

機関番号：82626
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21760570
 研究課題名（和文） パラジウム代替触媒を用いた調光ミラーの開発と
 光学スイッチング特性評価
 研究課題名（英文） Development of Switchable Mirror with Palladium Substitution
 Catalyst and Evaluation of Its Optical Switching Properties
 研究代表者
 田嶋 一樹（TAJIMA KAZUKI）
 独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員
 研究者番号：50443198

研究成果の概要（和文）：調光ミラーガラスは水素イオンの授受により金属(鏡)状態⇄半導体(透明)状態の変化が生じる。しかしながら、触媒層としてパラジウムを用いており、実用化のためには高価で資源として乏しいパラジウムを削減・使用しないことが重要である。そこで、銀など第2元素添加によるパラジウム使用量削減並びに非パラジウム系触媒層技術開発を行い、一例としてパラジウム使用量を8割削減しても同様の特性を示すデバイスを作製した。

研究成果の概要（英文）：A switchable mirror glass (device) can change its state between reflective and transparent by moving protons. The device includes a catalyst layer of palladium metal. In the practical applications, it is required to reduce and disuse expansive and poor resource material of palladium. In this work, the catalyst with some kinds of materials to reduce total amount of palladium and the catalyst without palladium metals were developed. For example, the device with catalyst which was reduced 80% of amount of palladium can show its optical switching properties same as conventional device.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：機能性薄膜材料

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：機能性薄膜、スパッタリング、プロトン、触媒、光学特性、スイッチング、調光

1. 研究開始当初の背景

(1) 調光ミラー

調光ミラーはガラス上に形成した金属層からなり、水素ガスあるいは水素イオンに触れさせると金属層が水素化物になり透明状態に変化する。この性質を利用して新規省エネルギー窓ガラスや光切り替え素子などの応用が考えられる。中でも、エレクトロクロミック方式調光ミラー(デバイス)は、ガラス上に形成した透明導電膜(ITO)、イオン貯蔵

層(WO₃)、固体電解質層(Ta₂O₅)、触媒層(Pd)、バッファ層(Al)、調光ミラー層(Mg基薄膜)の固体材料からなる。各層のおおよその厚みは、150nm, 500nm, 400nm, 4nm, 2nm, 40nmとなる。これら薄膜は直流マグネトロンスパッタ法を用いて室温プロセスで作製する。調光ミラー層と透明導電膜間に電圧を印加するとイオン貯蔵層中の水素イオンが調光ミラー層に移動し水素化物になり透明状態を示す。

(2) 課題

調光ミラーデバイスは膜厚 4nm と非常に薄い触媒層としてパラジウム (Pd) 薄膜を使用している。そのため、当該デバイスの普及効果を期待するには、高価で資源としても乏しいパラジウム使用量を削減する技術開発が必要である。さらに、パラジウム自身に水素吸収能があるためスイッチングに起因する触媒層の膨張・収縮の繰り返しによるひずみの蓄積により劣化が進展する。パラジウムのように水素吸収・放出による激しい膨潤を伴わず円滑な水素イオンの輸送を可能とする触媒層の開発が必要である。

2. 研究の目的

上記課題を鑑み、本研究では以下の研究開発を目的とした。

(1) パラジウムの使用量を抑えた触媒層の開発(省使用化技術開発)

パラジウムに第2元素を添加した合金系触媒層の開発を行う。燃料電池等の水素分離膜の研究分野で耐久性向上のためにパラジウムに第2元素を添加した合金系の研究がなされている。本課題においても種々の第2元素を添加することによりパラジウム使用量の削減を行う。組成、構造と調光性能、劣化との関連性を詳細に分析し、最適な触媒層構造の把握を行う。

(2) 非パラジウム系触媒層の開発(代替材料開発)

非パラジウム系の様々な合金系薄膜の適用を試みる。非パラジウム系材料は水素吸収能がパラジウムと大きく異なるため劣化機構も異なることが考えられる。調光性能と触媒層の水素透過性能および材料強度の複合的な検討を行い、最適な特性を発現させ得る材料、組成、成膜条件の探索を行い、現状以上の性能を有する調光ミラーの創出を目指す。

3. 研究の方法

(1) パラジウムの使用量を抑えた触媒層の開発(省使用化技術開発)

本検討ではパラジウム触媒に銀を添加することでパラジウムの使用量を抑える。触媒層の様々な組成、成膜条件に応じた体系的な調光性能との関連性調査のため、任意の組成膜を容易に作製できる2台のマグネトロンスパッタガンを用いたパラジウムと銀の二元同時スパッタ法による触媒層の作製を行う(図1)。そのためのマグネトロンスパッタガン2台を本研究費により購入した。さらに、銅、ニオブ、タンタルなどの第2元素添加による調光性能への影響を調査する。

(2) 非パラジウム系触媒層の開発(代替材料開発)

近年、非パラジウム系合金を使用した水素分

離膜として、ジルコニウム・ニッケル系合金薄膜が期待されている。一般に金属は水素を取り込むと脆化するが、これは特に薄膜をアモルファス化することで機械的強度の向上による水素脆化の軽減を狙ったものである。本検討においても二元同時スパッタ法を用いて様々な組成、成膜条件で触媒層開発を行い、その調光性能を評価する。さらに、ニオブ・ニッケル系など二元系合金、さらにはニオブ・チタン・ニッケル系など三元系合金あるいはそれ以外の新規合金系などへも拡張を行う。

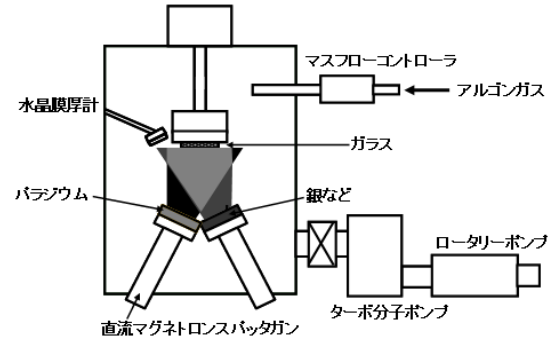


図1 二元同時スパッタ法模式図

(各スパッタガンに種々の電力を印加することで、その電力値の比に応じた組成を有する合金薄膜の作製を可能とする)

4. 研究成果

(1) パラジウムの使用量を抑えた触媒層の開発(省使用化技術開発)

まず、触媒層パラジウムの膜厚と光学スイッチング特性の関連性について調査した。

調光ミラーデバイスの各機能層は酸化インジウム・スズ(ITO)、酸化タングステン(WO₃)、酸化タンタル(Ta₂O₅)、アルミニウム(Al)、パラジウム(Pd)およびマグネシウム・ニッケル(Mg-Ni)合金薄膜であり、直流マグネトロンスパッタ法を用いて室温プロセスで作製した。試料のバラつき制御のため簡便にWO₃/ITO/ガラスを基材として用い、その上部に以下多層膜を積層した。特にTa₂O₅薄膜は雰囲気ガスとしてアルゴンと酸素の混合ガスを用いて、各々タングステンおよびタンタルの金属ターゲットをスパッタする反応性マグネトロンスパッタ法を用いて作製した。エレクトロクロミック方式調光ミラーは、水素ガスの代わりに水素イオン(H⁺)の移動を利用してスイッチングを行うため、初期状態においてイオン貯蔵層(WO₃)層は水素イオンを含んだH_xWO₃(0.1<x<0.3)の構造を有している。触媒層パラジウム作製において、種々の膜厚(なし、1~4nm)を有するデバイスの作製を行った。

図2は光学スイッチング特性(スイッチング速度)を示す。図のように触媒層パラジウ

ムの膜厚削減によって最大透過率は向上するが、パラジウム触媒がないと、完全な変化を示さず、ハーフミラーの状態を呈していた。また、連続的な電圧の極性切り替えを用いた加速試験的繰り返し耐久性評価において、触媒層パラジウム 1nm を用いたデバイスの耐久性(繰り返し回数)は図 3 に示すように低かった。

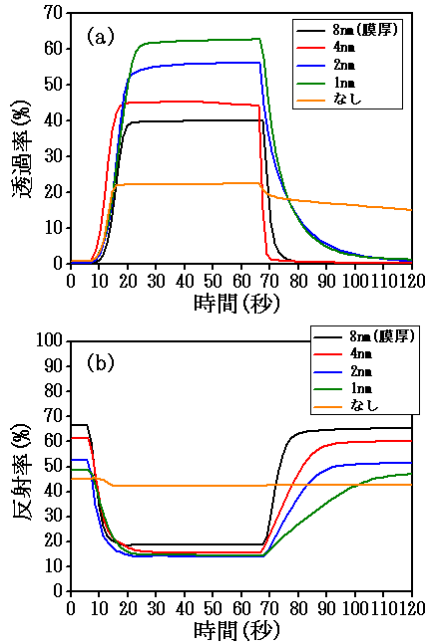


図 2 調光ミラーデバイスの光学スイッチング特性。

(a) 透過率変化、(b) 反射率変化
(波長 670nm のレーザーダイオードを用い、測定開始 5 秒後に 5V の電圧印加、60 秒経過後電圧の極性を反転させた)

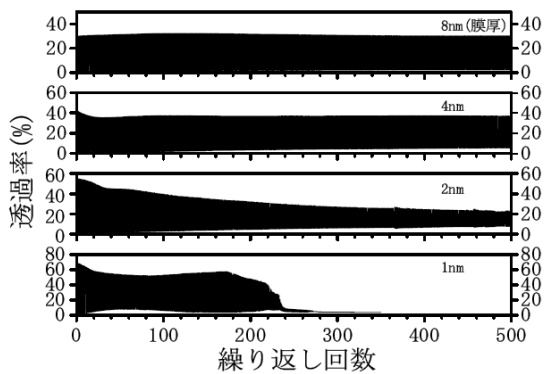


図 3 調光ミラーデバイスの繰り返し耐久性。
(±5V の電圧を印加し 60 秒/60 秒のサイクルで連続的に電圧の極性を切り替え)

そこで単純に触媒層パラジウムの膜厚削減による使用量削減ではなく、第二元素添加による使用量削減に着目した。一例としてパラジウム触媒に銀を添加することで、その使用量を抑えた当該ガラスを作製した。当該構造は図 4 に示される。

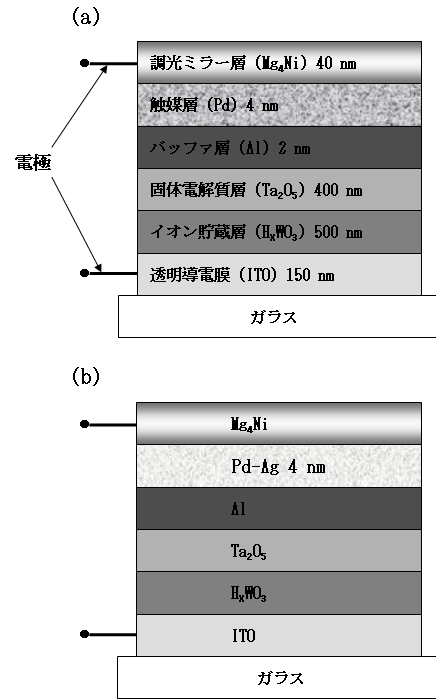


図 4 調光ミラーデバイスの構造。
(a) 触媒層パラジウム使用通常デバイス、
(b) 触媒層銀添加デバイス

触媒層膜厚は 4nm に固定した。様々な成膜条件ならびに諸特性の検討結果から、図 5 に示すように銀添加によりパラジウムの使用量の削減を行ってもパラジウムのみを触媒層として用いたデバイスよりも速いスイッチング速度を有する触媒層の成膜条件を見出した。

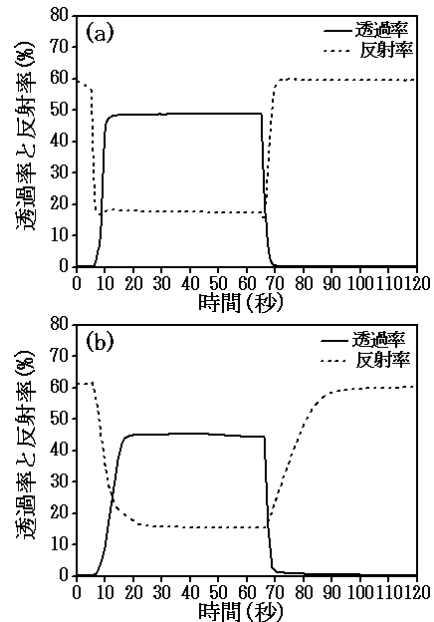


図 5 調光ミラーデバイスの光学スイッチング特性。

(a) Pd-Ag 触媒層、(b) 通常 Pd 触媒

さらに、二元同時スパッタ法にてPd-Ag 触媒層の組成と調光性能の関連性を調査することで、触媒層組成の最適化を行った。まず、組成制御性に関して調査した結果を図6に示すが、図のように二元同時スパッタ法による印加電力と作製した薄膜組成の関係を示す。図のように各ターゲットへの印加電圧の比と組成は直線関係で近似できることが分かった。

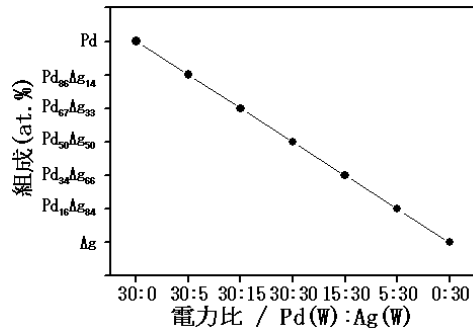


図6 各ターゲットへの印加電力と組成の関係

上記のように調査した印加電力と触媒層組成の関係に基づき、種々組成の触媒層を作製した。図7に各組成のPd-Ag 触媒を適用したデバイスの表面形状観察結果 (AFM) を示すが、作製直後のデバイス表面は組成によらず非常に平滑な構造を呈していた。対して、デバイスのスイッチングを行うと図8に示すように特にパラジウムの添加量が少ない組成の触媒を用いたデバイスは非常に荒い表面を呈した。この形成条件の委細は不明な点もあるが、Agの凝集粗大化などの影響も勘案できる。より詳細には、さらなる表面分析や構造解析などの必要性があると考えられる。

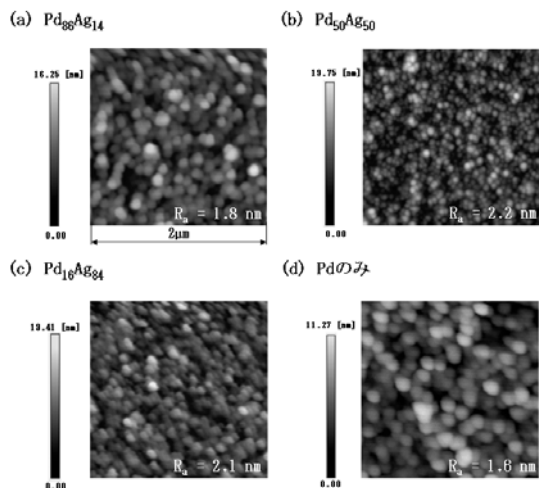


図7 各組成(電力比)触媒を適用したデバイスの表面構造 (AFM 観察結果) (最表面は調光ミラー層である)

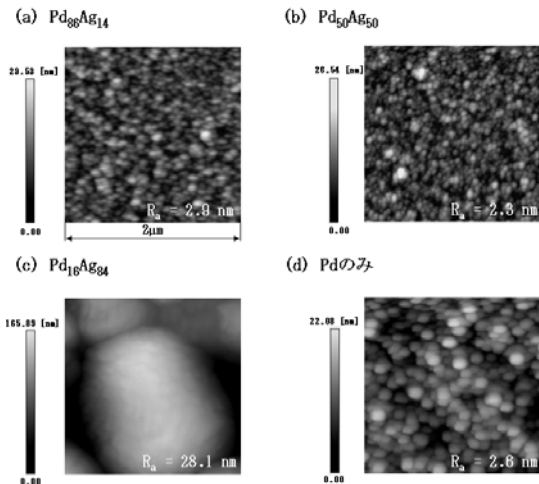


図8 各組成(電力比)触媒を適用したデバイスのスイッチング後の表面構造 (AFM 観察結果)

(最表面は調光ミラー層である)

当該デバイスの光学スイッチング特性 (スイッチング速度) を図9に示す。図のように光学スイッチング特性と触媒層組成は密接な関係があり、触媒層中パラジウムをほとんど銀に置き換えると円滑な光学スイッチング特性を示さないことが分かった。作製条件にも依存するが、本結果はデバイスに使用している各機能層の諸特性とも関連付けられた。

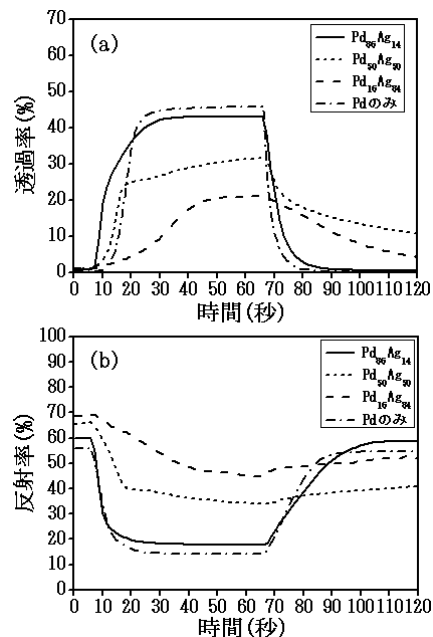


図9 Pd-Ag 触媒を用いた調光ミラーデバイスの光学スイッチング特性 透過率変化、(b) 反射率変化

(2) 非パラジウム系触媒層の開発 (代替材料開発)

前年度は触媒層のパラジウム使用量削減に着眼し、膜厚削減や添加元素による影響を

調査した。本年度はパラジウムを使用しない触媒層の開発を念頭に置き、種々材料の適用可能性について検討を行った。

一例として、ジルコニウム・ニッケル (Zr-Ni) 系合金薄膜を使用したデバイスの作製を行った結果について示す。Zr-Ni 系合金薄膜は $Zr_{36}Ni_{64}$ 合金をターゲットに用い、直流マグネトロンスパッタ法にて作製した。

単に触媒層へ Zr-Ni 系合金薄膜を適用したデバイスは円滑な光学スイッチング特性を発現せず、成膜時圧力や印加電力など諸条件の検討を行った。図 10 に Zr-Ni を適用したデバイスの光学スイッチング特性(スイッチング速度)を比較して示す。図より Zr-Ni 適用によってスイッチング速度は多少遅くなるが、諸条件最適化によりパラジウム触媒使用デバイスと同様の光学スイッチング特性を示す作製方法を見出した。これら Zr-Ni 合金組成と光学スイッチング特性の関連性についても調査を行っている。

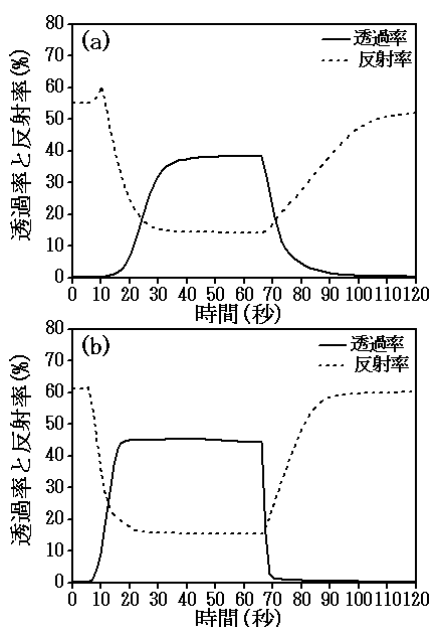


図 10 調光ミラーデバイスの光学スイッチング特性

(a) Zr-Ni 適用、(b) 通常デバイス(図 5(b)と同図である)

(3) まとめ

以上のように、既存の調光ミラーデバイスに初めてパラジウム触媒使用量削減ならびに代替材料の適用を試みた。調光ミラーは国外ではオランダの大学やアメリカのローレンスバークレー研究所の研究グループ、国内では筑波大や新潟大の研究グループなどが基礎的研究を行っている。いずれも、構造として触媒層にパラジウムを用いているため、本研究の第 2 元素添加による使用量削減および非パラジウム系触媒の適用は、これらの研究領域への波及効果は高いと考える。

しかしながら、本研究成果より触媒層として金属材料を使用すると繰り返し使用における劣化の可能性は否定できず、より強固に触媒層を作製する方法の開発が必要であると考えられる。今後はこれら触媒層開発も踏まえ、より実用化に相応しいデバイス構造の構築に向け、技術開発を行う予定である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

田嶋一樹、山田保誠、岡田昌久、吉村和記、Fabrication study of proton injection layer suitable for electrochromic switchable mirror glass, Thin Solid Films、査読有、519 巻、2010 年、934-937

〔学会発表〕(計 1 件)

田嶋一樹、山田保誠、岡田昌久、吉村和記、Electrochromic Switchable Mirror with New Proton Injection Layer、7th Asian Conference on Electrochemistry、2010 年 5 月 19 日、KKRホテル熊本

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田嶋 一樹 (TAJIMA KAZUKI)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：50443198