安定性、第 36 回固体・表面光化学討論会 (光化学協会、日本化学会、触媒学会、電気化学会)、2017 年

谷忠昭、菅亮太、山野侑香、内田孝幸、プラズモニック銀ナノ粒子の電子構造と安定性、2017 年光化学討論会、2017 年

H. Suzuki, W. Fujimoto, K. Suzuki, Y. Henmi, Y. Seki, T. Sasaki, K. Pak, S. Seki, T. Suenaga, K. Kumagai, T. Satoh, T. Uchida, Flexible SnO₂ Electrodes Prepared by Spray Deposition Processes for Ag Deposition-Based Three-Way EC Device, *The 24th International Display Workshops (IDW'17) EPp1 - 4L*, (2017)

R. Kan, Y. Yamano, T. Tani, T. Uchida, Y. Tabira and I. Yashima, Characteristics of MoO₃/Ag/MoO₃ Transparent Electrode and Their Electronic Structure, *10th International Symposium on Transparent Oxide and Related Materials for Electronics and Optics (国際学会)*, 2017 年

菅亮太、山野侑香、谷忠昭、内田孝幸、酸化モリブデンと銀を用いた積層構造透明導電膜の発現機構の研究、2017 年度 *日本写真学会年次大会*、2017 年

谷忠昭、菅亮太、山野侑香、内田孝幸、銀ナノ粒子の劣化機構 - 腐食理論から固体物理へ、2017 年度 *日本写真学会年次大会*、2017 年

谷忠昭、菅亮太、山野侑香、内田孝幸、銀ナノ粒子の劣化の要因分析と対策 酸化、硫化 & Ag⁺の拡散、*ナノ学会第 15 回大会*、2017 年

谷忠昭、菅亮太、山野侑香、内田孝幸、銀ナノ粒子の安定性：銀塩写真からプラズモニクスへの展開、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、2017 年

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 孝幸 (UCHIDA, Takayui)
東京工芸大学・工学部・教授
研究者番号：80203537

(2) 研究分担者

關 成之 (SEKI, Shigeyuki)
仙台高等専門学校・総合工学科・准教授
研究者番号：50449378

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()