

銀析出型エレクトロクロミック素子における EDTA 誘導体の添加が銀析出挙動および素子発色特性に与える影響

(千葉大工¹, 千葉大院工²) ○梅谷 虎太郎¹・宇治 駿²・中村 一希²・小林 範久²
 Effect of EDTA derivatives on metal deposition behavior and optical properties of silver deposition-based multicolor electrochromic device (¹Fac. Eng., Chiba Univ., ²Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)
 ○Kotaro Umetani,¹ Shun Uji,² Kazuki Nakamura,² Norihisa Kobayashi²

Electrochromic (EC) phenomenon can be defined as reversible color change induced by electrochemical reaction. We have reported silver electrodeposition-based multicolor EC device which show reversible optical changes between transparent, mirror, black and chromatic states. In this study, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) and two kinds of EDTA derivatives were introduced into silver deposition-based EC system, and the electrochemical and optical properties of EC devices were investigated.

Keywords : Electrochromism; Silver; Electrodeposition; Capping agents; Localized surface plasmon resonance

エレクトロクロミズム (EC) とは、電気化学的な酸化還元反応による可逆的な色調変化であり、我々は、銀の電解析出に基づき、鏡状態、黒色、有彩色などの多様な色調が発現可能な銀析出型 EC デバイスを報告してきた¹⁾。現在その明度や色純度等の発色特性の更なる向上のため、銀ナノ粒子の様々な形態制御法が求められている。

そこで本研究では、金属粒子の形態とその光学特性に影響を与えることが報告されているエチレンジアミン四酢酸 (EDTA)²⁾ とその誘導体であるジアミノプロパン四酢酸 (DPTA)、エチレンジアミン三酢酸 (HEDTA) を析出銀形態の制御のため EC 電解液に導入し、銀析出における電気化学特性、銀粒子形態および光学特性に与える影響を評価した。

EC 材料として硝酸銀を 50 mmol/L、支持電解質として塩化リチウムを 250 mmol/L の濃度でジメチルスルホキシドに溶解させ、ベースとなる EC 電解液を調製した。この電解液に EDTA、DPTA、HEDTA をそれぞれ 5.0 mmol/L の濃度で溶解させた。

各 EC 電解液において作用極を ITO 電極、対極を白金線、参照電極を Ag/Ag⁺ 電極とした 3 極素子を構築し、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定と電位掃引に伴う波長 600 nm における透過率変化を測定した (Fig. 1)。銀の電解析出による透過率変化は、EDTA 誘導体未添加の電解液ではおよそ 50% の低下にとどまったのに対し、EDTA 等を添加することで還元電流に大きな変化が見られないにもかかわらず 5~10% まで劇的な低下が見られた。

各 EDTA 誘導体の電気化学特性を調べるため、EDTA 誘導体と支持電解質のみを溶解させた電解液に対し CV 測定を行った (Fig. 2)。その結果、-1.7V から還元反応が見られ、対応する酸化反応が -1.5V 付近に観測された。この還元電位は Ag の析出電位と重なっており、Ag⁺ との共存下では EDTA 誘導体の酸化反応が消失したことから、EDTA 誘導体の還元体が銀ナノ粒子の電解析出に影響を及ぼした可能性が示唆された。

- 1) A. Tsuboi *et al.*, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 6477.
- 2) H. Dozol *et al.*, *JPCC* **2013**, 117, 20958

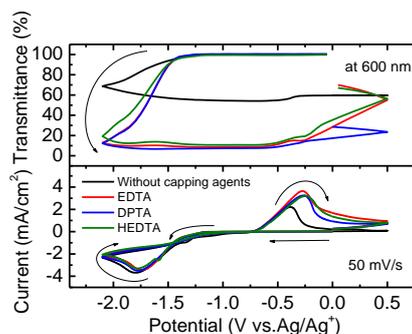


Fig. 1 Change in transmittance at 600 nm (top) and CV curves (bottom) of electrolyte solutions containing EDTA (red), DPTA (blue), HEDTA (green), and without capping agents (black).

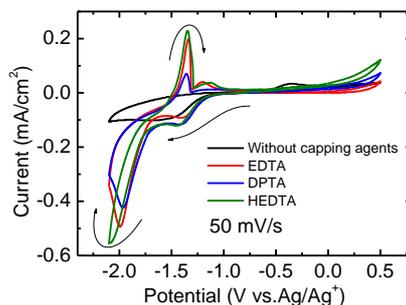


Fig. 2 CV curves of EDTA (red), DPTA (blue), HEDTA (green), and solution without capping agents (black).