

## グラデーション変化する調光ガラスの開発

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 電子機能高分子グループ

樋口 昌芳

### Development of Gradient-Tint Smart Window

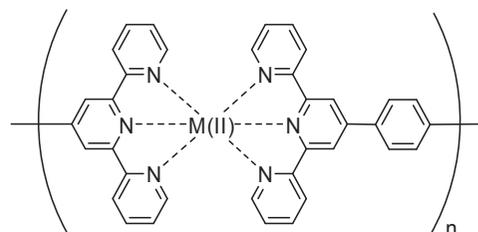
Masayoshi Higuchi

Electronic Functional Macromolecules Group, Research Center for Functional Materials, National Institute for Materials Science

酸化タングステンや酸化モリブデン、プルシアンブルーなどの無機系物質や、ピオロゲンや $\pi$ 共役系高分子（ポリチオフェンやポリアニリン）などの有機系物質は、エレクトロクロミック（EC）物質（電気化学的酸化還元により色が変わる物質）であり、調光ガラスとしての応用がこれまでに検討され、ボーイング787の窓や、車の防眩ミラー、建物の窓などとしての実用化が進んできている。しかし、高い製造コスト、遅い色変化、限られたカラーバリエーション、不十分な耐久性など、一般に広く使用されるガラスに向けて克服すべき課題も多い。著者らは、新しいエレクトロクロミック材料として、有機／金属ハイブリッドポリマーを開発し、その性能向上を目指すとともに、調光ガラスなどへの応用を目指している。今回、本ポリマーの特徴を生かしてグラデーション変化する調光ガラスの開発に成功したので紹介する。

有機／金属ハイブリッドポリマーは、鉄などの金属イオンとビス（ターピリジン）などの有

機分子が配位結合で交互につながった構造を有する超分子型ポリマーである（図1）。ポリマーの色は、含まれる金属イオン種によって変わる。鉄を含むポリマー（polyFe）は青系、ルテニウムを含むポリマー（polyRu）は赤系、コバルトを含むポリマーは（polyCo）は黄色系である。合成したポリマーをメタノール等の極性溶媒に溶解させ、スプレイコートやスピコートなどで、透明電極（ITO電極）が蒸着されたガラス基板上に塗布し製膜する。この上にゲル状電解質を塗布し、更に対極となるITOガラスを重ねれば調光ガラスが完成する。ポリマーの膜厚は200～300 nmである。ゲル電解質層の厚さに制限はないが、通常数百マイクロンである。ポリ



PolyM

M: Fe, Co, Ru

図1 有機／金属ハイブリッドポリマー

〒305-0044

茨城県つくば市並木1-1

TEL 029-860-4744

FAX 029-860-4721

E-mail: HIGUCHI.Masayoshi@nims.go.jp

マーが塗布されている側をプラス側として、2枚のITO電極間に3Vの電圧を印加すると、有機/金属ハイブリッドポリマーの色が消える。プラスとマイナスをつなぎ変えると、元の色が現れる。

PolyFeをITOガラス上に製膜し(膜面積:  $1 \times 1.5$  cm)、これを電解質溶液に浸漬させた状態でポリマーのEC特性を評価した。<sup>1)</sup> 着色時の透過率(%)は、ポリマーの塗布量によって変わるが、今回51.6%の透過率のポリマー膜を使用した。有機/金属ハイブリッドポリマーにおけるEC変化は、ポリマーに含まれる金属イオンの電気化学的酸化還元によって生じることをこれまでに明らかにしている。本条件下でのpolyFe中の鉄イオンの酸化還元電位は0.77 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>であることを別途電気化学測定により確認している。この酸化還元電位よりも高い酸化電位を印加するとポリマー中の鉄イオンが+2価から+3価へと酸化され消色する。また、酸化された鉄イオンに対し、0.77 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>よりも低い電位を印加すると、鉄イオンの価数が+3価から+2価に戻り、再び元の青色が現れる。そこで、このポリマー膜を消色させるために1.2 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>の電位を印加し、消色した膜を着色させるために0 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>の電位を印加した。なお、V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>とは、参照電極(Ag/Ag<sup>+</sup>)に対する電位を示す単位であり、電圧(電位差)とは異なる。従って、0 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>でも電気は印加されている。1.2 V vs. Ag/Ag<sup>+</sup>の電位を印加すると、ポリマー膜は消色し、透過率は93.2%まで増加した。消

$$CE = \frac{\log \frac{T_b}{T_c}}{Q} \quad (1)$$

CE: 着色効率( $\text{cm}^2/\text{C}$ )  
 $T_b$ : 消色時の透過率(%)  
 $T_c$ : 着色時の透過率(%)  
 Q: 色変化に必要な電荷量(C)

式1

色及び着色にかかる時間はそれぞれ0.58秒と0.31秒と非常に速い。また、それら色変化に必要な電荷量は、それぞれ1.46 mCと1.44 mCであり、透過率変化と電荷量から計算される着色効率(CE)(式1)は $263.8 \text{ cm}^2/\text{C}$ と算出された。酸化タンゲステン等の無機系EC物質の着色効率はおよそ $50 \sim 100 \text{ cm}^2/\text{C}$ であることから、本ポリマーは発色性の良い物質系と言える。また、消色と着色の繰り返し駆動安定性(サイクル耐久性)は10万回まで確認している。一般に、有機系EC物質は、無機系に比べ、繰り返し耐久性に劣る。有機系EC物質における色変化は、電気的酸化還元による物質の構造変化( $\pi$ 共役長変化)によって生じる。構造変化した物質は元の状態より不安定で、水や酸素との反応性が高くなる。その結果、副反応が起こりやすく、サイクル耐久性が低下する。一方、有機/金属ハイブリッドポリマーでは、色変化は含まれる金属イオンの電気化学的酸化還元により生じるため、有機分子は構造変化しない。そのため、有機分子が含まれている材料であるが、高いサイクル耐久性を有していると考えられる。

最近、色変化の高い応答性を利用して、グラデーション変化する調光ガラス(図2)を開発した(2017年10月17日 プレスリリース)。これまで、エレクトロクロミック型の調光ガラ



図2 グラデーション変化する調光ガラス

スでは、「均一に色変化させること」が主眼に研究開発されてきた。しかし、これでは（ロールカーテンやブラインドと違って）遮光状態では外の景色を全く見ることができない。今回、早稲田大学と多摩美術大学と共同研究を行い、「不均一に色変化する窓」の開発を行った。その結果、有機／金属ハイブリッドポリマーの優れた高速応答性を利用することで、「遮光と眺望が両立できる調光ガラス」の作製に世界で初めて成功した。

グラデーション変化の秘密は、ITO 電極にある。ガラスに ITO をべた塗するのではなく、長方形の ITO セグメントをガラス上に並べ、それぞれのセグメントを細長い ITO で連結した（図 3）。細長い ITO 部分が高抵抗となるので、デバイスを作製して電圧を印加すると電源から離れるにしたがって、ITO 基板の抵抗値が段階的に増加する。その結果、2 枚の ITO 電極間にかかる実効電圧が、電源から遠い場所ほど低下する。

ポリマーの色変化の速度は電圧によって変わるため、実効電圧の低下によりポリマーの色変化が遅くなり、グラデーション変化が生じた。また、本デバイスにはメモリ性（電源を切っても、その時の着色状態が維持される特性）があるため、電圧印加を途中で止めることで、任意のグラデーション状態を保持することができる。

現在、我々はユニークな機能と高い信頼性（サイクル耐久性、耐熱性、耐光性）を兼ね備えた調光ガラスの開発を進めている。なお、本研究は、JST-CREST の研究課題「超高速・超低電力・超大面积エレクトロクロミズム」（Grant Number JPMJCR1533）の支援を受けて行った。

参考文献：

- 1) C.-W. Hu, T. Sato, J. Zhang, S. Moriyama, M. Higuchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 9118-9125 (2014) .

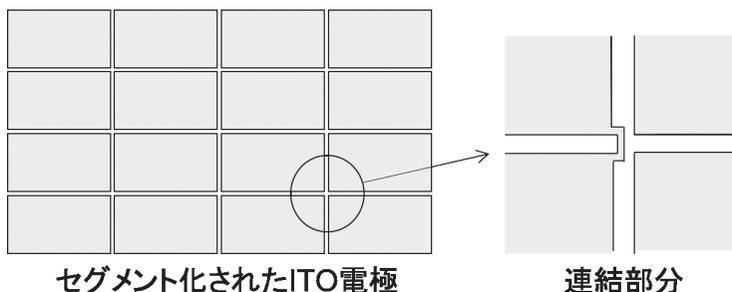


図3 セグメント化されたITO電極