

公益財団法人パナック財団 成果報告書

完了

2025年 月 日

公益財団法人パナック財団
代表理事 伊藤 義治 殿

パナック財団の助成金による研究が終了しましたので、下記のとおり報告をいたします。

所属機関 島根大学

氏 名 宮崎 英敏 印

【提出書類】

(1) 成果報告書(本紙)

添付書類: 研究状況を示す論文や写真等の資料

(2) 収支報告書

添付書類: 助成金を充当した経費の領収書や請求書等

(※原本が望ましいですが、やむを得ない場合には写しでも認めます。)

(1) 研究題目

※スペースが足りない場合は、枠を追加いただいて構いません。

Zr 複合化による WO₃ フォトクロミズムスマートウインドウ膜の高性能化

(2) 本研究の期間

(西暦) 2024年 4月 ～ 2025年 3月

(3) 本研究の成果と今後の課題

Abstract

WO₃ とウレタン樹脂をベースとした WO₃ 系フォトクロミック複合膜はフォトクロミック特性を示す。本研究は、フォトクロミック特性の向上を目的として、第 5 周期元素 3,4,5,6 価の Y,Zr,Nb,Mo の添加を試みた。原料である過酸化イソポリタングステン酸に Zr 塩化物を加えることでヘテロポリ酸を合成できた。この複合ポリタングステン酸をウレタン樹脂と混合し、フォトクロミックコンポジット膜を合成した。Zr を添加すると、フォトクロミックコンポジットの着色速度は増大した。このコンポジット退色速度は Zr 添加時に大きく増大し、未添加時と比べて約 2.3 倍の増大を示した。

Keyword; WO₃, フォトクロミズム, ジルコニウム, TEM

1. 緒言

調光材料は光や電気、温度などの外部刺激によって材料そのものの色調が変化する。例として、ハロゲン化銀や三酸化タングステンなどのフォトクロミック、エレクトロミック材料、二酸化バナジウムなどのサーモクロミック材料が挙げられる^[1-17]。ハロゲン化銀フォトクロミックガラスは紫外線照射により 450~550nm における吸収が見られ、サングラスやフロントガラスなどに利用されている^[2,5]。三酸化タングステン WO₃ は、電気化学的および光化学的な可逆的酸化還元により着退色を示すことが知られている^[11-14,16,17]。二酸化タングステン VO₂ は、温度変化によって金属-半導体転移を示し、赤外光の透過が変化する。これらの材料を用いることで、夏と冬における太陽光の強度によって着色度合いが変化することを示唆する。夏場と冬場の太陽光の強度に応じて室内へ入射する入射光を自動的に制御できるスマートウィンドウを設計できる。

WO₃ のエレクトロクロミック/フォトクロミック特性は、WO₃ 中の一部のタングステンが 6 価から 5 価に還元されるために青色に着色することに起因する^[1-14,17,18]。着色した WO₃ は暗所に保管し着色時と逆の条件にすると照射前に退色する。光の照射により、WO₃ はカチオンや電子の移動が生じ、タングステンブロンズ M_xWO₃ を形成する。このとき、6 価の W の一部が 5 価に還元し、形成された W⁶⁺-W⁵⁺ の原子価間の電荷移動吸収が生じるため、青色に着色する^[9-14,16,17]。この特性から、WO₃ 薄膜および複合材料はスマートウィンドウの有望な候補となる^[1,8,9,14]。我々は先行研究で次のような発表を行ってきた。1. タングステン粉末 W と過酸化水素から合成した水及びメタノールに溶解する過酸化イソポリタングステン酸(W-IPA)を用い、光硬化性樹脂と複合化して得られる WO₃ 複合膜も同様にフォトクロミック特性を示す^[1,11-14,16,17]。W-IPA に対してリン^[14]などの他元素^[11-13]を添加した過酸化ヘテロポリタングステン酸(W-HPA)を用いて WO₃ 系コンポジット膜の合成を行い、得られた膜は着色度合いや着退色速度などのフォトクロミック特性の向上が見出された。しかしながら、退色速度が十分でないという課題が残っている。一方で、Avellaneda らは、WO₃ 薄膜に対して Zr や Nb を添加し作製した WO₃ 系薄膜の着色特性について報告している^[15]。この報告では、おもに Zr や Nb 添加により着色度合いが向上することが明記されている。しかし、作製した薄膜の膜厚による影響や測定波長の条件が不十分であり、退色特性については明記されていない^[15]。本研究は、Zr 塩化物を添加して過酸化ヘテロポリタングステン酸を合成し、HPA を用いて WO₃ 系フォトクロミック複合膜の合成を試みた。得られた膜のフォトクロミズム特性、とくに着退色速度について定量的に評価した。

2. 実験

タングステン粉末 5.5g(三津和化学薬品株式会社 粒径:1.18 μm) 量り取り、30% H₂O₂ 溶液を蒸留水で希釈し調製した 15% H₂O₂ 溶液 35mL を 500mL ビーカーで反応させた。しばらくすると勢いよく反応するので、反応熱による W-IPA の分解を防ぐためにビーカーの底部、側面を冷却しながら反応を進行させた。発泡が落ち着いたら冷却を止め、室温で 20 分間静置後、白金黒付網を用いて過剰の H₂O₂ の分解を約 2 時間行なった。分解後、白金黒付網を取り出してロータリーエバポレーターを用いて減圧蒸留を行い、過酸化ポリタングステン酸(W-IPA)を得た。

合成した W-IPA を 0.5M の濃度でメタノールに溶解させた。この溶液に Y および Zr、Nb、Mo を次のよ

うに複合・調製した。ここで、金属:W と他元素 Y,Zr,Nb,Mo の混合比(atomic)を 0.083 としている。W-IPA は Keggin 構造(Fig.1-a)を示す。W-IPA に対して他元素を添加して合成される W-HPA が中心 XO_4^{n-} イオンを 4 個の W_3O_9 単位で周囲を囲むポリアニオン $[XO_4^{n-}(W_{12}O_{36})^0]$ でヘテロポリ酸として現され(Fig.1-b)、12 個の W に対して X が 1 個収容される。このことから、混合比 $X/W=1/12=0.083$ とした。0.5M の W-IPA/MeOH 溶液に四塩化ジルコニウム($ZrCl_4$ /富士フィルム和光純薬株式会社)を $Zr/Zr+W=0.083$ のモル比になるよう添加し、40℃で 4 時間かけて反応させ、その後常温で一日かけて混合・攪拌して前駆溶液とした。作製した複合試料 0.2mL およびエタノール 1.0mL をウレタン感光性液状樹脂(旭フォトマイクロウエア株式会社)3.0g(3.3cm³)と混合し、溶液が樹脂に均一に分散するように 10 分間攪拌を行った。混合試料をデシケーター内に入れて真空ポンプで脱気し、ソーダガラス製スライドガラス(アズワン株式会社製)で作製した型に流し込み、成型した。高圧水銀ランプ(HLR100-T2,電源装置:HB-100A-1,AC100V,セン特殊光源株式会社製)による UV 照射を 5 分間行い、樹脂を硬化させて WO_3 系複合膜を得た。この水銀ランプは、フォトクロミック特性の評価にも使用した。得られた膜を冷暗所で 2 日保管して完全に退色させた。

表面走査型電子顕微鏡(SEM、JCM-6100 Plus, JEOL Ltd. Japan)により得られた膜の断面、表面の評価を行った。また、透過型電子顕微鏡(TEM、EM-002B; Topcon)により膜内の粒子の評価を行った。複合膜の透過率は、紫外可視分光光度計(株式会社島津製作所製、UV-1600)により評価した。着色特性の評価は、膜に対して 2 分毎に UV 照射を 10 分間行い、各条件における透過率測定により行った。着色後の膜を冷暗所に保管して退色時の透過率を評価した。

3. 結果と考察

図 1 に作製した WO_3 系複合膜および Zr/WO_3 複合膜の UV 照射前後の外観、透過率について示す。ここで、UV 照射は 10 分間行った。いずれの膜においても UV 照射により青色に着色し、波長 650nm、900nm を中心としたブロードな吸収ピークが確認された。これは UV 照射によって膜中 WO_3 の一部の W^{6+} は W^{5+} に還元され、 $W^{6+}-W^{5+}$ 間の電荷移動吸収が起きることにより、波長 650nm、900nm を中心としたブロードな吸収が確認されたと考えられる^[7,9,10,11,12]。

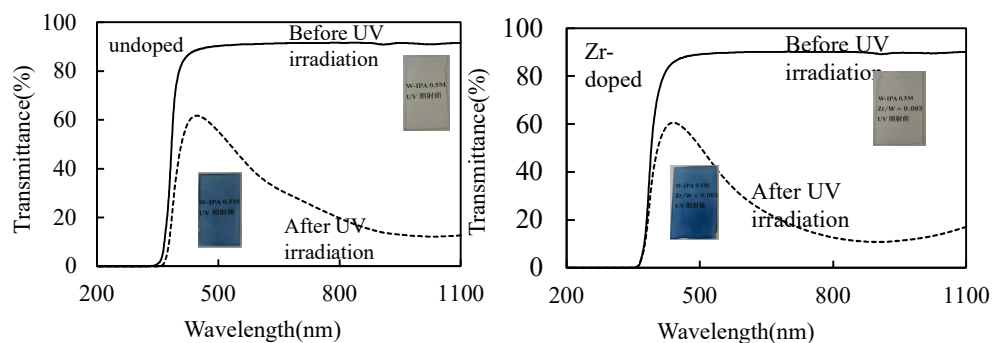


図 1 WO_3 系複合膜および Zr/WO_3 複合膜の UV 照射前後の外観、透過率

図 2 に、作製した WO₃ 複合膜の断面および表面の SEM 画像を示す。膜内に気泡のような穴、膜表面における凹凸は確認されなかった。このことから、得られた膜は形状的な反射や散乱、吸収は少なく、フォトクロミック特性は添加元素に起因すると想定される。得られたノンドープおよび Zr₂ を添加した試料に対して、光照射による着色・退色に関する定量的なフォトクロミック特性を評価した

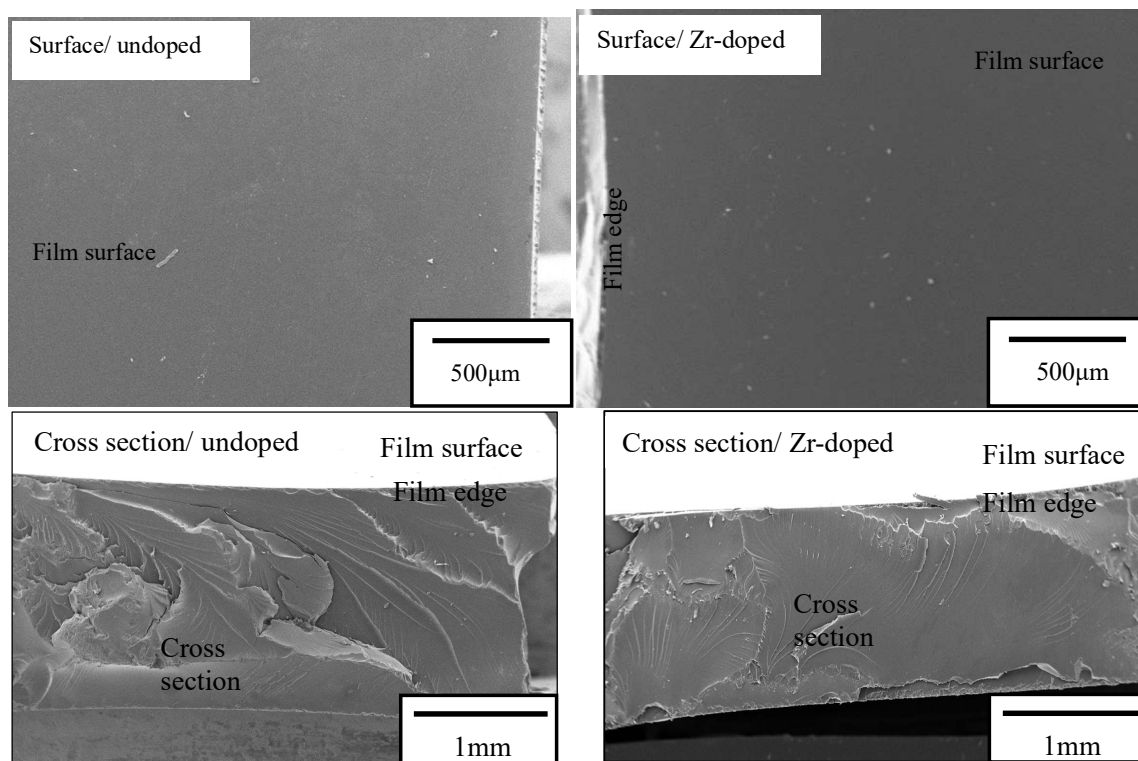


図 2. WO₃ 系複合膜の断面および表面の SEM 画像

図 3 に各試料における UV 照射による着色および着色試料の暗所保管による退色時の波長 650nm における透過率の経時変化を示す。ここで本研究では、波長 650nm を中心とした吸収ピークが確認されたため(図 1)、波長 650nm における透過率の経時変化を測定した。UV 照射により、いずれの膜も青色に着色して透過率が減少した。また、いずれの元素を添加した場合においても、着色速度が増大した。着色した膜は、暗所保管することで、透過率が上昇した。退色過程では、未添加の膜と比較して、Zr 添加により退色速度が増大し、Nb 添加はほとんどの変化を示さず、Mo 添加により退色速度は減少した。着色および退色における透過率の経時変化により、以下のランベルト・ベール則に従って着色退色速度を求めることができる。

$$-\ln\left(1 - \frac{A}{A_{\max}}\right) = kt \quad (1)$$

ここで、 A は吸光度、 $A_{\max}$ は吸光度の最大値、 k は反応速度定数、 t は時間である。式(1)に従ってプロットすると、いずれの膜の吸光度-時間変化も直線状に近似され、WO₃ 系複合膜の着色過程が一次反応として進行することが確認された。他元素の添加比 $X/W(X=0, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo})=0.083$ の着色速度定数(min^{-1})は未添加: 1.92×10^{-1} 、Zr 添加: 2.33×10^{-1} であった。他元素添加による速度定数の増大が確認され、未添加に比べて 1.2 倍の上昇となった。過去の研究も同様に、リンやホウ素、炭素、硫酸などの他元素を添加した着色速度の向上が確認されており、比較すると、本実験の着色速度の上昇率は同程度であった^[12,13,16]。他元素を添加した WO₃ 系複合膜に紫外線が照射されることで、他元素 X とタングステン W における電荷移動が生じ、それぞれの価数が変化する。このため、膜の着色は W^{6+} に電子が供与されることでより進行しやすくなると考えられた。

図 4 に、図 3 の過程で着色した膜の退色時の波長 650nm における吸光度変化について示す。着色時と同様に式 1 より退色速度定数を算出した。初期退色速度定数 k_1 (min^{-1})はそれぞれ、未添加: 5.58×10^{-3} 、Zr 添

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

加: 1.26×10^{-2} 、Nb 添加: 6.94×10^{-3} 、Mo 添加: 7.23×10^{-3} であった。後期退色速度定数 $k_2(\text{min}^{-1})$ はそれぞれ、未添加: 2.72×10^{-3} 、Zr 添加: 2.54×10^{-3} であった。退色過程は着色時とは異なる挙動で進行し、一次反応のみでは進行しない退色速度の速い k_1 と遅い k_2 で進行していた。これは、過去の文献にも報告されている通りである^[12,13,16,17]。退色過程を 2 段階で計算し、それぞれの退色速度を定量的に評価した^[16]。Zr および Nb 添加により、初期退色速度 k_1 の増大が確認された。特に Zr 添加時で未添加に比べて初期退色速度が 2.3 倍となり、Zr 添加による作用が大きく働いたと考えられる。添加した Zr による形成されたヘテロポリタングステン酸の作用が想定される。W の一部が Zr に置換され ZrO_4 四面体が形成される。ジルコニウムの最大原子価は 4 価であり、 W^{6+} の還元により生じた電子はジルコニウムの周囲に存在しにくい状態となっていることが考えられる。酸素の電子吸引効果により、Zr の周囲には電荷が少ない状態となる。一方で、W-O-W 結合上の電荷密度が増大し、結合距離がより短くなることが考えられる。結果、静電反発により W^{5+} から W^{6+} への酸化反応(退色)が進行しやすくなったと推察される。着色状態から初期透過率 90%程度まで復元する時間は約 24h であり、スマートウィンドウにおける室内外の光や熱の出入りをよりコントロールしやすくなることから、利用材料の候補として期待される。一方で、後期退色速度 k_2 は Zr の添加によって、退色速度はほとんど変化しなかった。後期退色速度は大気中の酸素が関連することから^[16,17]、元素添加による効果はほとんど見られなかったと考えられる。

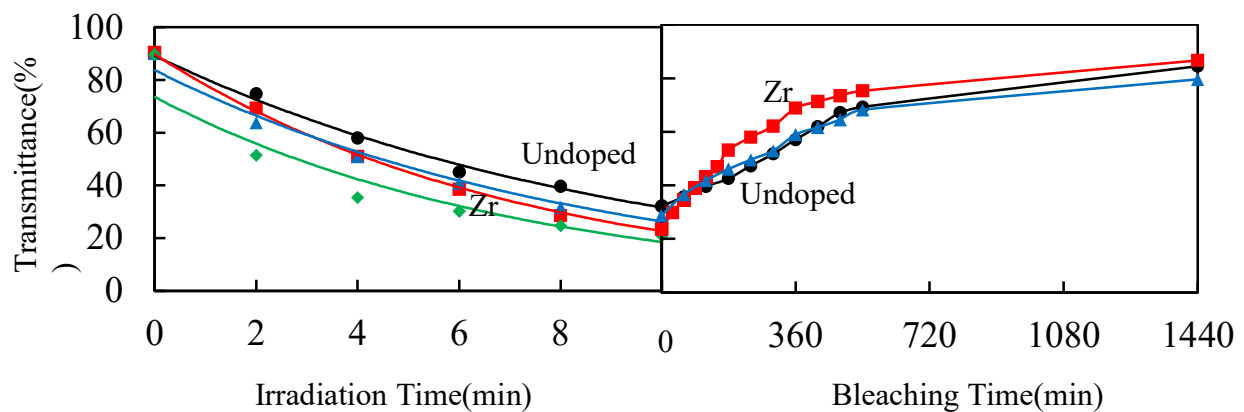


図 3. 波長 650nm における透過率の経時変化

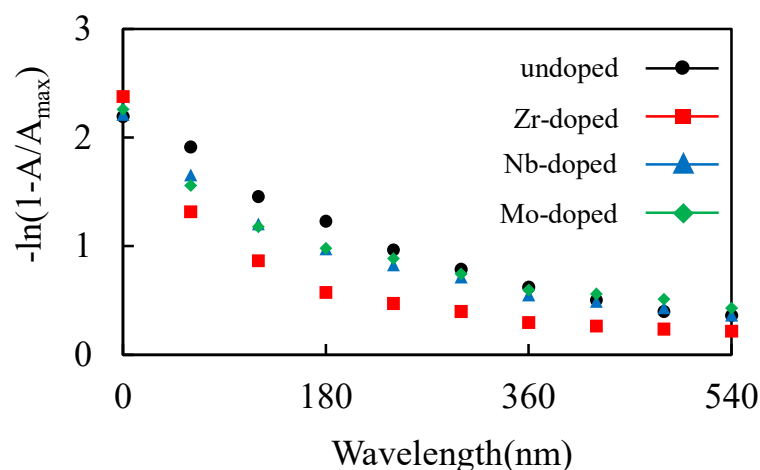


図 4. 退色時の波長 650nm における吸光度変化

図 5 に作製した WO_3 複合膜の TEM 画像を示す。また、TEM 画像により評価した各膜中の WO_3 粒径は未添加:34.0nm、Zr 添加:31.3nm であった。粒径は image J により WO_3 粒子を確認し、平均値を算出してそれ

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。

ぞれ評価した。他元素添加による WO_3 粒径の変化は確認されなかった。一般に、 WO_3 粒径が変化することで着退色が変化するが^[19]、粒径の大きさにほとんど差異がなかったことから、複合膜の着色および退色特性の増大は WO_3 粒径によるものではなく、添加元素- WO_3 間の相互作用によるものであると考えられる。

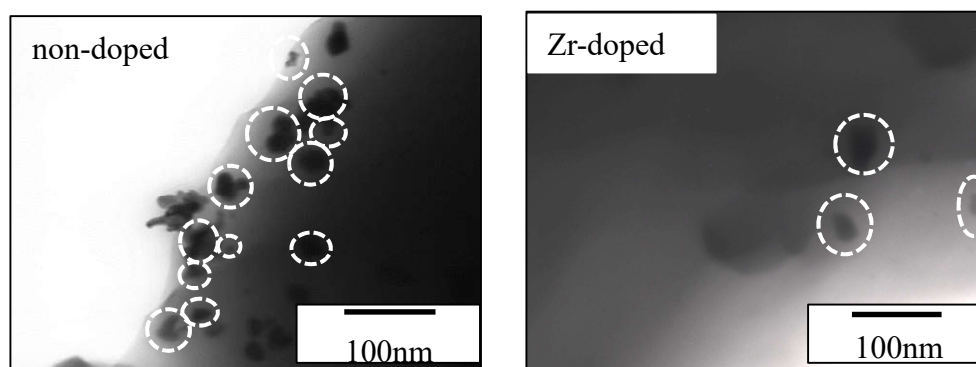


図 5. WO_3 系複合膜の TEM 画像

4. 結論

本研究では、 WO_3 および透光性ウレタン樹脂を複合化させたフォトクロミック膜に対して、フォトクロミック特性の向上を目的として Zr の添加効果を調査した。原料であるメタノール可溶 W-IPA な Zr 塩化物を用いて複合ポリ酸の合成を行った。この Zr/W-HPA をベースとした WO_3 系複合膜は UV 照射により 650~900nm を中心としたブロードな吸収ピークが確認され、Zr 添加により着色速度が増大した。一方で、着色した膜の退色速度は添加した元素により退色速度の増減に違いが見られる結果となった。Zr 添加時に、初期退色速度 k_1 が大きく向上し、未添加時の膜と比較して約 2.3 倍の k_1 増大を示した。このことから、Zr を添加することにより、 WO_3 系複合膜の退色速度が制御できることが示された。

参考文献

- [1] H. Miyazaki, Development Trends of Smart Windows, 167-175, 1st edition, CMC press, (2023). (in Japanese).
- [2] C.G. Granqvist, Materials Science for Solar Energy Conversion Systems, Pergamon press, First edition (1991).
- [3] M.Adamidis, I. Konidakis, E.Stratakis, Journal of Materiomics.9(2023) 455-463.
- [4] K.Ohno,S.Kumagai,T.Tanaka,T.Saito,F.Suzuki, J.Soc.Cosmet.Chem.Jpn.27(3) 314-325(1993)
- [5] H. Miyazaki, H. Shimoguchi, H. Nakayama, H. Suzuki, T. Ota, Adv. Mater. Sci. Engineer., 2013 (2013) 854928.
- [6] S.Sakka,K.Matsushita,K.Kamiya,Yogyo-Kyokai-shi. 82 (1974),942,132-140.
- [7] H. Xie, Z. Wang, M.A. Khalifa, Y. Ke, J. Zheng, C. Xu, ACS Appl. Mater. Interfaces 15 (2023) 30469–30478.
- [8] X. Dong, Y. Shao, X. Ren, Z. Li, K. Li, Y. Tong, X. Liu, Y. Lu, Appl. Surf. Sci. 636 (2023) 157783.
- [9] S. Yamazaki, K. Isoyama, J. Phys. Chem. B126 (2022) 6520–6528.
- [10] A.B.A. Kayani, S. Kuriakose, M. Monshipouri, F.A. Khalid, S. Walia, S. Sriram, M. Bhaskaran, Small 17 (2021) 2100621.
- [11] H. Miyazaki, M. Inada, H. Suzuki, T. Ota, Bull. Chem. Soc. Jpn. 85 (2012) 1053–1056.
- [12] H. Miyazaki, T. Ishigaki, H. Suzuki, T. Ota, J. Ceram. Soc. Jpn. 123 (2015) 884–887.
- [13] H. Miyazaki, T. Ishigaki, H. Suzuki, T. Ota, Bull. Chem. Soc. Jpn, 87 (2014) 838–841.
- [14] H. Miyazaki, T. Ishigaki, T. Ota, Photochromic smart windows employing WO_3 -based composite films, J. Mater. Sci. Res., 6 (2017) 62–66.
- [15] C. O. Avellaneda,L. O.S.Bulhoes,Solid State Ionics 165(2003)117-121.
- [16] H.Miyazaki, K.Kawakita, Y.Nishigaichi, Mater. Trans. 64(2023)1020-1024.
- [17] H. Miyazaki, T. Ishigaki, H. Suzuki, T. Ota, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2016, 89, 20–23 .
- [18] K.Kuribayashi,T.Sata, J. Ceram. Soc. Jpn., 89 (1981) 48-54.
- [19] N. Xu, M. Sun, Y.W. CaO, J.N. Yao, E.G. Wang, Appl. Surf. Sci. 157 (2000) 81.

(4) 共同研究者(所属機関名、役職、氏名)

特になし。

(5) 本研究の成果の公表先

○学会発表

the JCFMA-16 conference

PS13 T. Matsumae「Improvement of controlling bleaching rate of photochromic WO₃ composite films by Zr addition」

公益社団法人日本セラミックス協会 第 37 回秋季シンポジウム

1PP01pm ○宮崎 英敏 他「水溶液法による VO₂ 微粒子の合成および VO₂ 微粒子によるスマートウィンドウの設計」

○論文発表

T. Matsumae, H. Miyazaki, 「Addition of Zr to photochromic WO₃-based composite smart window to improve the coloring and bleaching rates」, *J. Korean Ceram. Soc.*, 投稿中.

[注]この報告書を当財団の WEB サイト等に掲載することがありますので、予めご了承ください。

※本書式に基づき収まるよう、本文は原則 10.5 ポイント以上の文字にてご記載願います。