

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：13904  
研究種目：若手研究(B)  
研究期間：2013～2014  
課題番号：25870324  
研究課題名(和文)水溶液電解法による酸化タングステン系全固体型エレクトロクロミックデバイスの形成  
  
研究課題名(英文)Fabrication of All-Solid-State Tungsten Oxide Electrochromic Devices Utilizing Electrodeposition  
  
研究代表者  
笹野 順司(Sasano, Junji)  
  
豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・助教  
  
研究者番号：40398938  
  
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、エレクトロクロミック材料として古くから研究されている酸化タングステン系の材料を水溶液陽極酸化電析法により形成し、さらに、無機固体電解質薄膜と組み合わせた全固体型デバイスを構築することを目的として研究を行った。電解液中のタングステン酸イオン濃度の違いによって、異なる結晶構造を持つ酸化タングステン系薄膜の形成に成功した。さらに、酸化タングステン被膜と酸化スズ・水酸化スズ混合被膜との積層構造の形成を試みたが、積層構造とはならず、混合組織が形成された。これらの知見は、無機全固体型のエレクトロクロミックデバイスを実現するための基礎となる研究成果である。

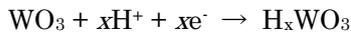
研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to fabricate all-solid-state electrochromic devices based on tungsten oxide films formed by anodic electrodeposition processes. All the components of the devices were formed by electrodeposition in aqueous solutions. We succeeded in depositing tungsten oxide films which have different crystal structures using various electrolyte solutions containing different concentrations of tungstate ions. Moreover, we tried to form layered structure of tungsten oxide and tin oxide/tin hydroxide; however, mixed structure of tungsten oxide, tin oxide and tin hydroxide was obtained. This basic study would lead to the realization of all-solid-state electrochromic devices.

研究分野：電気化学

キーワード：酸化タングステン 陽極酸化 電解析出 薄膜 エレクトロクロミズム

1. 研究開始当初の背景

(1) 酸化タングステン ( $WO_3$ ) はエレクトロクロミック材料としてよく知られた材料であり、2.5-3.5 eV 程度のバンドギャップを有する n 型半導体である [1]。  $WO_3$  は以下の反応式に示すように、タングステン原子の部分的な還元により青色に着色する。



この反応は格子間への水素イオンの拡散を必要とし、数秒程度の反応時間を要するため、電子ペーパーのような表示デバイスよりも、それほど速い応答速度を必要としないスマートウィンドウ (調光窓) や防眩ミラー (過剰な反射を抑える自動車のバックミラー) などに応用されている。

(2)  $WO_3$  を用いたエレクトロクロミックデバイスの典型的な構造を図 1a に示す。透明導電性基板の上に  $WO_3$  層と電解質溶液を積層した構造をしており、 $WO_3$ /溶液界面での水素イオン移動に伴う還元・酸化反応により、可逆的な着色・脱色挙動を示す。このような構造の場合、溶液の封止が問題となるため、全固体型デバイスの開発が求められている。現在、全固体型デバイスを謳ったものの多くが、溶液の代わりに固体高分子型電解質を用いたデバイスであり、封止の問題は依然として付きまとう。一方、水素イオン供給層として  $Ta_2O_5$  を用いた全固体型デバイスに関する研究もいくつかあるが [2],  $Ta_2O_5$  は CVD やスパッタリングなどの気相成膜法で形成されるため、大型の装置が必要となる。

2. 研究の目的

(1)  $WO_3$  の製膜法にはスパッタリング法や CVD 法などの乾式法に加えて、ゾル・ゲル法や水溶液電解析出法などの湿式法といった、各種手法がある。その中でも、水溶液電解法は初期設備投資が少なく、大面積化が容易であることなどから、実用展開を図り易いという利点がある。 $WO_3$  の水溶液電解による製膜法として、過酸化タングステン酸前駆体からの還元析出法が知られているが、我々はタングステン (VI) 酸イオン ( $WO_4^{2-}$ ) を含む水溶液中で電極を陽分極することによる酸素発生反応に伴う電極近傍での局所 pH 低下を利用して、水和酸化タングステン ( $WO_3 \cdot H_2O$ ) の陽極酸化電析法を開発した。 [3] この水和酸化タングステンも酸化タングステンと同程度のバンドギャップを有するエレクトロクロミック材料である。本研究では、 $WO_4^{2-}$  イオン濃度がこの陽極酸化電析法による酸化タングステン系析出物の結晶性、光学特性および光電気化学特性に及ぼす影響を調査し、エレクトロクロミック材料に適した薄膜の形成条件を見出すことを目的とする。

(2) さらに、本研究では、 $WO_3$  と  $ZnO$  を水溶液電解析出法により積層させた全固体型エレクトロクロミックデバイス構造 (図 1b) を

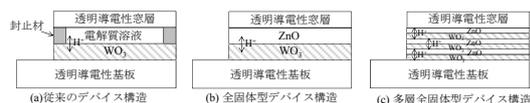


図 1 従来型エレクトロクロミックデバイス構造 (a) と、本研究で目的とする全固体型エレクトロクロミックデバイス構造 (b) および多層全固体型デバイス構造 (c) の模式図

提案する。ここでは、バンドギャップ約 3.2 eV の n 型酸化物半導体である  $ZnO$  層を水素イオン供給層として用いることで、全固体型デバイス構造の構築を考えた。更に、この  $WO_3/ZnO$  積層デバイスを薄膜化し、何層にも繰り返し積層することで  $(WO_3/ZnO)_n$  多層構造 (図 1c) を形成し、応答速度の向上を狙う。薄膜化に伴い  $WO_3$  一層あたりの着色料は少なくなるが、層数を増やすことで全吸光度を保ち、なおかつ、水素イオンの拡散距離が短くて済むため、応答速度の向上が見込まれる。

3. 研究の方法

(1) 水和酸化タングステン ( $WO_3 \cdot H_2O$ ) 形成条件の検討から研究を開始した。これまでの検討で、pH 調製を行ったタングステン酸ナトリウム水溶液から陽極酸化により  $WO_3 \cdot H_2O$  が得られることは確認しているが、膜厚、組成、および結晶構造の制御は十分には行われていない。これらは材料のエレクトロクロミック特性に大きく影響する物性であるのみならず、後の  $ZnO$  との接合構造の電気物性にも影響を与えるため、浴組成や電解条件などの製膜条件がこれらの物性に及ぼす影響を明らかにし制御することは非常に重要である。具体的には、電気化学計測による分析と、X 線回折法 (XRD) による結晶解析、X 線光電子分光法 (XPS) による化学状態分析、ならびに紫外-可視-近赤外分光法 (UV-Vis-NIR) を用いたバンドギャップの計測により  $WO_3 \cdot H_2O$  析出反応の詳細な調査を行った。また、膜の表面および断面形態を電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) により観察した。

(2) 上記の検討に加えて、 $WO_3/ZnO$  接合構造の形成とその電気特性評価を行うことを想定した予備検討を行った結果、 $WO_3$  形成のための強酸性条件下では  $ZnO$  が溶解してしまうことが判明したため、 $ZnO$  の代わりに  $SnO_2$  薄膜を用いた積層構造の形成を行うこととした。そのため、 $SnO_2$  薄膜の水溶液電析による形成条件を見出すことを目的とした基礎検討を行った。

(3) さらに全固体型エレクトロクロミックデバイスの基本構造となる  $WO_3/SnO_2$  接合構造の形成を行った。ここでは、製膜条件の確立された従来法である過酸化タングステン酸前駆体からの還元析出法を用いて  $WO_3$  膜を形成した。試料の断面組成を調べるために FE-SEM およびエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を用いた測定を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 酸化タングステン形成条件の検討を行った。具体的には電解液として用いる水溶液中のタングステン酸イオン濃度 (0.0125 - 0.5 mol/L) が酸化タングステンの析出の有無, および, 析出物の組成, 結晶性, および, 表面形態に及ぼす影響についての調査を行った。その結果, すべての濃度範囲で酸化タングステンおよびその水和物によって構成される薄膜の形成が確認された。(図 2) また, タングステン酸イオン濃度が高いときには, 非晶質な  $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.333}$  が優先的に形成し, 一方, 濃度が低いときには正方形のファセットを有する  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  の結晶が優先的に形成されることが分かった。

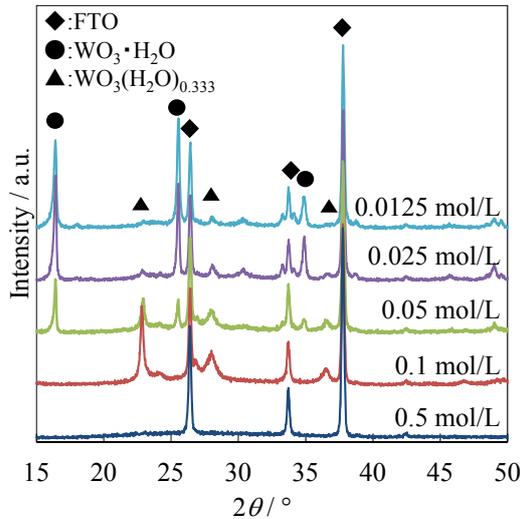


図 2 異なる濃度のタングステン酸イオンを含む溶液から陽極酸化電析により形成した酸化タングステン系薄膜の X 線解析図形

(2) これらの薄膜の光応答性を調査するため, 水溶液中での光電気化学反応によって生じる酸化電流の変化を計測したところ, 低いタングステン酸イオン濃度において形成された薄膜が, 可視光照射に対して光応答を示すことが分かった。これは, 結晶性の高い  $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  が n 型半導体として機能していることを示している。また, 非晶質な  $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.333}$  に

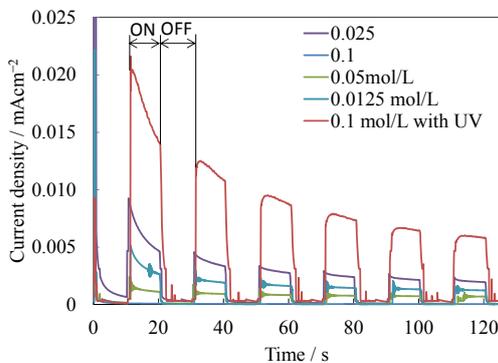


図 3 異なるタングステン酸イオン濃度の溶液から陽極酸化電析により形成した酸化タングステン系薄膜の光電流応答

についても, 紫外光を含む光源に対しては, 上記の場合と同様に n 型光応答性を示すことが分かった。(図 2) これらの光源による光応答性の違いは, 結晶性の違いよりもそれぞれの酸化タングステン系析出物のバンドギャップの違いに起因するものと考えられる。

(3) 本研究で製膜された酸化タングステン被膜は n 型半導体としての性質を示すため, 陽極酸化電析時には逆バイアスの電位印加条件となり, 整流性が生じる。このことにより, 電析時の電流低下が生じていると考えられたため, 陽極酸化形成時に基板に光照射を行った。その結果, 従来の基板の配置では, 溶液自体が光を吸収してしまうことが判明したので, 透明電極基板の背面から光を照射することで, 効率的に析出物中の電荷を光で励起することが可能となり, 製膜中の大幅な電流の増加を確認した。(図 4) この電流値の増加が製膜速度を向上させることが期待されたが, 製膜速度の上昇割合は, 電流増加率よりもはるかに低いものであった。これは, 水素イオンの拡散速度が極めて高いために, 本手法で用いた低 pH 条件では十分な電極近傍での局所 pH 低下を引き起こせなかったことが要因であることが, 理論計算によっても明らかとなった。

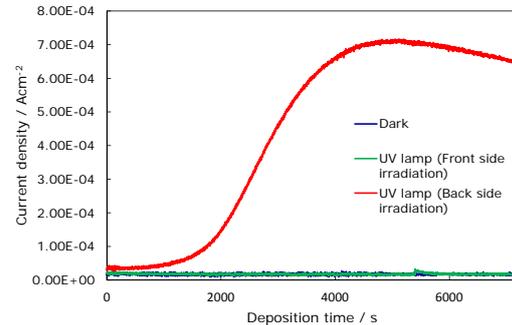


図 4 陽極酸化電析時の電流密度の経時変化に及ぼす光照射と電極配置の影響

(4) また, 硫酸スズ(II)水溶液を陽極酸化することで, 水酸化物を含む酸化スズ被膜 ( $\text{Sn}(\text{O}, \text{H})_x$ ) の形成に成功した。この  $\text{Sn}(\text{O}, \text{H})_x$  被膜中には固体電解質層として機能させる上で必要な水酸化物が混入していることを赤外分光法により確認した。

(5) さらに, 従来型の還元電析法により析出させた酸化タングステン被膜と  $\text{Sn}(\text{O}, \text{H})_x$  被膜の積層構造の形成を試みた。しかし, 予想したような完全固体デバイスとしてのエレクトロクロミック応答は見られなかった。この理由を解明するために, 形成したデバイスの断面組成を EDS で観察した結果, 還元電析法により析出させた酸化タングステン被膜が多孔質であったため, 酸化タングステンと  $\text{Sn}(\text{O}, \text{H})_x$  被膜の混合組織となってしまうことが原因であることを確認した。

当初予定していたような積層構造は得られなかったが、これは還元電析法により析出させた  $WO_3$  膜が多孔質であったことに起因するため、本研究において開発された陽極酸化電析法による酸化タングステン系被膜を用いることで、積層構造が得られると考えられる。以上の知見は、無機全固体型のエレクトロクロミックデバイスを実現するための基礎となる研究成果である。

(2) 研究協力者

西山 健太郎 (NISHIYAMA, Kentaro)

<引用文献>

- ① C. G. Granqvist, “Handbook of Inorganic Electrochromic Materials”, Elsevier, (1995).
- ② A. Subrahmanyam, C. Suresh Kumar, K. Muthu Karuppasamy, Solar Energy Materials & Solar Cells, 91, 62 (2007).
- ③ 西山健太郎, 笹野順司, 伊崎昌伸, 「陽極酸化法による水溶液からの酸化タングステン薄膜の直接形成」, 電気化学会第79回大会講演要旨集, 1G04, (2012).

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)

[学会発表] (計4件)

- ① Kentaro Nishiyama, Junji Sasano, Seiji Yokoyama and Masanobu Izaki, “Effect of Temperature of Electrolyte Solution on the Anodic Deposition of Tungsten Oxide Thin Films”, E-MRS 2014 Spring Meeting, Lille, France, 2014/05/27.
- ② 西山健太郎, 笹野順司, 横山誠二, 伊崎昌伸, “酸化タングステンの陽極酸化電析におけるタングステン酸イオン濃度の影響”, 電気化学会秋季大会, 東京, 2013年9月27日.
- ③ 西山健太郎, 笹野順司, 横山誠二, 伊崎昌伸, “酸化タングステンの陽極酸化電析におけるタングステン酸イオン濃度の影響”, 第41回中化連秋季大会, 静岡県浜松市 2013年11月3日.
- ④ 西山健太郎, 笹野順司, 横山誠二, 伊崎昌伸, “陽極酸化電析による酸化タングステン製膜におけるタングステン酸イオン濃度の影響”, 日本機械学会東海支部第63期総会・講演会, 愛知, 2014年3月18日.

[その他]

ホームページ等

<http://www.tut.ac.jp/university/faculty/me/91.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

笹野 順司 (SASANO, Junji)