

整理番号	2021-J-074	報告者氏名	内山 弘章
------	------------	-------	-------

研究課題名

超低速ディップコーティングによる非晶質無機エレクトロクロミック材料の開発

<代表研究者> 機関名： 関西大学 職名：教授 氏名：内山 弘章

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

無機系エレクトロクロミック材料においては、構造的に不規則な歪みの多いアモルファス膜の方が電圧印加時の応答性に優れていることが知られている。その一方で、湿式コーティングによりガラス基材に無機薄膜を成膜する際は、コーティング液と基材の濡れ性を上げるため、成膜助剤として有機高分子を添加するのが一般的である。そのため、既存の手法では、成膜後に有機成分を除去するための300~400℃程度の熱処理が必須となり、その結果、無機薄膜の結晶性を低温域で制御することが困難となる。本研究では、申請者らの独自技術である、成膜助剤となる有機成分を一切含まない「有機物フリー金属塩水溶液」からの薄膜コーティングを可能とする「超低速ディップコーティング」を用いて、“(i) 有機成分を含まない前駆体膜を用いての低温領域での結晶性の制御（アモルファス膜の作製）”、および、“(ii) 複数の金属塩を含むコーティング液を用いた金属イオンドーピング”、の二点を検討することで、“高機能を有するアモルファス無機エレクトロクロミック膜”の作製を目指した。

Sn<sup>4+</sup>添加量を  $x=0-0.1$  の範囲で変化させて、Ni-Sn-O 膜を作製した。Sn<sup>4+</sup>無添加 ( $x=0$ ) のコーティング液では基板の上に前駆体膜が成膜しなかったが、Sn<sup>4+</sup>イオンの添加 ( $x=0.02-0.1$ ) により基板全面に膜が形成した。これらの前駆体膜を 300 および 600℃ で熱処理し、XRD により結晶相の評価を行った結果、600℃ 焼成試料では NiO の回折ピークが確認できた。また Sn<sup>4+</sup>イオンの添加による SnO<sub>2</sub> の析出は見られなかった。これらの結果より Sn<sup>4+</sup>イオンは NiO の結晶相中にドーピングされていることが示唆された。一方、300℃ 焼成試料では、NiO の回折ピークが見られず非晶質であることが確認された。

300 および 600℃ で熱処理した Ni-Sn-O 膜のエレクトロクロミック特性を評価した。膜に +0.35 V vs. SCE の電位を印加した結果、すべての非晶質膜 ( $x=0.02-0.1$ ) は黒色に着色したのに対し、結晶性の膜は着色が見られなかった。非晶質膜の着色後の透過率の変化は、Sn<sup>4+</sup>添加量 ( $x$ ) の増加に伴い大きくなった。これは Sn<sup>4+</sup>イオンが NiO 相の格子中に入り構造が歪むことで、膜の着脱色時のイオンの脱挿入がよりスムーズに進んだためと考えられる。着色後の膜に -0.35 V vs. SCE の電圧をかけて脱色した結果、どの条件の非晶質膜でも膜の透明性は着色前と同等の透過率まで回復した。また、 $x=0.1$  の非晶質膜は、電圧の印加を 100 サイクル繰り返した耐久性試験においても、着脱色反応を維持していた。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表：

- (1) 内山弘章、自然に倣ったソフト溶液プロセスによる無機材料の組成・形体制御、日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム、徳島市（徳島大学、常三島キャンパス）、2022年9月14～16日
- (2) 井上尚、内山弘章、水溶液プロセスにおける  $\text{Mn}_5(\text{PO}_3\text{OH})_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  粒子の作製、日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム、徳島市（徳島大学、常三島キャンパス）、2022年9月14～16日
- (3) 内山弘章、自然に倣った水溶液プロセスによる無機結晶材料の作製、日本セラミックス協会エンジニアリングセラミックス部会 2022年度エンジニアリングセラミックス若手セミナー、大阪市（関西大学、梅田キャンパス）、2022年9月12～13日
- (4) 内山弘章、自然に倣ったソフト溶液プロセスによる無機ナノ結晶材料の作製、日本セラミックス協会東海支部若手セラミスト懇話会夏期セミナー、オンライン、2022年6月17日

誌上発表：

- (1) H. Uchiyama and T. Bando, “Water-assisted crystallization and densification of sol-gel-derived  $\text{TiO}_2$  films during low-temperature heating”, *J Asian Ceram Soc.*, **10**, 253–261 (2022).

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 研究の目的：

電圧の印加によって色調・透明性が可逆的に変化するエレクトロクロミック材料は、社会の省エネルギーへの関心の高まりから、調光機能をもったスマートウィンドウとしての利用が期待されている。WO<sub>3</sub>やNiOなどの無機系エレクトロクロミック材料においては、構造的に不規則な歪みの多いアモルファス膜の方が電圧印加時の応答性に優れていることが知られている。その一方で、湿式コーティングによりガラス基材に無機薄膜を成膜する際は、コーティング液と基材の濡れ性を上げるため、成膜助剤として有機高分子を添加するのが一般的である。そのため、既存の手法では、成膜後に有機成分を除去するための300～400℃程度の熱処理が必須となり、その結果、無機薄膜の結晶性を低温域で制御することが困難となる。

本研究では、申請者らの独自技術である「超低速ディップコーティング」を用いて、成膜助剤となる有機成分を一切含まない“有機物フリー金属塩水溶液”からの“アモルファス無機エレクトロクロミック膜”の作製を試みる。ディップコーティングにおいて、1.0 cm min<sup>-1</sup>以下の非常に遅い速度で基材を引き上げた場合、基材と溶液の接触部に形成されるメニスカス先端において溶媒蒸発により溶液の濃縮が進み、コーティング中に基材への溶質沈着が進行するようになる(図1)。この“超低速ディップコーティング”を用いることで、基材との濡れ性が低い金属塩と水のみからなるコーティング液からでも成膜が可能となるため、高温熱処理による有機成分の除去が不要となり、エレクトロクロミック材料に適した緻密かつ非晶質な無機薄膜を得ることができる。

以上より、本研究では、“超低速ディップコーティング”による“有機物フリー金属塩水溶液”からの“高機能を有するアモルファス無機エレクトロクロミック膜”の作製を試みた。

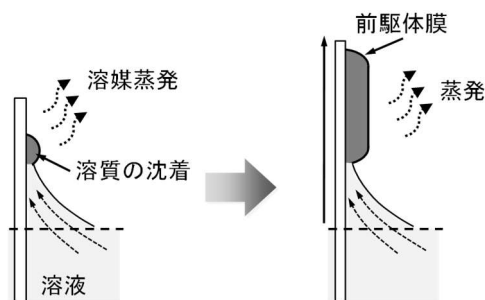


図 1. メニスカス先端における前駆体膜の形成

### 結果・考察：

本研究では、金属塩と水のみから成るシンプルなコーティング液から無機薄膜を得ることが可能な「超低速ディップコーティング」の特性を最大限に生かし、“(i) 有機成分を含まない前駆体膜を用いた低温領域での結晶性の制御（アモルファス膜の作製）”、および、“(ii) 複数の金属塩を含むコーティング液を用いた金属イオンドーパント”、の二点を検討することで、“高機能を有するアモルファス無機エレクトロクロミック膜”の作製を目指した。ここでは、無機エレクトロクロミック材料として広くもちいられているNiOを対象として、Sn<sup>4+</sup>イオンをドーパントとしたNi-Sn-O系エレクトロクロミック薄膜の作製について検討した。

### <実験方法>

pHを0.6に調整したHCl水溶液30mLに8.72gのNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>Oおよび0-1.05gのSnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oを加えて完全に溶解させNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+SnCl<sub>4</sub>水溶液を得た([Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O]=1.0M、[SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O]=0-0.1M、モル比Ni:Sn=1:x(x=0-0.1))。これをコーティング液として用いて、40℃の恒温槽内でフッ素ドーパントSnO<sub>2</sub>(FTO)コートガラスを基板とするディップコーティング(引き上げ速度0.05 cm min<sup>-1</sup>)により前駆体膜を得た。得られた前駆体膜を300または600℃で60min熱処理することでSnドーパントNiO膜を作製した。

作製した薄膜を作用極、白金黒電極を対極、飽和カロメル電極を参照極、1MKOH aq.を電解液とした三電極セルを構成し、エレクトロクロミック特性の評価を行った。着色時には+0.35 V vs. SCE、脱

色時には-0.35 V vs. SCE の電極を作用極に印可し、着脱色後の透過率スペクトルを測定することでエレクトロクロミック特性を評価した。

#### <結果・考察①：超低速ディップコーティングによる Ni-Sn-O 膜の作製>

Sn<sup>4+</sup>添加量を  $x=0-0.1$  の範囲で変化させて、Ni-Sn-O 膜を作製した。Sn<sup>4+</sup>無添加 ( $x=0$ ) のコーティング液では基板の上に前駆体膜が成膜しなかったが、Sn<sup>4+</sup>イオンの添加 ( $x=0.02-0.1$ ) により基板全面に膜が形成した。前述のように「超低速ディップコーティング」では、非常に遅い速度で基材を引き上げることで、コーティング液面のメニスカス先端において溶媒蒸発により溶質が沈着し膜が形成する。本系では、本来は析出の起こらない未飽和の Ni<sup>2+</sup>イオンが、Sn<sup>4+</sup>イオンの共沈作用によって一緒に析出することで前駆体膜が形成したものと考えられる。

これらの前駆体膜を 300 および 600 °C で熱処理し、XRD により結晶相の評価を行った結果、600 °C 焼成試料では NiO の回折ピークが確認できた (図 2)。また Sn<sup>4+</sup>イオンの添加による SnO<sub>2</sub> の析出は見られなかった。これらの結果より Sn<sup>4+</sup>イオンは NiO の結晶相中にドーピングされていることが示唆された。一方、300 °C 焼成試料では、NiO の回折ピークが見られず非晶質であることが確認された。

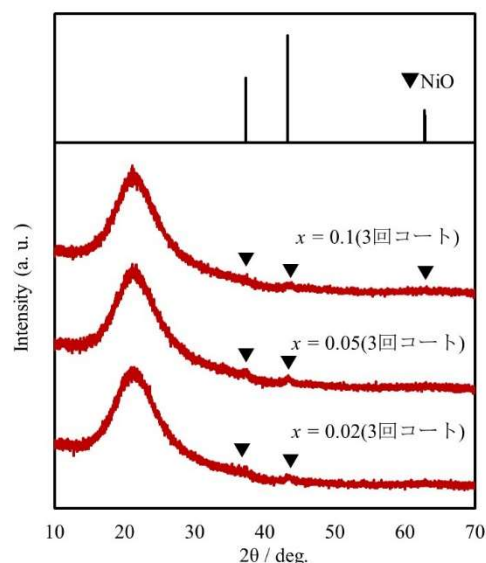


図 2. Sn<sup>4+</sup>イオンの添加量を変化させて作製した Ni-Sn-O 膜の XRD パターン (600 °C 焼成)

#### <結果・考察②：Ni-Sn-O 膜のエレクトロクロミック特性の評価>

膜のエレクトロクロミック特性を評価するために、コーティング液の Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 濃度を [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] = 1.0 M に固定し、SnCl<sub>4</sub> 濃度を [SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O] = 0-0.1 M の範囲で変化させて、導電性を持つ FTO (F ドープ SnO<sub>2</sub>) ガラス上に Ni-Sn-O 膜を作製した (Sn<sup>4+</sup>添加量:  $x=0-0.1$ , コーティング回数: 1 回)。前駆体膜を 300 および 600 °C で 60 分焼成し、非晶質および結晶性の膜を得た。

まず、エレクトロクロミック膜としての動作をサイクリックボルタンメトリーによって確認した。膜に -0.45-0.70 V vs. SCE の範囲で電位を印可し、サイクル数 5 回として、酸化還元反応により生じる電流を測定した。ここでは、 $x=0-0.1$ 、熱処理温度 300 °C の非晶質膜の評価を行った。サイクリックボルタンメトリーの結果、すべての条件で 0.40 V vs. SCE 付近における着色を示す酸化電流の発生および 0.20 V vs. SCE 付近における脱色を示す還元電流の発生が確認され、膜の外観からも着脱色を確認できた。また、すべての膜でサイクル数を増やすことで、酸化還元電流が大きくなった。すべての条件で繰り返しの着脱色により膜の溶出は見られなかった。これらの Sn<sup>4+</sup>添加量を変えて作製した試料 ( $x=0-0.1$ ) の 5 サイクル目のサイクリックボルタモグラムを図 3 に示す。Sn<sup>4+</sup>イオンの添加量が増加することで電流が増大した。

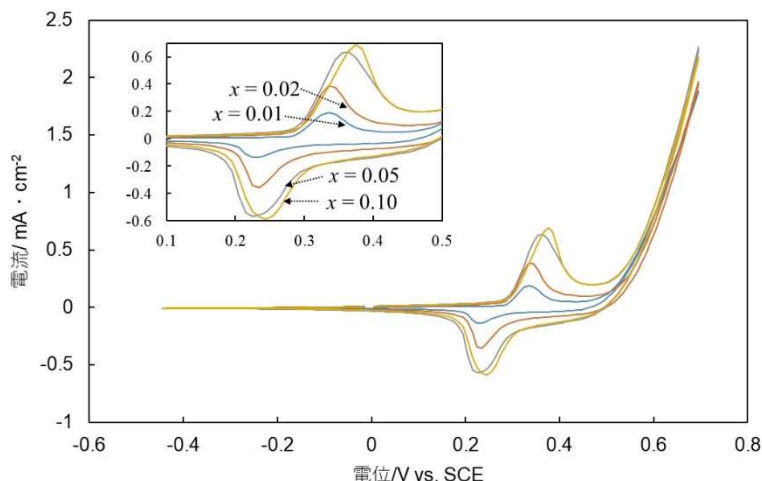


図 3. Sn<sup>4+</sup>イオンの添加量を変化させて作製した Ni-Sn-O 系薄膜の 5 サイクル目のサイクリックボルタモグラム

次に、 $\text{Sn}^{4+}$ 添加量を変化させた非晶質 (300°C 焼成) および結晶性 (600°C 焼成) の試料 ( $x=0-0.1$ ) の電位印加によるエレクトロクロミック反応前後の透過率の変化を確認した。この時、膜の着色による透過率の減少および脱色による透過率の上昇に要した時間をそれぞれ着色時間、脱色時間とした。また、着脱色時の印加電圧はそれぞれ 0.35 V vs. SCE、-0.35 V vs. SCE とした。600°C で焼成した結晶性の膜では、エレクトロクロミック反応による着色はほとんど見られなかった。一方で、300°C で焼成した非晶質の膜では、電圧の印加による膜の着脱色が見られた。非晶質膜の着

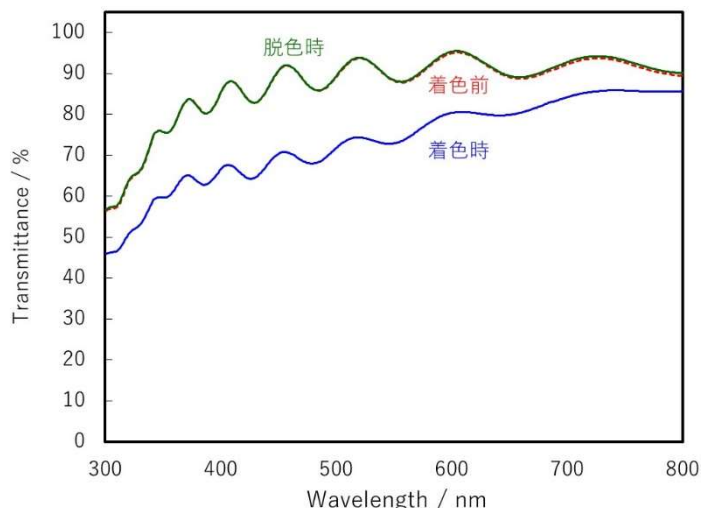


図4. Ni-Sn-O 非晶質膜 ( $x=0.10$ ) の着脱色時の透過スペクトル

脱色前後の透過率スペクトルを測定した結果、 $\text{Sn}^{4+}$ 添加量 ( $x$ ) が増加すると着色時の透過率の変化量も増加することが確認できた。また、脱色時の透過率はどの条件でも着色前と同等の透過率まで回復していた (図4)。着脱色に要する時間については、 $\text{Sn}^{4+}$ 添加量による差はほとんど見られなかった。

$x=0.1$  の非晶質膜において、エレクトロクロミック反応による着脱色反応を 100 回繰り返し、サイクル耐久性を評価した。サイクル数の増加とともに着色時の透過率は減少した。脱色時の透過率は 100 サイクル目でわずかに減少したが、どのサイクル数でも 2 サイクル目と同等の透過率まで回復した (図5)。100 サイクル後の膜の外観を確認したところ、膜のエレクトロクロミック反応が起きた部分がわずかに黒くなっていたが、透明性は維持されていた。

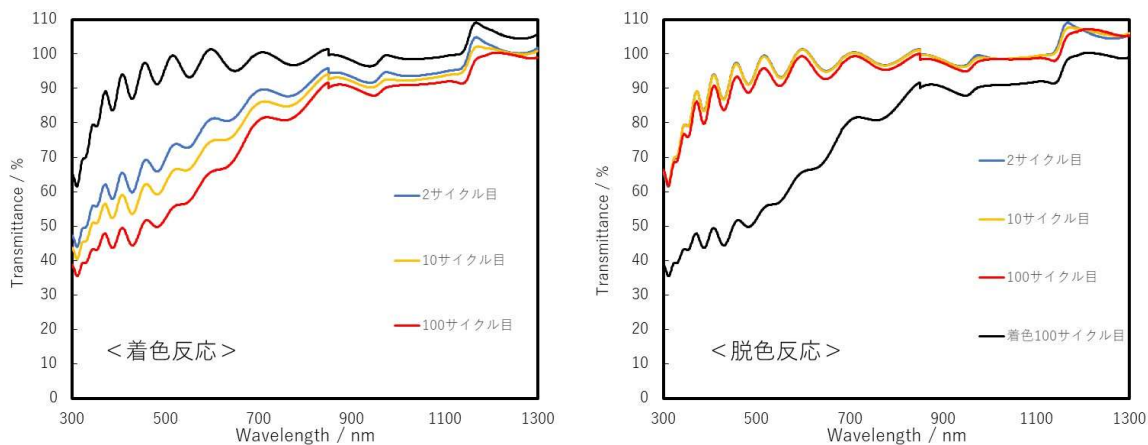


図5. Ni-Sn-O 非晶質膜 ( $x=0.10$ ) の着脱色時の透過スペクトル (耐久試験: 100 サイクル)

#### 今後の展開:

現在、「超低速ディップコーティング」により作製した Ni-Sn-O 膜と、一般的な「ゾルーゲル法」により作製した膜との特性の比較を進めている。また、 $\text{Sn}^{4+}$ イオン以外のドーパントとして、 $\text{In}^{3+}$ イオンをドーパした Ni-In-O 膜についても調査を進めている。これらのデータをまとめて、海外の学術雑誌への論文の投稿を予定している。