

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 12 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2011～2015

課題番号：23241025

研究課題名(和文) ソルボサーマル反応によるセラミックスの形態制御と透明赤外線遮蔽材料の創製

研究課題名(英文) Morphology control of ceramic material by the solvothermal reaction and development of visible light transparent near infrared shielding materials

研究代表者

佐藤 次雄 (Sato, Tsugio)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90091694

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,100,000円

研究成果の概要(和文)：アルコール等の溶媒を用いるソルボサーマル反応により、分散性の良い形態制御されたセラミックス微結晶の合成手法を開発した。エタノール-酢酸混合溶液を用いるタングステンセシウムナノ結晶の合成、非晶質ゲルの超臨界水熱反応による二酸化バナジウムナノ結晶の合成、アルコールを用いる水熱反応によるニオブドープ酸化チタンのナノ結晶の合成手法を開発し、優れた可視光透明性と赤外線遮蔽能を示すことを明らかにした。また、種結晶を用いるソルボサーマル反応により高配向性板状酸化亜鉛微結晶からなる薄膜の合成法を開発し、優れた可視光透明性、電気伝導度および赤外線遮蔽能を有することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Fabrication methods of well-dispersed morphology controlled ceramic fine crystals by solvothermal reactions were developed. Nanocrystals of tungsten cesium, vanadium dioxide and Nb-doped titania were fabricated by the solvothermal reaction using ethanol-acetic acid mixed solvent, supercritical water and ethanol, respectively. The products showed excellent visible light transparency and infrared shielding ability. In addition, zinc oxide films consisted with well oriented plate-like crystals were fabricated by the seed-assisted solvothermal reaction. The zinc oxide film formed showed excellent visible light transparency, electric conductivity and infrared shielding ability.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ソルボサーマル反応 形態制御 赤外線遮蔽 可視光透明性 タングステン酸セシウム 二酸化バナジウム ニオブドープ酸化チタン 酸化亜鉛薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

「持続可能な社会」の構築のためには、エネルギー・資源の効率的利用、非化石エネルギー利用プロセスの開発などが必要であり、その基盤となる高性能な環境調和機能材料の開発が期待されている。なお、セラミックスの環境調和機能の高度発現のためには、用途に応じた化学組成、形態、凝集の精密制御手法の開発が不可欠である。また、室内への太陽光の赤外線（熱線）の遮蔽や室内暖房熱の外部への放散を抑制することが可能な赤外線遮蔽材は、エアコン消費エネルギーの低減が可能であり省エネルギーに貢献できることから注目されている。

### 2. 研究の目的

反応溶液として高温・高圧の溶媒を用いるソルボサーマル反応では、溶媒物性の制御により分散性の良い微結晶の合成が可能である。当研究者は、誘電率と表面張力が低く、環境負荷の低いアルコール系溶媒を用いて種々のセラミックス微結晶を合成し、光化学機能の高度発現が可能であることを見出した。そこで本研究では、ソルボサーマル反応により、自由電子密度が高く赤外線遮蔽特性の発現が期待できるセラミックス材料について、化学組成および形態を精密制御した微結晶を調製することで、現行のITO（インジウムスズ酸化物）の性能を大幅に凌駕する革新的熱線遮蔽材の創製を図ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

ソルボサーマル反応により自由電子密度が高く赤外線遮蔽特性が期待できるタングステン酸セシウム、二酸化バナジウム、ニオブドープ酸化チタン、ガリウムドープ酸化亜鉛の微結晶や薄膜を合成し、光化学特性を評価し、優れた可視光透明性と熱線遮蔽能を

併せ持つ赤外線遮蔽材料の設計指針について検討した。

### 4. 研究成果

#### (1)タングステン酸セシウム ( $Cs_xWO_3$ )ナノ結晶の調製と熱線遮蔽特性

所定濃度のエタノール-酢酸混合溶液中に  $WCl_6$  と  $CsOH$  粉末を添加し、 $240^\circ C$  で 24 h 反応させ  $Cs_xWO_3$  単相の微粉末を調製した。生成物の形態は溶媒組成により著しく異なり、エタノール単独の場合は不定形の凝集体となり、10-20 vol%酢酸添加エタノール溶媒では分散性の良いナノ粒子が得られた (図1)。

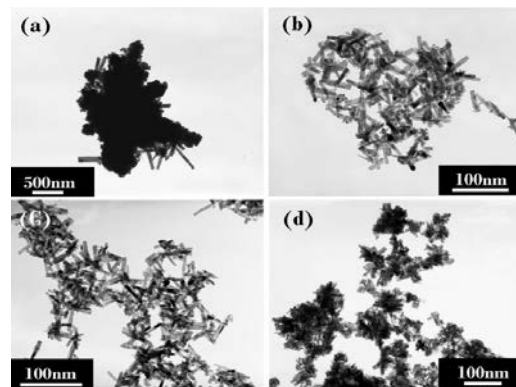
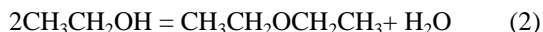
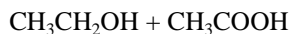


図1 エタノール-酢酸溶液で生成された  $Cs_xWO_3$  の TEM イメージ (酢酸濃度 (vol. %) ; (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 40)

反応後の溶媒の NMR 分析により  $CH_3COOC_2H_5$  と  $(C_2H_5)_2O$  の生成が認められたことから、 $C_2H_5OH$  と  $CH_3COOH$  のエステル化反応 ((1)式) と  $C_2H_5OH$  のエーテル化反応 ((2)式) により生成される水が生成物の形態および分散性に重要な役割を有することが明らかとなった。



生成物の特性は形態により著しく異なり、高分散性  $Cs_xWO_3$  ナノ粒子が優れた赤外線遮蔽特性を示すことが明らかになった (図2)。

なお、 $Cs_xWO_3$  ナノ粒子薄膜は ITO ガラスの

より短波長の赤外線から遮蔽でき、より優れた熱線遮蔽を有することがわかった(図3)。

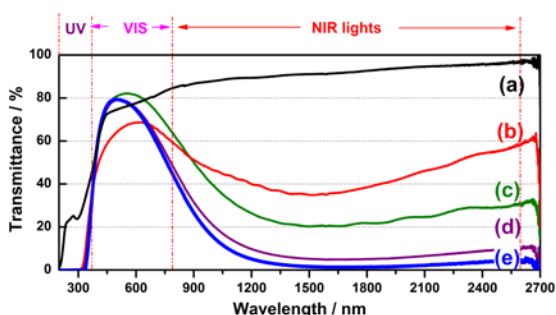


図2  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  の紫外-可視-赤外線透過スペクトル ((a)  $\text{WO}_3$ 、(b)-(e):  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$ 、酢酸濃度(vol.%) ; (b) 0、(c) 10、(d) 20、(e) 40)

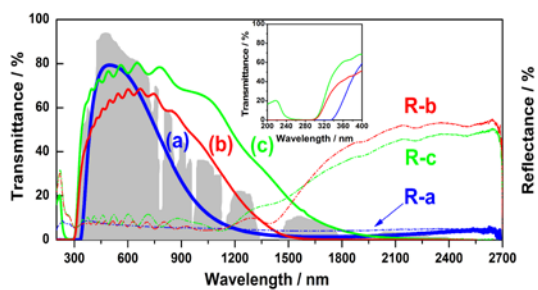


図3 (a)  $\text{Cs}_x\text{WO}_3$  薄膜、(b) ITO ガラス ( $5\ \Omega/\square$ ) および(c) ITO ガラス ( $10\ \Omega/\square$ ) の透過スペクトルと反射スペクトル

## (2) 二酸化バナジウム ( $\text{VO}_2$ ) ナノ結晶の調製と赤外線遮蔽特性

$\text{VO}_2$  は  $70^\circ\text{C}$  付近を境に単斜晶  $\text{VO}_2$  (M) 相から正方晶  $\text{VO}_2$  (R) 相への半導体-金属相転移が起こることが知られており、高温相は赤外線遮蔽能を有するが、低温相は赤外線を透過するサーモクロミック特性を持つ。この特性を利用することで、夏場は熱線を遮蔽し、冬場は透過するように特性が自動的に切り替わる環境温度調節窓への応用が期待される。

水に  $\text{V}_2\text{O}_5$  を加えた後、 $\text{H}_2\text{O}_2$  を加え  $60^\circ\text{C}$ 、で 12h 攪拌し  $\text{V}_2\text{O}_5$  ゲルを得た後、還元剤として  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を加えゲル状前駆体を得た。その後、所定量の水を加え、 $450^\circ\text{C}$  の超臨界状態で 30 分熱処理し、 $\text{VO}_2$  ナノ結晶を調製した。なお、

比較のため水に  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  および  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  を加えた後、ゲル化せずそのまま  $450^\circ\text{C}$  の超臨界状態で 30 分熱処理した試料も作成した。

得られた粉末の薄膜の  $25^\circ\text{C}$  及び  $90^\circ\text{C}$  での薄膜透過スペクトルを示す。これより前駆体ゲル化超臨界水熱法で得られた粒子は通常水熱反応で得られた粒子と比べ高い可視光透明性を持ちながら、良好なサーモクロミック特性を示すことが分かった(図4)。これは粒子の微細化によるレイリー散乱の低減に起因すると考えられる。

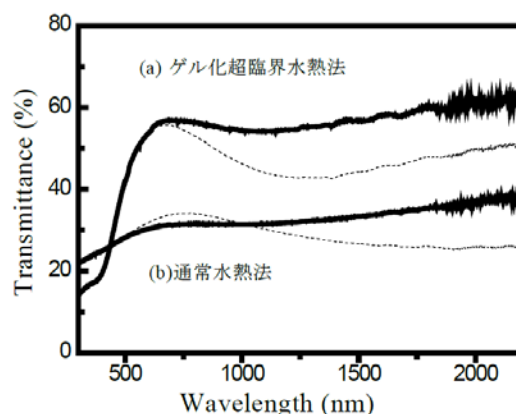


図4  $25^\circ\text{C}$  (実線) 及び  $90^\circ\text{C}$  (破線) での薄膜透過スペクトル

なお、W イオンのドーピングにより相転移温度の低下が可能であり、 $\text{VO}_2$  ナノ結晶はサーモクロミック特性を持つ新規赤外光遮蔽材料としての応用が期待される。

## (3) ニオブドープ酸化チタン ( $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ ) ナノ結晶の調製と赤外線遮蔽特性

$\text{TiO}_2$  に、 $\text{Nb}^{5+}$  をドーピングした  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  は ITO よりも高い自由電子密度をもつことが期待されることからソルボサーマル反応による  $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  ナノ粒子の合成と赤外遮蔽特性の評価を行った。

酢酸とエタノールの混合溶媒中にチタニウムテトライソプロポキシドとニオブエトキシドを加えた後、 $400^\circ\text{C}$  で 15 分間超臨界ソルボサーマル反応を行った。更に、得られた試料を  $\text{H}_2/\text{N}_2=5/95$  の還元ガス流通下、 $600^\circ\text{C}$  で 30 分間仮焼した。

Nb ドープ無しの酸化チタンは赤外線遮蔽特性を示さなかったが、Nb ドープにより赤外線遮蔽特性が発現した (図 5)。尚、15 mol.% 以上の高濃度の Nb をドープした試料では可視光透過性が低下した。これは、Nb<sup>5+</sup>が多くドープされることで Ti<sup>3+</sup>生成量が増加し、Ti<sup>3+</sup>の d-d 遷移による着色が増加したためと考える。赤外遮蔽特性のみを考慮すると、25 mol.% ドープの試料が最も良かった。25 mol.% ドープまでの試料ではドープ量の増加に伴い自由電子密度が大きくなり、プラズマ周波数が低波長側にシフトしている様子が確認された。30 mol.% ドープの試料では特性の低下が見られた。これは、Nb ドープによる Nb 周辺の過剰酸素やカチオン欠陥が還元処理を行っても解消されずに残ってしまったためと考える。

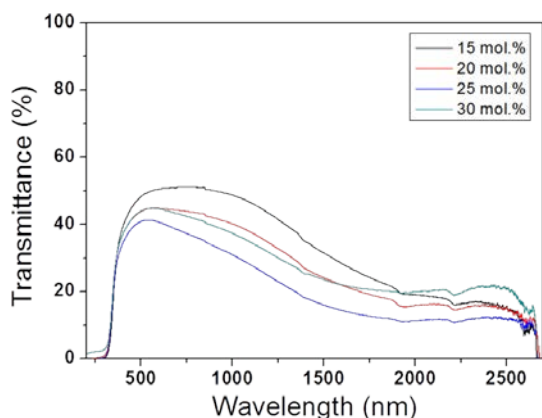


図 5  $Ti_{1-x}Nb_xO_2$  ( $x=0.15-0.30$ ) の薄膜透過スペクトル

#### (4) 種結晶法による酸化亜鉛(ZnO)薄膜の合成と光・電気化学特性

ZnO は、高い可視光透過性が期待できるワイドバンドギャップ半導体であり、資源が豊富で安価であることから、新規透明導電膜材料・熱線遮蔽材料として注目を集めている。本研究では、溶液中で基板に直接粒子を析出させ製膜する「溶液製膜法」を利用した ZnO 透明導電膜の作製を検討した。

エタノール中で合成した ZnO ナノ粒子種結晶分散液をガラス基板にスピコートした

後、酢酸亜鉛-ヘキサメチレンテトラミン混合水溶液底部に種結晶塗布基板を設置し、95° C で 2h 水熱反応させた。基板を洗浄後、1 時間の煅焼処理を施し、(002) 面配向 ZnO 薄膜を得た。また、2-メトキシエタノールに酢酸亜鉛、硝酸ガリウムおよびモノエタノールアミンを添加し得られた透明なゾル溶液を ZnO(002) 配向膜上にスピコートし、500° C の 5%H<sub>2</sub> 雰囲気下でアニール処理を施すことで、配向膜上に新たな Ga ドープ ZnO 層を形成した ZnO 二重膜を得た。

N<sub>2</sub> および H<sub>2</sub> 雰囲気下で仮焼後、薄膜の電気抵抗率は大幅に低下し、導電性の向上が見られた (図 6)。中でも、H<sub>2</sub> 500° C 仮焼後の薄膜が最も高い導電性を示した。高温処理による粒子同士の癒着に加え、還元雰囲気下において結晶中の酸素空孔が増大したことに起因すると考える。しかし、仮焼処理に伴う可視光透過率の低下が見られた。特に H<sub>2</sub> 中の仮焼による減少は大きかった。一方、N<sub>2</sub> 中 300° C 煅焼後の薄膜は、煅焼前と比べ透過率の大幅な減少は見られなかった。

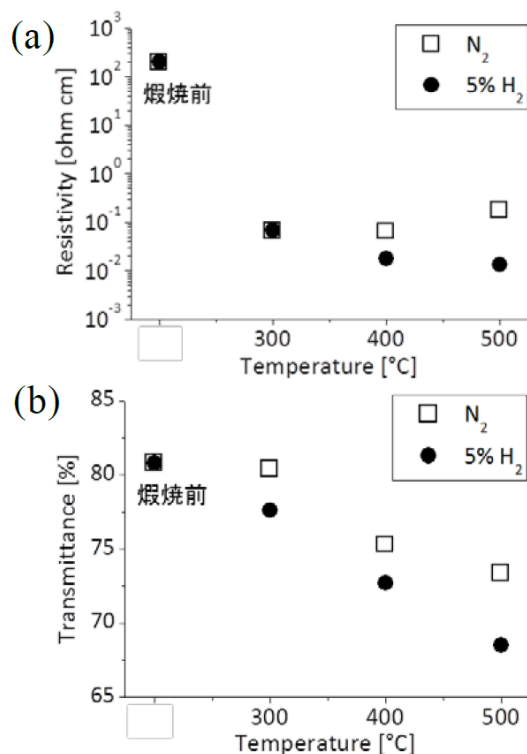


図 6 ZnO(002) 配向膜の (a) 電気抵抗率、および (b) 可視光透過率に及ぼす仮焼温度の影響

以上より、透過率の減少を抑え、導電性を高める煅焼条件として、300°CのN<sub>2</sub>雰囲気仮焼が最適であると考えられる。

Ga ドープ ZnO をスピコートした二重膜は、配向膜上に粒径 20 nm 程度の微細な粒子が生成し、二重膜構造を形成していた。また、得られた ZnO 二重膜の透過率は 86.6%と高く、薄膜の表面に微細な粒子が析出することで、光の反射・散乱が減少したと考える。また、ZnO(002)配向膜と比較し、スピコートにより導電性の向上が見られた。二重膜を形成することで、薄膜表面の隙間軽減によるキャリア移動度の増加、また Ga ドープに伴うキャリア濃度の増大によって、導電性が向上したと考える。Ga ドープ量 1.0 at.%の条件において、最も高い導電性を示した(9.1×10<sup>-3</sup> Ω·cm) (図 7)。

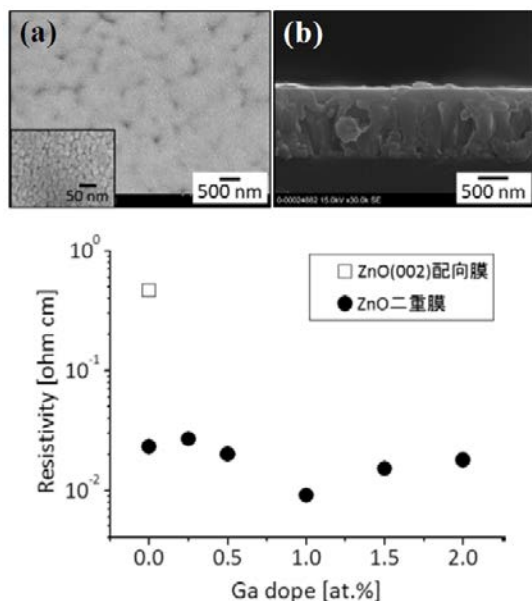


図 7 Ga ドープ ZnO 塗布 ZnO 二重膜の SEM 像 ((a) 表面, (b) 断面) および電気抵抗率

## 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 28 件)

1. 佐藤次雄, 殷シュウ, ソルボサーマル反応による環境調和機能セラミックスの創製, 素材物性学雑誌, **26**, 1-9 (2015). 査

読有

2. Xiaoyong Wu, Shu Yin, Dongfeng Xue, Sridar Komarneni, Tsugio Sato, Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>/ZnO nanocomposite as a smart coating for photocatalytic environmental cleanup and heat insulation, *Nanoscale*, **7**, 17048-17054 (2015). 査読有
3. Bin Liu, Shu Yin, Yuhua Wang, Yunfang Huang, Jihuai Wu, Tohru Sekino, Junichi Matsushita, Soo Wahn Lee, Makoto Kobayashi, Masato Kakihana, Tsugio Sato, Graphene/M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (M=Na, K) Nanohybrids with Excellent Electrical Properties, *Carbon*, **94**, 309-316 (2015). 査読有
4. Xing-Xiao Liu, Fei Shi, Xiao-Li Dong, Su-Hua Liu, Chuan-Yan Fan, Shu Yin, Tsugio Sato, Morphology and Phase Controlled Synthesis of Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> Powders by Solvothermal Method and Their Optical Properties, *Powder Technol.*, **270**, 329-336 (2014). 査読有
5. Zhihuan Zhao, Jimin Fan, Honghong Chang, Shu Yin, Tsugio Sato, Solution synthesis and characterization of zinc oxide thin film consisted of nanosize particles and controllable surface structure. *Materials Letters*, **130**, 245-247 (2014). 査読有
6. Chongshen Guo, Shu Yin, Qiang Dong, Yunfang Huang, Huihui Li and Tsugio Sato, Microwave-assisted synthesis of Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> nanoparticle and its near-infrared absorbing properties, *International Journal of Nanotechnology*, **10**, 126-132 (2013). 査読有
7. Chongshen Guo, Shu Yin, Qiang Dong, Takeshi Kimura, Miyuki Tanaka, Le Thi Hang, Xiaoyong Wu, Tsugio Sato, Solvothermal Fabrication of Rubidium Tungsten Bronze for the Absorption of Near Infrared Light, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, **13**, 3236-3239 (2013). 査読有
8. Tsugio Sato, Morphology-controlled synthesis of W<sub>18</sub>O<sub>49</sub> nanostructures and their near-infrared absorption properties, *Inorganic Chemistry*, **51**, 4763-4771 (2012). 査読有
9. Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato, Effects of crystallization atmospheres on the near-infrared absorption and electroconductive properties of tungsten bronze type M<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> (M=Na, K), *Journal of American Ceramic Society*, **95**, 1634-1639 (2012). 査読有



10. Chongshen Guo, Shu Yin, Ming Yan, Tsugio Sato, Facile synthesis of homogeneous  $Cs_xWO_3$  nanorods with excellent low-emissivity and NIR shielding property by a water controlled-release process, *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 5099-5105 (2011). 査読有
11. Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato, Synthesis of one-dimensional hexagonal sodium tungsten oxide and its near-Infrared shielding property, *Nanoscience and Nanotechnology*, **3**, 413-416 (2011). 査読有

[学会発表] (計 114 件)

1. Shu Yin, Tsugio Sato, Synthesis of Multifunctional Nanomaterials by a Novel Water Molecular Controlled-Release Solvothermal Process, 13th International Workshop on WATER DYNAMICS, Hydrogen in the Earth and Fluid Behaviors, 2016年3月17日, Sendai, Japan
2. Tsugio Sato, Chong-shen Guo, Shu Yin, Facile Synthesis of Tungsten Bronze Nanoparticles for Smart Windows Application, The Energy & Materials Research Conference, 2015年2月25日, Madrid, Spain
3. Tsugio Sato, Chong-shen Guo, Shu Yin, Synthesis of tungsten bronze nanoparticles for shielding near infrared ray and decreasing  $CO_2$  emission, Global Conference on Global Warming 2015, 2015年5月26日, Athens, Greece
4. Tsugio Sato, Chong-shen Guo, Shu Yin, Facile Solvothermal Synthesis of Tungsten Bronze Nanoparticles for Heat-ray Shielding Application, 1st International Symposium on Nanoparticles/Nanomaterials and Applications, 2014年1月22日, Lisbon, Portugal
5. Tsugio Sato, Chongshen Guo, Shu Yin, Solvothermal Synthesis of Tungsten Bronze Nanoparticles for Near Infrared Shielding Application, 1st KANSAI Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 9th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 12th SANKEN Nanotechnology Symposium, 2014年2月3日, Toyonaka, Japan
6. Tsugio Sato, Chongshen Guo, Shu Yin, Synthesis of Monodispersed Tungsten Bronze Nano Crystals by Solvothermal

Reaction, The 2013 Collaborative Conference on Crystal Growth, 2013年6月12日, Cancun, Mexico

7. Tsugio Sato, Chongshen Guo, Shu Yin, Solvothermal Synthesis of Tungsten Bronze Nanoparticles for Near Infrared Ray Shielding, The 7th International Conference on Materials for Advanced Technologies, 2013年7月1日, Singapore, Singapore
8. Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato, The near infrared absorption properties of  $W_{18}O_{49}$ , 14<sup>th</sup> International Association of Colloid and Interface Scientists, 2012年5月16日, Sendai, Japan
9. Chongshen Guo, Shu Yin, Tsugio Sato, The near infrared absorption properties of tungsten bronzes, 4<sup>th</sup> International Congress on Ceramics, 2012年7月17日, Chicago, USA,
10. Shu Yin, Tsugio Sato, Panoramic Assembling of Ceramic Materials for Environmental Cleanup by Solvothermal Reaction, The 2<sup>nd</sup> Special Symposium on Advances in Functional Materials, 2011年7月28日, Jeju, Korea
11. Chongshen Guo, Shu Yin, Mei Yan, Tsugio Sato, Facile synthesis of homogeneous  $Cs_xWO_3$  nanorods with excellent low-emissivity and NIR shielding property by a water controlled-release process, The 4<sup>th</sup> International Symposium on Functional Materials, 2011年8月4日 Sendai, Japan

[その他]

ホームページ等

[http://www.tagen.tohoku.ac.jp/center/CE\\_NIM/field\\_eimc.html](http://www.tagen.tohoku.ac.jp/center/CE_NIM/field_eimc.html)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

佐藤 次雄 (SATO, TSUGIO)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：90091694

##### (2) 研究分担者

殷 シュウ (YIN, SHU)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40271994