

キャッピング剤を含む 銀析出型 EC 素子における光変調特性

SATテクノロジー・ショーケース2026

■ はじめに

電気化学的な酸化還元反応によって物質の色調を可逆的に制御する素子はエレクトロクロミック (Electrochromic; EC) デバイスと呼ばれ、電子ペーパー (e-paper) やスマートウィンドウ等への展開が期待される。我々は、透明電極上での金属銀を可逆な析出・溶解に基づくマルチカラーEC素子について報告を行ってきた^{ref)}。この銀析出型EC素子は、電圧印加手法や電極形状を工夫することで、作用極上に銀薄膜や多孔質析出銀を生成させ、鏡面や黒色の可逆な発現を可能とした。また、銀の核生成と粒子成長を分離した多段階の電圧印加手法を導入することで析出銀ナノ粒子の粒径を制御し、局在表面プラズモン共鳴に基づくシアン、マゼンタ、イエローなど多様な有彩色の発現を初めて実現した。より精密な析出銀ナノ粒子の形態制御によるEC素子特性の向上のため、金属ナノ粒子のキャッピング剤として知られているエチレンジアミン四酢酸の誘導体であるジアミノプロパン四酢酸(DPTA) (図1)を用い、銀析出における電気化学および光学特性に与える影響を評価した。

■ 平滑電極上での透明・黒・鏡状態の任意制御

EC素子の電気化学および光学特性の検討より -2.2 V以上の負電圧を印加すると、カソード電極上で銀イオンの還元反応に起因する金属銀が析出し、更に -2.9 V以上の負電圧を印加すると、DPTAの還元反応が生じることが分かった。この結果から、従来のEC素子のように銀イオンのみを還元析出させる電圧と、銀イオンとDPTAが協奏的に還元する電圧に分けられる。例えば、透明状態の素子に対して、 -2.7 Vを20秒印加して平滑なITO電極上に銀を析出させると、反射率が大幅に上昇し鏡状態を発現する(図2左)。また、同様の平滑なITO電極に対して -3.2 Vを20秒印加すると、銀イオンとともに還元反応を起こしたDPTAが銀イオンの還元析出に影響を与えることで銀析出面は多孔質な三次元構造を形成し、黒色を呈した(図2右)。

本来黒色を生じさせるには電極表面を粒径数10 nmのITOナノ粒子で修飾した凹凸電極面に銀を析出させる必要があった。キャッピング剤DPTAを添加することで、印加電圧により平滑なITO電極上での銀析出において鏡面状態と黒発色の任意な発現が可能となった。

DPTAを添加したEC素子の実用性の評価のため、可逆性、サイクル安定性の評価を行った(図3)。透明状態と鏡面状態の繰り返しでは、還元電圧 -2.3 Vを25秒、酸化電

圧 2.0 Vを6秒、 0.0 Vを30秒で1サイクルとした(図3左)。透明状態と黒発色状態の繰り返しでは、還元電圧 -3.2 Vを6秒、酸化電圧 2.0 Vを3秒、 0.0 Vを15秒で1サイクルとした(図3右)。どちらにおいても、78%以上の高い透過率変化量を50サイクル維持していることから、安定して鏡面状態や黒色を可逆的に呈することが示された。

■ 参考文献

A. Tsuboi, K. Nakamura and N. Kobayashi, "A Localized Surface Plasmon Resonance-Based Multicolor Electrochromic Device with Electrochemically Size Controlled Silver Nanoparticles," Adv. Mater. 2013, 25, 3197-3201.

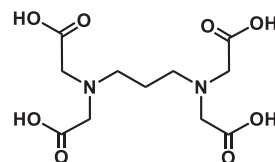


図1. DPTAの構造式

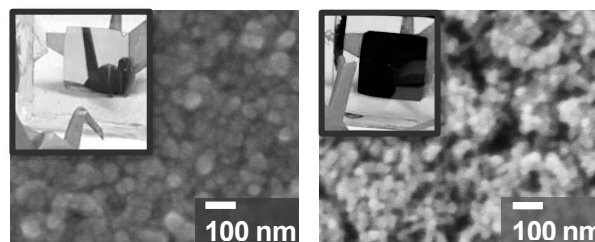


図2. DPTA 非還元電圧印加時(-2.7 V、140 秒)の銀析出面のFE-SEM画像と外観写真(左)、DPTA還元電圧印加時(-3.2 V、100 秒)の銀析出面のFE-SEM画像と外観写真(右)

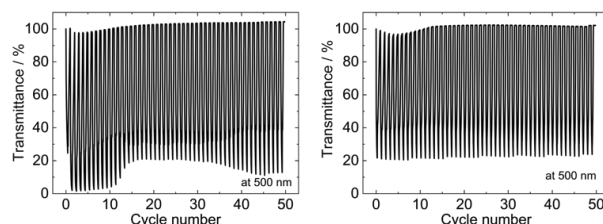


図3. -2.3 V(25 秒)、 2.0 V(6 秒)、 0.0 V(30 秒)を50回繰り返した時の波長500 nmにおける透過率変化(左)、 -3.2 V(6 秒)、 2.0 V(3 秒)、 0.0 V(15 秒)を50回繰り返した時の同様の透過率変化(右)

代表発表者 梅谷 虎太郎 (うめたに こたろう)
所 属 千葉大学大学院 融合理工学府
中村 一希研究室
問合せ先 25wm2215@student.gs.chiba-u.jp
〒263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町 1-33
千葉大学工学部 8 号棟 3 階東
TEL:043-290-3457 FAX:043-290-3457

■キーワード: (1) エレクトロクロミズム
(2) 銀
(3) 局在プラズモン共鳴
■共同研究者: 小林 範久・中村 一希 (千葉大学)
宇治 駿 (東京工芸大学)