

金属酸化物/金コアキシャルナノロッドアレイ膜の エレクトロクロミック特性

山田 勝実^{*1} 山田 裕美子^{*2}

Electrochromic Characteristics of Metal Oxide / Au Coaxial Nano-rod Array Membrane

Katsumi Yamada^{*1} Yumiko Yamada^{*2}

Au nano-rod array membranes were prepared electrochemically with porous polycarbonate membrane as the template. NiO/Au coaxial nano-rod array structures were then formed on the obtained membrane electrode by an electrodeposition. In this study, the electrochromic characteristics of the coaxial nano-rod membrane were discussed after electrochemical and reflection spectrum measurements. As the results, the NiO/Au coaxial nano-rod array membrane showed a better color switching response compared with that of NiO film on the Au plate electrode.

1. 緒言

私たちはテンプレート法を用いて、金ナノロッドアレイ膜(Au-NRM)電極を作成し、導電性高分子薄膜をそのナノロッド表面に同心円状に電解重合で固定化した複合体のエレクトロクロミック(EC)特性を検討してきた。その結果、ポリピロールおよびポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)を用いた場合に強い着色と優れた応答性を同時に実現することができた。^{1,2)} また、Au-NRMに酸化チタンを低温電解析出させた膜電極を作製し、光ガルバニ効果について検討した。³⁾ その結果、高いアスペクト比の Au-NRM を用いることで、有効電極面積の増大と薄膜化による採光および電荷移動過程の高効率化が寄与し、平板金電極と比べて約4倍大きな光電流を得ることができた。これらの結果は、金属酸化物をEC材料として用いた場合にも、平板電極に比べて優れた表示特性を得られることを示唆している。ここでは金ナノロッドアレイ膜の新しい作成方法、酸化ニッケル/金コアキシャルナノロッドアレイ膜のEC特性について報告する。

2. 実験方法

空孔直径 50 nm のポリカーボネート多孔質膜の片方の表面に金薄膜(厚さ:約 50 nm)をスパッタリングにより固定化したものを作用電極、参照電極に銀・塩化銀電極、対向電極に白金線を用いて、亜硫酸金ナトリウム水溶液を含む電解液中で-1.20 Vの定電位電解を行った。得られた金膜からポリカーボネートをクロロホルムで溶解除去して Au-NRM を得た。塩化ニッケル(0.1 M)を含む電解液を 298 K 一定に保ち、Au-NRM 電極を作用電極として、-0.70 Vの定電位電解を行った。電界放射形走査電子顕微鏡(FE-SEM)による表面・断面観察を行い、ロッドの太さ、長さ、表面状態などの形状の確認を行った。反射プローブを備えた分光光度計により、光学およびEC特性を評価した。

3. 結果及び考察

3-1 金ナノロッドの作成および生成物の性質

金電解析出用の電解液にはテンプレート膜の両面が露出しており、スパッタした金の表面とテンプレ

^{*1} 東京工芸大学工学部生命環境化学科/ナノ化学科 准教授

^{*2} 東京工芸大学大学院工学研究科工業化学専攻 博士前期課程2年生

2012年9月14日 受理

レート空孔内部で金が析出する。金ナノロッドを下地金膜からしっかり立てた状態を実現させるため、

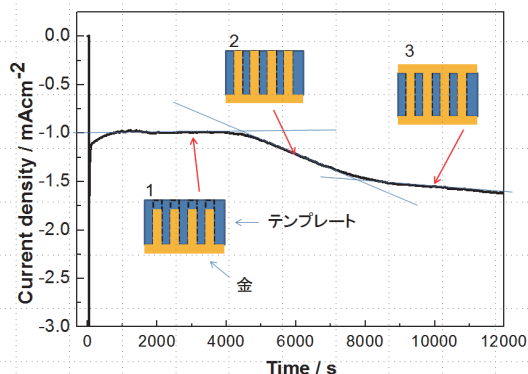


図1 金ナノロッドの電解析出時の電流-時間特性
(挿入図：ナノ空孔の充填状態の模式図)

下地の金膜にはある程度大きな厚みが必要となり、下地とロッドの析出を同時に行った。一般的な金イオンからの金の電解析出には、定電流電解方式が用いられるが、本研究では、ナノ空孔を長い距離(6 μm) 通り抜けて金イオンが反応するという特殊な条件を鑑み、意図しない過剰な電位の印加を防ぎ、ガ

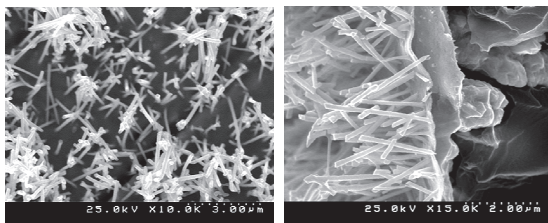


図2 2時間の電解析出で得られた金ナノロッドアレイ膜の電界放出形走査電子顕微鏡画像、左：平面像、右：断面像

ス発生を抑制するために、最小印加電位による定電流電解方式を採用した。水晶振動子マイクロバランス法により、本系の電解液を用いて平板金電極に金が析出し始める最小限の電位は、 $-1.20\text{V}(\text{vs. Ag-AgC})$ であることが明らかとなっている。図1には、 0.01M の亜硫酸金ナトリウムを含む電解液で電解したときの電流-時間特性の例を示した。初期のスパイク状還元電流の急速な減衰、 4000 秒までの定常電流(-1.0mAcm^{-2})と続き、そののちの電流増大と推移している。定常電流過程では、ナノ空孔が次第に金ロッドで埋まっていく過程でこの間は

ロッド成長先端のみが電解液に露出しており、有効な電極面積は変化しない。それに続く電流増大に関しては、スパッタされた金膜とは反対側のテンプレート膜表面までロッドが成長すると、金析出は平面方向の成分が加わるため、有効電極面積が増大し、還元電流も増大する。⁴⁾

電解時間2時間で得られた膜をガラス基板に固定化し、クロロホルムを用いてポリカーボネートの除去を行った。図2は得られた膜のFE-SEM画像を示している。表面画像からロッド状析出物が認められ、それらロッド径が 100 から 130nm であること、断面画像から長さ 4 から $5\mu\text{m}$ のロッドが下地金膜から立った状態で固定化されていることが確認できる。ロッドは完全に同じ方向に配向しているわけではなく、交差しているものも確認できる。このような状態は、テンプレートの形状が反映されており、過去に私たちが無電解メッキ法により作成した金ナノロッドアレイ膜と全く同様なものである。⁵⁾

ファイバー同軸反射プローブを用いて、得られた

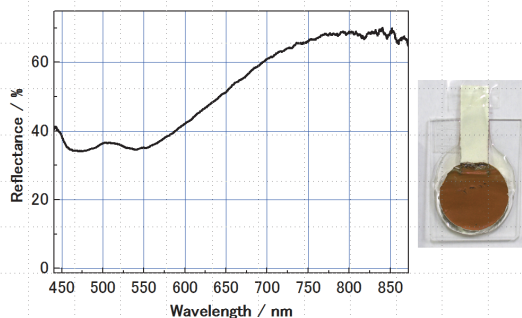


図3 金ナノロッドアレイ膜の反射スペクトル
(左)とガラス基板に固定化した状態の写真(右)

膜の表面に対して垂直方向から入射光を当て、同じ方向で反射光を検出した時の反射スペクトルを図3に示した。この場合、反射率 100% の値は、入射光強度に対する拡散反射光強度の比を表している。実際には、波長 250nm から 2500nm まで拡散反射率が 25% の標準反射板を基準として測定を行い、値を $1/4$ に換算して図3に表示している。可視域で反射率は 35% から 70% となり、平板金と比べてかなり低い値となった。その理由としては、ロッド状の金が微細な凹凸として働き、光を散乱させていると考えられる。平板金では、波長 500nm 以下にバンド間遷移の吸収が認められ、それよりも長い波長域

では反射率が急激に増加する。これに対して、得られた膜ではこの吸収に加えて、波長 550 nm 付近に新たな肩が認められる。アスペクト比の高い金ナノ粒子特有のプラズモン散乱の成分を含んでいるものと考えられる。⁶⁾

3-2 酸化ニッケル/金コアキシャルナノロッドの作成および EC 特性

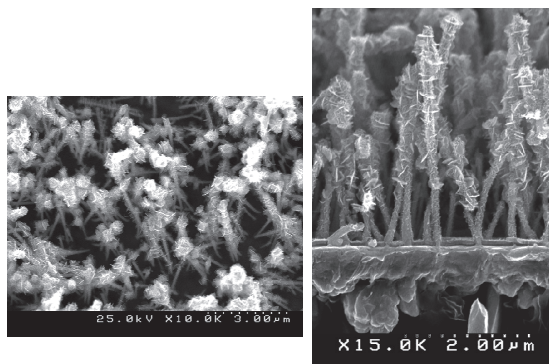


図4 酸化ニッケル/金コアキシャルナノロッドアレイ膜の電界放出形走査電子顕微鏡画像、左：平面像、右：断面像

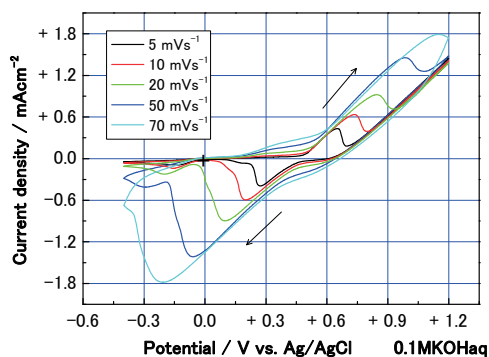


図5 0.1M KOH 水溶液中での酸化ニッケル/金コアキシャルナノロッドアレイ膜のサイクリックボルタモグラム

Au-NRM 電極（電解時間 2 時間）を作用電極に用いて、塩化ニッケル電解液中において電解時間 120 秒で得られた析出物の FE-SEM 画像を図 4 に示した。表面画像には、酸化ニッケル特有の微小ウロコ状の

析出物が認められた。また、断面画像より、金ロッドの先から 2/3 は析出物で覆われているが、残り 1/3 には明らかに薄く析出していることが明らかとなった。電解析出の際、ニッケルイオンの供給はロッドの先端から供給されるため、ロッドの深部に到達するには時間がかかることになる。このため、生成物の析出速度が先端と深部で異なっているものと考えられる。

同じ操作で得られたコアキシャルナノロッドアレイ膜(以下はコアキシャル膜と表現する)を 0.1 M

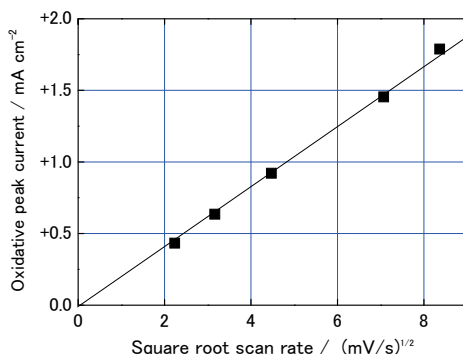
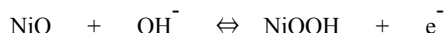


図6 酸化ニッケル/金コアキシャルナノロッドアレイ膜のサイクリックボルタモグラム上での酸化ピーク電流値と電位走査速度の関係

の KOH 水溶液中でサイクリックボルタメトリーを行った結果を、図 5 に示した。各走査速度におけるサイクリックボルタモグラム(CV)には、+0.45 V を中心にした酸化還元電流が見られた。これは、下式に示す酸化ニッケルからオキソ水酸化ニッケルへの変化を示しているものと考えられる。⁷⁾



これら CV より、走査速度と得られた酸化ピーク電流の関係を調べた。その結果を図 6 に示した。70 mV/s までの走査速度の平方根 $[8.37 \text{ (mV/s)}^{1/2}]$ に対して、電流値は原点を通る直線上に位置しており、高速な電位走査によく追従していること、これら電気化学応答は電解液に溶けているイオン種 (OH^-) の拡散移動が律速過程となっていることが明らかと

なった。

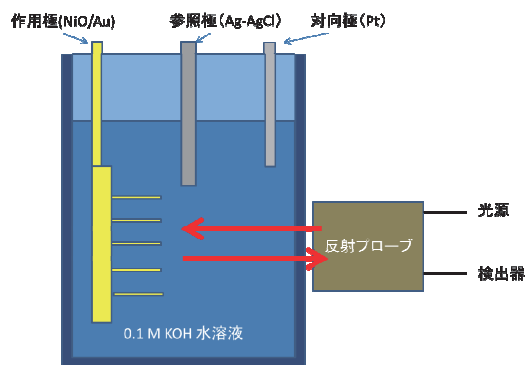


図7 酸化ニッケル/金コアキシャルナノロッドアレイ膜のエレクトロクロミック特性を評価するための装置の模式図

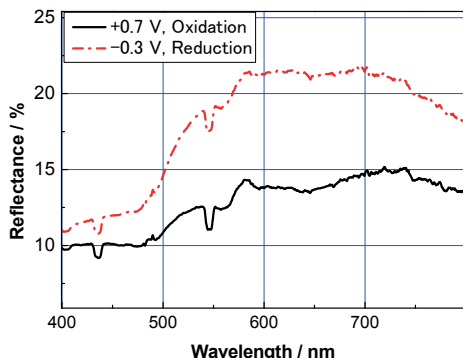


図8 0.1 M KOH 水溶液内、各印加電位における酸化ニッケル/金コアキシャルナノロッドアレイ膜の反射スペクトル

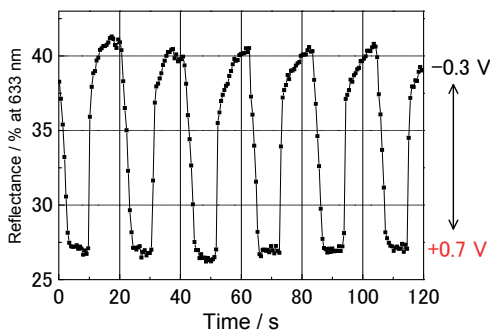


図9 0.1 M KOH 水溶液内、各印加電位における酸化ニッケル/金コアキシャルナノロッドアレイ膜の波長 633 nm における反射率変化

前述の電位走査の際、得られたコアキシャル膜の表面では、茶色から黒色への明瞭な色調変化が観察された。以下、このような EC 特性について検討した。反射スペクトルの変化を測定するため、コアキシャル膜を作用極、銀・塩化銀電極を参照極、白金線を対向極として反射 EC 素子を構成した。素子の模式図を図 7 に示した。コアキシャル膜電極へ参照極に対して -0.3 V と $+0.7\text{ V}$ の定電位をそれぞれ印加して色変化が定常状態になっているときの反射スペクトルを図 8 に示した。前述の CV の結果より、 -0.3 V が印加された時は、酸化ニッケルの状態であり、反射率が高くなった。 $+0.7\text{ V}$ では、オキソ水酸化ニッケルの状態で反射率は低下する。二つのスペクトルの反射率の差は波長 630 nm 付近で約 10 % となった。この反射率の差は明瞭に目視できる変化である。10 秒間隔で -0.3 V と $+0.7\text{ V}$ の二つの印加電位を切り替えたときの波長 633 nm での反射率の時間変化を測定し、コアキシャル膜 (NiO の膜厚: 50-75 nm) の結果を図 9 に示した。着色に 0.9 秒、消色に 2.5 秒を要した。平板電極と同じ電解通電量で析出させた酸化ニッケル膜 (NiO の膜厚: 600 nm) と比較した場合、反射率 (この場合は正反射による絶対反射率が 90% の標準板を使用) の変化量は 35 % で、着色に 0.3 秒、消色に 8.4 秒を要した。コアキシャル膜電極と平板電極での反射率変化量の差については、反射率 100% の基準が異なり、単純な比較は困難である。変色に対する電位印加の応答性に関しては、着色は両電極形状ともに良好な結果が得られている。一方、消色に関しては、平板電極では変化に長時間を要している。平板電極上の NiO 膜では、一定膜厚 (電極表面が完全に NiO で覆われた後) 以上では、膜厚がさらに大きくなっても、CV の酸化還元電流は増加せずむしろ減少傾向となり、酸化還元電流のそれぞれのピークの電位間隔はより広くなる傾向となった。これらの傾向より、NiO 膜では、電解液と直接接触している膜表面で酸化還元が起りやすく、イオン移動が困難な膜内部では酸化還元が起りにくいということが示唆される。また、NiO 膜の電気伝導性は低く金平板電極から遠く離れた膜表面での電気化学反応に対する電圧降下の影響は非常に大きいと考えられる。しかしながら、平板電極を用いる場合、薄膜では十分な着色を得ることができないため、応答性の改善には限界がある。

一方、コアキシャル膜電極では、薄膜でも明瞭に EC 変化を目視できた。高いアスペクト比を有するナノロッドの長軸方向の光路を、EC 材料の光吸収に利用できる特殊な電極形状となっていることが、この結果に寄与しているものと考えられる。今後、コアキシャル膜電極の作成条件の工夫により、薄膜で高い被覆率を実現できれば、さらに応答性を改善できると考えられる。

1208-1212 (2011).

4.まとめ

コアキシャルナノロッドアレイ構造を用いることにより、NiO 薄膜を用いても大きな EC 反射率変化が得られることが期待された。しかしながら、実際に得られた結果は 10% あまりに留まった。理想的にナノロッドが金膜下地から垂直に立っている状態では、ナノロッドの長さと同じ光路長が利用でき、EC 膜が薄膜でも強い EC 着色が得られるものと考えられる。しかしながら、ロッドが傾いており、且つ細いロッド上に薄い EC 膜が固定化されている場合、光吸収に利用できる光路長は、あまり長くない可能性がある。今後、ロッドの太さや傾きの検討、EC 膜の被覆率の改善、熱処理による EC 材料の改質等を試み、EC 特性の向上に努める。

参考文献

- 1) K. Yamada, K. Seya and G. Kimura, *Synth. Met.*, **159**,188-193 (2009).
- 2) G. Kimura and K. Yamada, *Synth. Met.*, **159**,914-918 (2009).
- 3) K. Yamada, G. Kimura, T. Shirataki and K. Fukai, *J. Soc. Photogr. Sci. Technol. Jpn.*, **73**, 99-103 (2010).
- 4) G. Cao and D. Liu, *Advance in Colloid and Interface Science*, **136**, 45-64 (2008).
- 5) K. Yamada and J. Sone, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**, 403-409 (2012).
- 6) Q. Liao, C. Mu, D.-S. Xu, X.-C. Ai, J.-N. Yao, and J. P. Zhang, *Langmuir*, **25**, 4708-4714 (2009).
- 7) Y. F. Yuan, X. H. Xia, J. B. Wu, Y. B. Chen, J. L. Yang and S. Y. Guo, *Electrochim. Acta*, **56**,