

銀析出型 EC 素子の駆動時における銀イオン拡散挙動と光学特性の相関

(千葉大院工) ○金 貴大・若月 洸・木村 俊輔・中村 一希・小林 範久

Relationship between Optical States and Diffusion Behavior of Ag^+ Ion in Ag Deposition-based Electrochromic Devices (*Grad. Sci., Chiba Univ.*) ○Takahiro Kon, Hikaru Wakatsuki, Syunsuke Kimura, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi

Electrochromism (EC) is defined as reversible color change induced by electrochemical redox reaction. We have reported silver deposition-based EC device, which shows reversible optical changes between clear transparent, black, mirror and CMY colors. The growth and shape of the Ag particles in the EC device are affected by various steps in the electrodeposition process such as the electrode reaction control and the diffusion control. In this research, we found that the shape of the deposited Ag before transition to diffusion control affects the optical properties of the EC devices.

Keywords: *Electrochromism; Silver; Electrodeposition*

電気化学的な酸化還元反応により可逆的な色変化を示す現象をエレクトロクロミック(EC)反応という。我々は、銀の電解析出に基づき鏡状態や黒、CMY 有彩色などが発現可能な EC 素子を報告してきた¹⁾。この EC 素子中における銀粒子の成長は、銀の電解析出における電極反応律速段階、拡散律速段階などの各段階から影響を受ける。本研究では、銀析出過程が拡散律速段階へ移行するまでの銀析出挙動が、その後の EC 素子の光学変化に与える影響を検証した。

EC 材料として硝酸銀 10, 50 mmol/L、支持電解質である臭化リチウムを銀イオンの 5 等量となるようにジメチルスルホキシドに溶解させた。これらの電解液を用いて、ITO 電極を作用極とする 3 極型の電気化学セルを作製し、定電位(−2.5 V v.s Ag/Ag^+)を ITO 電極に印加した際の過渡電流応答と電極の反射スペクトル変化を測定した(Fig.1)。また、過渡電流応答から、反応が一次元拡散律速に移行するまでの反応電荷量を各濃度に対して算出した(Table 1)。

低濃度電解液($[\text{Ag}^+]=10 \text{ mmol/L}$)では、一次元拡散律速移行前の反応電荷量は 2.2 mC/cm^2 と小さく、その後反応電荷量が 30 mC/cm^2 に到達するまで電位印加を続けたが、反射率は 30 %程度に留まった。その際の析出銀形状を走査電子顕微鏡で観察すると、粒子が孤立して析出している様子が見られた。

一方で、高濃度電解液($[\text{Ag}^+]=50 \text{ mmol/L}$)では一次元拡散律速移行前の反応電荷量は 9.5 mC/cm^2 と大きく、その後反応電荷量が 30 mC/cm^2 になるまで電位印加を続けると、反射率は 100 %程度まで上昇し、良好な鏡状態を発現した。その際の析出銀形状は、析出銀粒子同士が融着し、電極一面を覆っていた。

高濃度電解液においては、一次元拡散律速に移行する前の析出銀反応量が多く、三次元的な粒子成長が可能となった結果、粒子同士の水平方向での融着が発生し、析出面が平滑になることで、反射率が上昇したものと考えられる。

1) A.Tsuboi et.al., *Chem. Mater.* 2014, 26, 6477; S.Kimura et.al., *Nanoscale*, 2020, 12, 23975.

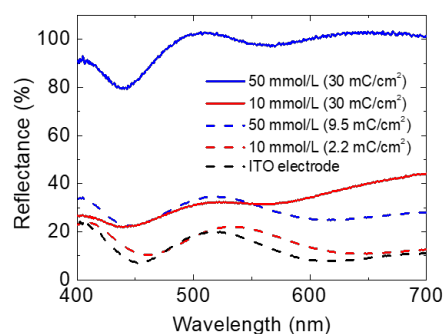


Fig.1 Reflection spectra of electrodes after an application of constant potential of −2.5V v.s Ag/Ag^+ in the electrolyte solutions containing 10 mmol/L and 50 mmol/L of Ag^+ . Reference in reflectance; Al-coated quartz(100%).

Table 1 Reaction charges before 1-D diffusion control during potential application of −2.5V v.s Ag/Ag^+ to electrodes.

Concentration of Ag^+ (mmol / L)	10	50
Reaction charge before 1-D diffusion control (mC / cm^2)	2.2	9.5