

新奇 Cr メタロ超分子ポリマー開発とマルチカラーエレクトロクロミックデバイスの画像解析

和歌山大学システム工学部

吉田 健文

1. はじめに

エレクトロクロミック (EC) 材料は、電圧印加による酸化還元反応に伴い可逆的な色変化を示す機能性材料であり、スマートウインドウ(図 1)や電子ペーパーなどへの応用が期待されている。特に近年では省エネルギー技術への関心の高まりから、建築物の窓ガラスや航空機窓への応用が進められている。しかし、有機系 EC 材料は耐久性に乏しく、酸化タングステンやピオロゲン系材料では応答速度が遅いなどの課題を有している。



図 1. B787 のスマートウインドウ。

メタロ超分子ポリマー (MSPs) は、金属イオンと有機配位子からなる有機・無機複合材料であり、高速応答性、高耐久性および優れた色彩性を兼ね備えている[1]。申請者らはこれまでに Cr を用いた MSPs を開発し、高速反応、高耐久、多色変化および呈色型エレクトロクロミズムを実現してきた。

一方で、既存の Cr-MSPs はデバイス化した際の駆動電圧が比較的高く、ITO 電極への負荷が大きいという課題が存在していた[2]。また、EC デバイスの評価は一般的に電流や透過率などの平均情報に基づいて行われており、デバイス内部の局所的な反応挙動については十分な知見が得られていなかった。

本研究では、既報の Cr メタロ超分子ポリマー (Cr-MSPs) が有する高速応答性、高耐久性および多色エレクトロクロミック特性をさらに発展させることを目的とした。具体的には、以下の二つの研究課題に取り組んだ。

【目的 1】新奇 Cr メタロ超分子ポリマーの合成

既報のマルチカラー Cr-MSPs は優れた繰り返し安定性を示す一方、デバイス化した際の動作電圧が比較的高く、ITO 電極へのダメージ蓄積が課題となっていた。そこで本研究では、より効率的な電荷移動経路の構築を目指し、金属イオン密度の高い新規配位子を用いた Cr-MSPs を設計・合成した。これにより、動作電圧の低減および応答速度のさらなる向上を目指した。

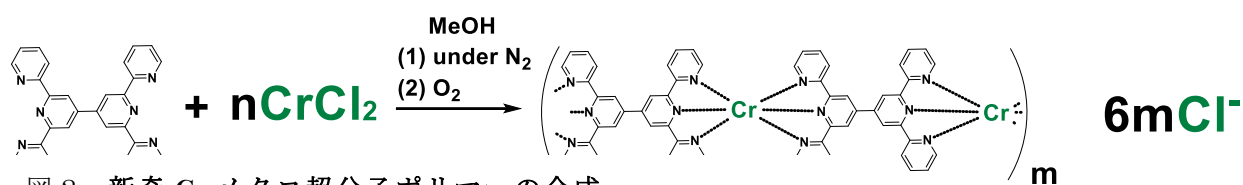
【目的 2】マルチカラー EC デバイスの画像解析手法の確立

申請者らはこれまでに Fe-MSPs を用いたエレクトロクロミックデバイスに対し、遮光・透過のスイッチング過程を対象とした画像解析手法を開発してきた[3]。本研究では、複数の酸化還元状態に対応した多色変化を示す Cr-MSPs へ対象を拡張し、マルチカラー EC デバイスに適用可能な画像解析手法の確立を目指した。これにより、多段階酸化還元反応に伴う局所的な反応進行や電気化学的状态変化の評価を可能にすることを目的とした。

2. 新奇 Cr メタロ超分子ポリマーの合成

本研究では、新規配位子として 6,6''-Di(pyridine-2-yl)-2,2':4',4'':4'',2'''-quaterpyridine (Qpy) を用いた Cr-MSPs の合成を行った (図 2)。従来配位子と比較して金属密度を高めることで、より効率的な電荷移動経路の形成を狙った。

合成したポリマーについて X 線光電子分光 (XPS) 測定を実施した結果、Cr、N および C 由来のシグナルが観測され、Cr と Qpy が期待通り導入されていることが確認された。また、元素比の解析から、Cr と Qpy が設計通りの比率で存在していることが示された。これらの結果から、新規配位子 Qpy を用いた Cr メタロ超分子ポリマーの合成に成功したことを確認した。



3. 電気化学特性および光学特性評価

3.1 サイクリックボルタンメトリー

合成した Cr-MSPs の電気化学特性を評価するため、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。測定の結果、複数の酸化還元波が観測され、Cr イオンが複数の酸化状態を経由して可逆的に電子授受を行うことが確認された (図 3)。また、各酸化還元状態に対応して異なる色を示し、4 段階の色変化が観測された (図 4)。これは従来の単色 EC 材料には見られない特徴であり、マルチカラー表示デバイスへの応用可能性を示す重要な結果である。

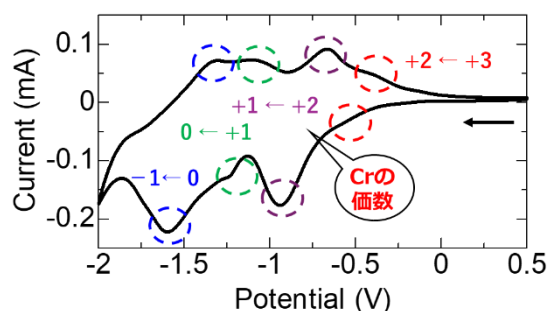


図 3. Cr-MSPs の CV。

3.2 UV-vis-NIR 測定

可視・近赤外吸収スペクトル測定を行った結果、印加電位に応じて吸収スペクトルが大きく変化することが確認された。

特に 800~1600 nm 付近において大きな透過率変化が観測され、近赤外光制御材料として有望であることが示された。一方で、吸収ピークは従来材料と比較して長波長側へシフトしており、可視光領域でのコントラストは低下する傾向が認められた。

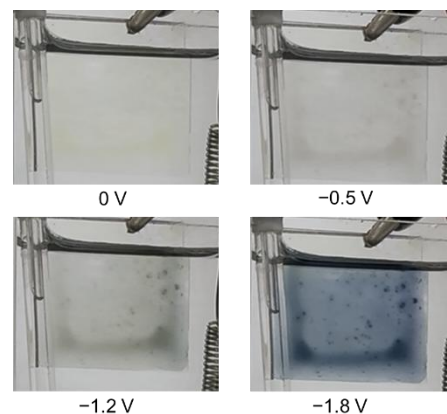


図 4. Cr-MSPs の色変化。

4. EC デバイスの画像解析

本研究では、EC デバイスの動作過程を動画として取得し、独自に開発した画像解析手法を用いて複数の酸化還元状態に対応した多色変化挙動の定量評価を行った（図5）。

従来の電気化学測定ではデバイス全体の平均的な応答しか取得できないが、本手法によりデバイス内部における反応進行の空間的な違いを評価できることを確認した。

また、画像情報と電気化学測定結果との比較により、色変化と電荷移動過程との間に明確な相関が存在することが示された。

さらに、本手法は大量の画像データを定量的に取り扱うことが可能であり、今後のデータ科学的解析や機械学習との連携にも展開できることを確認した。

本研究により、従来法では取得が困難であった局所的な反応挙動を評価するための基盤技術を構築することができた。

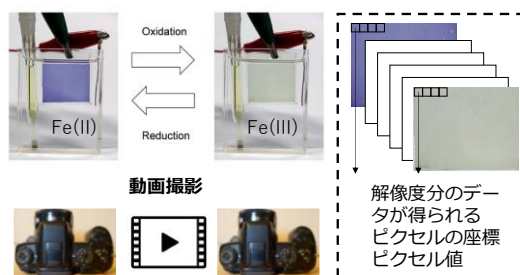


図5. 独自に開発した画像解析手法。

5. 研究成果の波及効果

本研究では、新規 Cr メタロ超分子ポリマーの開発に成功し、高速なエレクトロクロミック応答を実現した。また、画像解析を用いた新たな EC デバイス評価手法を確立し、従来法では取得できなかった局所的な反応情報の可視化に成功した。

本手法はスマートウインドウや電子ペーパーのみならず、電池やキャパシタなどの電気化学デバイス解析にも展開可能である。また、画像解析によって得られる膨大なデータは機械学習との親和性も高く、今後はクラスタリングや次元削減などの情報科学的手法との融合による新たな材料評価技術への発展が期待される。

6. まとめ

本研究では、新規 Qpy 配位子を用いた Cr メタロ超分子ポリマーの合成に成功した。得られた材料は多段階酸化還元に基づく 4 色の色変化を示し、従来材料と比較して大幅に高速なエレクトロクロミック応答を実現した。

さらに、動画画像解析を利用したマルチカラー EC デバイスの評価手法を構築し、局所的な色変化および電荷移動挙動の可視化に成功した。

これらの成果は、高性能スマートウインドウや電子ペーパーの開発のみならず、広範な電気化学デバイス解析への応用が期待される。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

- 1) M. Higuchi, "Stimuli-Responsive Metallo-Supramolecular Polymer Films: Design, Synthesis and Device Fabrication," *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 9331-9341.
- 2) T. Yoshida, Y. Ninomiya, M. Higuchi, "Reversible four-color electrochromism triggered by the electrochemical multi-step redox of Cr-based metallo-supramolecular polymers," *RSC Adv.*, **2020**, 10, 10904-10909.
- 3) S. Sarkar, T. Yoshida, B. Prusti, S. R. Jena, K. Ho, M. Higuchi, "Pixel-Level Image-Based Analysis of Spatial Kinetics and Resistance Variation in a Large-Area Electrochromic Device," *ACS Appl. Electron. Mater.* **2025**, 7, 10651-10663.