

# 金属様光沢膜を用いたエレクトロクロミック反射素子の製作 Fabrication of Electrochromic Reflective Device using Metallic Luster Film

山田勝実\*, 矢島 仁\*  
Katsumi Yamada, Hitoshi Yajima, \*

東京工芸大学、243-0297 神奈川県厚木市飯山南5-45-1  
\* 5-45-1, Iiyama-minami, Atsugi, Kanagawa, 243-0297, Japan

## 概要

色素膜の電気化学的酸化還元により、金属様光沢のON-OFF制御を行うことを目的に反射型エレクトロクロミック素子を構築した。メチレンブルー膜では反射率の増減が認められた。ポリチオフェン誘導体膜からは金属様光沢の色調変化が認められた。

## はじめに

有機色素の中にはその固体状態で液状とは異なる色調を示すものがある。ベニバナ色素のように液状では紅色であるが、塗って乾かすことで光沢のある緑色の色調を示す。私たちはいくつかの色素で同じような金属様光沢を示す色素固体膜について反射特性を調べてきた。それらの中で、これらの反射色が色素の光吸収にかかわる化学結合内の結合電子が重要な役割を果たしていることを明らかとした。これらの結論から、結合電子の状態を変化させることができれば、反射現象そのものや反射色を任意に切り替えることが可能になると考えた。私たちはこの30年あまり、色素や導電性高分子の透過色を電気化学的に制御するエレクトロクロミズムの研究を行ってきた。色素の金属様光沢の研究とエレクトロクロミズムの研究を組み合わせることで、金属材料を用いない調光ミラーの実現を目指す研究を思い立った。

## 2. 方法

### 2.1 測定試料の作製方法

クリスタルバイオレットをクロロホルムに溶解させ、スライドガラスに滴下し、クリーンベンチ内で風乾燥して膜が得られた。メチレンブルーを中性リン酸塩緩衝液に溶解させたものを重合溶液に用いた。メチレンブルーの電解重合はITO透明電極を作用電極、銀塩化銀ワイヤーを参照電極、白金線を対向電極に用いて、-600 mVから+1200 mVの範囲で印加電位をサイクル走査 (50回) して行ってメチレンブルー重合体膜を得た。[1] ポリチオフェン誘導体膜の調製では、ブタノールと水を体積比で9:1とした混合溶媒を用いて、3-メトキシチオフェンおよび過塩素酸リチウム、ドデシル硫酸ナトリウムを溶解させたものを重合液とした。[2] 電解重合はITO透明電極を作用電極、銀塩化銀ワイヤーを参照電極、白金

線を対向電極に用いて、-1000 mVと+1400 mVの定電位を交互に印加する方法 (MSPS重合) で行った。

## 3. 結果

### 3.1 クリスタルバイオレット

図1のようにクリスタルバイオレット膜は金色の金属様光沢を示した。反射率は20%程度と高くは



Fig. 1 Images of crystal violet films before and after base treatment.

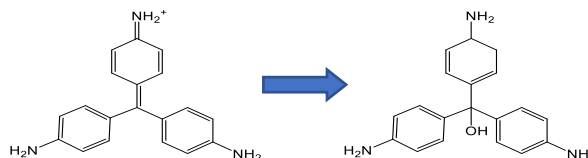


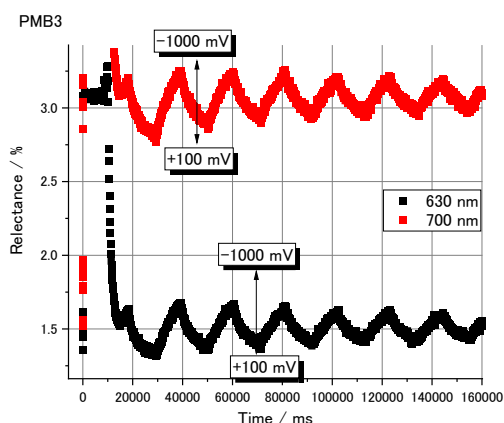
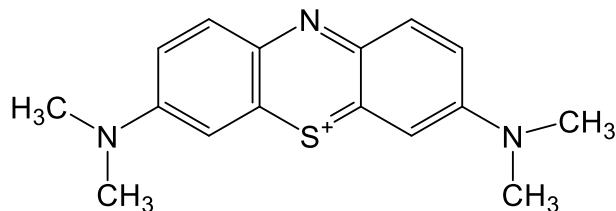
Fig. 2 Change in chemical structures of crystal violet before and after base treatment.

ないが、模型を鏡のように映し出している。この膜をアルカリ処理すると反射率が低下し色調が変化した。図2に示したように、クリスタルバイオレットの中心の二重結合炭素に水酸基が置換された結果クリスタルバイオレットの色が薄くなり、反射も弱くなったものと考えられる。

### 3.2 メチレンブルー重合体

メチレンブルーのエタノール溶液をスライドガラス上に滴下すると赤紫色の金属様光沢を示す膜が形成される。この膜は電気化学活性ではあるが電解液に溶け出すために不溶化を行う必要があり、メチレンブルーの電解重合を行った。得られた重合膜の膜厚が大きくならな

かったので金属様光沢は弱いものとなった。しかしながら反射スペクトルには単量体と同様に波長630 nmに反射極大が現れた。モニター波長を630 nmとして重合膜の酸化還元による反射率変化を測定した。その結果を図3に示した。確かにメチレンブルー重合膜の電気化学的酸化還元による反射率の増減が認められた。

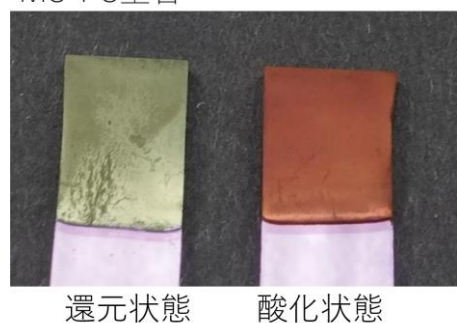
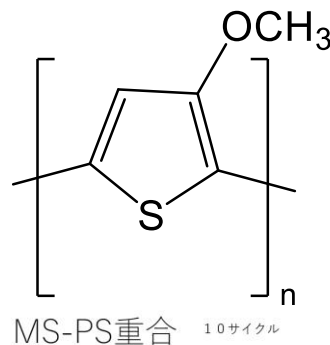


**Fig. 3** Chemical structures of methylene blue and change in reflectance of methylene blue film at wavelengths of 630 nm and 700 nm by applying electrochemical potentials of -1000 mV and +100 mV alternately.

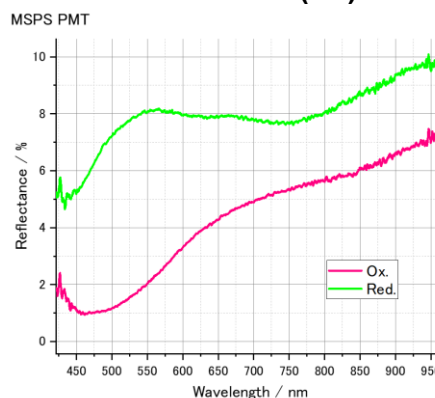
### 3.3 ポリチオフェン誘導体

いくつかの導電性高分子膜から金属様光沢が得られることは知られている。他の研究者の報告から、3-メキシチオフェンを特殊な条件で電解重合することで金色の金属様光沢を示す高分子膜が得られる。電解重合を印加電位を高速で掃引すると光沢が現れないことが知られており [3]、光沢を得るためにはラメラ形成を目的とした還元時の高分子鎖のコンホメーション変化を誘起する時間が必要とされている。印加電位のサイクル掃引による電解重合では印加電位は連続的に変化するため、特にモノマー酸化が起こる電位が変化することで重合反応も連続的に変化し、結果的に物性が異なる高分子が混合されて形成される可能性がある。ここでは、反射率を向上させるために均質な物性の高分子が形成される方法を検討した。異なる定電位を交互に印加する方法で電解重合 (MSPS 重合) することでポリ(3-メキシチオフェン)膜が得られた。図4に示したように、この膜を

電気化学的に還元 (r) することで緑色の光沢が現れ、酸化 (o) することで変色し光沢が弱くなることが明らかとなった。



**Fig. 4** Chemical structures of poly(3-methoxythiophene) and image of product films on ITO electrode before (red.) and after electrochemical oxidation (ox.).



**Fig. 5** Reflection spectra of poly(3-methoxythiophene) films before (red.) and after electrochemical oxidation (ox.).

### 6. 参考文献

- [1] B. Liu, H. Cang, L. Cui, H. Zhang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 12, 9907 (2017).
- [2] M. Fall, J. J. Aaron, N. Shakmeche, M. M. Dieng, M. Jouini, S. Aeiyaeh, J. C. Lacroix, P. C. Lacaze, *Synth., Met.*, 93, 175 (1998).
- [3] D. Takamura, K. Hoshino, *Chem. Lett.*, 47, 540 (2018).