



## セシウムタングステン酸化物ナノ粒子の気相合成と 透明赤外線吸収材料としての評価

### Gas Phase Synthesis of Cesium Tungsten Bronze Nanoparticles and Their Evaluation as Near-infrared (NIR) Absorbing Materials

中倉 修平<sup>1</sup>, 萩 崇<sup>2</sup>  
Shuhei NAKAKURA<sup>1</sup>, Takashi OGI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>住友金属鉱山株式会社市川研究センター 研究員

<sup>2</sup>広島大学大学院先進理工系科学研究科 准教授

<sup>1</sup>Researcher, Ichikawa Research Center, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., JAPAN

<sup>2</sup>Associate Professor, Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, JAPAN

#### 抄 録

セシウムタングステン酸化物のナノ粒子は、太陽光中の赤外光を選択的に吸収して可視光を透過するため、窓材等に用いることで居住空間を快適に保つ透明な赤外線吸収材料として普及が進む。本稿では、噴霧熱分解法における急冷プロセスを用いて特異的な欠損構造を含むセシウムタングステン酸化物のナノ粒子を気相合成し、形成した欠損構造に起因して赤外線吸収特性が制御可能であることを紹介する。また、普及に向けた課題である着色現象の改善にも噴霧熱分解法を用いたプロセスが有効であることについても述べる。

#### ABSTRACT

Cesium tungsten oxide ( $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$ ) nanoparticles are widely applied to solar control films on windows of automobiles and buildings due to their remarkable near-infrared (NIR) light absorption property. In this review, the presence of tungsten deficiency in  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$  nanoparticles through the rapid quenching process of the spray pyrolysis method is demonstrated for the first time. Notably, the relation between tungsten deficiency in tungsten bronze crystals and NIR-absorption properties was clarified in detail. In addition,  $\text{Cs}_{0.32}\text{WO}_3$  nanoparticles produced through the spray pyrolysis method exhibited the improvement of photochromic stability.

#### 1 はじめに

豊かで活力のある未来を創るため、「持続可能な開発目標 (SDGs: Sustainable Development Goals)」が2015年9月の国連サミットで採択され、2030年を期限とする17の国際目標が掲げられた。この達成

に向けて、材料開発の研究には、環境負荷を低減できるなどより高機能な新素材の開発が求められている。この中で、組成、形状、粒度分布の制御されたナノ粒子を用いた材料は、機能性材料のキーマテリアルとして、SDGsの達成に貢献することが期待されている。ナノ粒子を用いた材料は、バルク物質に

はない特有の性質を示すため、その性質を活かした機能性材料としての応用が重要である (Okuyama K. et al., 2012)。

本稿では、赤外光を吸収 (遮蔽) しながら可視光を透過する材料 (以下、透明赤外線吸収材料) の現状、合成法、課題を述べ、材料としての高機能化をターゲットとして著者らが取り組んだ噴霧熱分解法 (Okuyama K. and Lenggoro I.W., 2003) によるセシウムタングステン酸化物のナノ粒子の気相合成とその材料特性を紹介する。

## 2 透明赤外線吸収材料

昨今の記録的な猛暑により人々の暮らす居住空間や車内を快適に保つ冷房装置は現代人にとって必要不可欠となりつつあり、その効率的な利用に向けた研究開発は省エネ、環境負荷の低減に向けて意義がある。透明赤外線吸収材料は、室内に侵入する太陽光中の約半分のエネルギーを有する赤外光を吸収 (遮蔽) しながら可視光を透過するという性質を有するため、窓材などに適用するだけで居住空間の快適性を効率的に高める。

透明赤外線吸収材料には、スズ添加酸化インジウム (ITO: Indium Tin Oxide) やアンチモン添加酸化スズ (ATO: Antimony doped Tin Oxide) などが知られている。住友金属鉱山株式会社 (SMM: Sumitomo

Metal Mining Co., Ltd.) では六ホウ化ランタンのナノ粒子 (LaB<sub>6</sub>) とセシウムタングステン酸化物のナノ粒子 (Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3-y</sub>; CWO<sup>®</sup>) を商品化しており、その優れた赤外吸収特性から今後の普及が期待される (Takeda H. et al., 2007, 2008)。CWO<sup>®</sup> は、建材・車両用の樹脂窓材 (図 1(a)) や車両内の遮熱合わせガラス (図 1(b)) 以外にも、赤外光を選択的に吸収できる性質から光学フィルター (図 1(c)) や赤外光のみを吸収して発熱する性質からデジタル印刷への適用 (図 1(d)) や速乾材料 (図 1(e)) としての応用が広がっている。光学フィルターとしての応用では、デジタルカメラなどの撮影機材中の撮像素子に対して人間の目と同じ視感度で光を検知させることを可能とする。速乾材料としての応用では、印刷物や衣類のなどの合成繊維中に含めると太陽光中の赤外光に含まれる熱を効率的に吸収し、発熱するため、防寒や速乾機能を付与できる。

## 3 Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 粒子の特徴とその合成方法

セシウムタングステン酸化物である Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 相 (ICDD: 04-009-6455) の結晶構造を図 2 に示す。この材料は、P6<sub>3</sub>/mcm 空間群を持ち、*c* 軸方向から射影するとタングステン (W) と酸素 (O) による WO<sub>6</sub> 八面体が六方晶の骨格を形成し、その中心にセシウム (Cs) が位置する (図 2(a))。 *a* 軸もしくは *b*

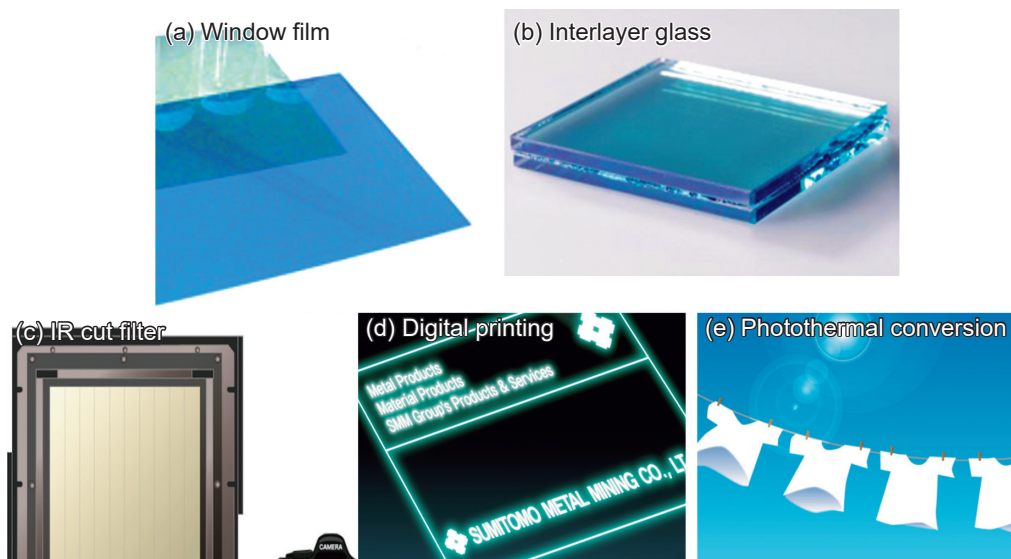


図 1 CWO<sup>®</sup> の応用事例: (a) 窓材, (b) 合わせガラス, (c) 光学フィルター, (d) デジタルプリント, (e) 光熱変換材料  
 Fig. 1 Examples of CWO<sup>®</sup> applications: (a) window film, (b) interlayer glass, (c) IR cut filter, (d) digital printing, and (e) photothermal conversion.

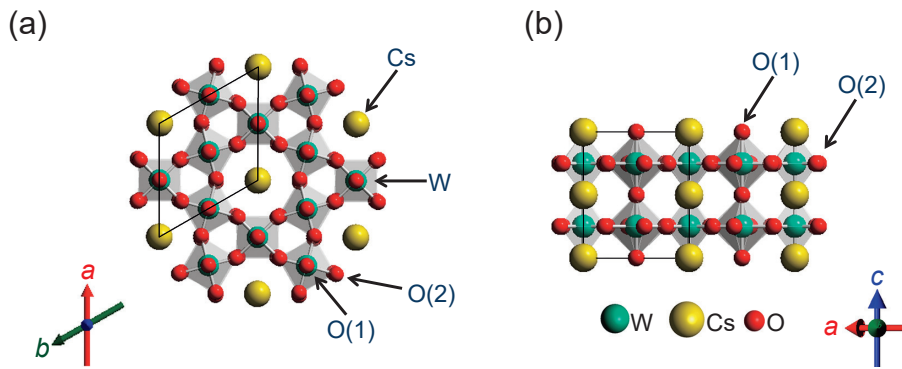


図2 Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 粒子の結晶構造 (a) c軸方向からの射影 (b) b軸方向からの射影  
 Fig. 2 Crystal structure of Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> (a) projection from c axis, (b) projection from b axis.

軸方向から射影すると Cs-O(1) 面と W-O(2) 面が交互に積層した構造を有している (図 2(b))。

近年、本材料の赤外吸収バンドに対して、結晶の異方性および粒子の不均一性を考慮した Mie の理論に基づく解析 (Machida K. et al., 2016, 2019) や第一原理計算 (Yoshio S. et al., 2018, 2019) による解析が行われている。この中で、Cs と酸素欠損 ( $V_O$ ) から W-5d 軌道に供給される電子は局在表面プラズモン共鳴 (Localized Surface Plasmon Resonance; LSPR) 吸収やポーラロン (Polaron) 吸収を担うことが示されており、最近では電子エネルギー損失分光法 (Electron Energy Loss Spectroscopy; EELS) により粒子毎の異なる吸収が直接、観察されるなど (Machida K. et al., 2020), 赤外吸収機構の解明に向けた研究が進んでいる。

表 1 に Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 粒子の合成を検討した様々な製造方法の主な条件をまとめた。ブレイクダウン式の固相法をはじめ、ビルドアップ式にも、水熱合成法 (Guo C. et al., 2010) などの湿式法や、プラズマ法 (Mamak M. et al., 2010; 常松ら, 2019), 火炎法 (Hirano T. et al., 2018) などの気相法による合成方法が報告されている。これらの製造方法に起因して粉末特性は異なり、透明赤外線吸収材料としての性能に影響することが研究レベルで報告されている。

CWO<sup>®</sup> の量産プロセスには固相法が用いられており原料を焼成した後に数時間以上の粉碎処理が行われている (Takeda H. and Adachi K., 2007)。得られた粒子は、100 nm 以下の範囲で種々の大きさおよび形状を有しており、これらのばらつきは幅広い波長の赤外吸収機構に寄与するため、透明赤外線吸収材料としての実用性を高める。しかし、粉碎処理に伴

い、Cs が粒子表面から数 nm の範囲で脱離し (Sato Y. et al., 2012), Cs が抜けたサイトに (UV 光を照射したときに樹脂等に含まれる) プロトンがドーピングすることで H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> 相を形成し、これが原因となって着色することが明らかとなっている (Adachi K. et al., 2013)。この着色現象はフォトクロミック現象に分類され、普及に向けた課題の一つである。

以降では、近年著者らが取り組んできた噴霧熱分解法による Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 粒子の合成とその粒子性状およびその特性 (Nakakura S. et al., 2019, 2020) を中心に述べる。

#### 4 噴霧熱分解法による Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 粒子の合成

図 3 に 900°C および 1200°C の電気加熱炉を用いた噴霧熱分解法により合成された Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 粒子の SEM 像を示す。一般的に噴霧熱分解法で合成される粒子は、液滴のサイズと粒子濃度に起因してサブミクロンサイズの粒子が得られる。しかし、材料によっては、生成したサブミクロンサイズの粒子が高温場で昇華し、生成した凝縮性物質が反応管の出口付近で急激に冷却され、ナノ粒子が得られることが知られている (Arutanti, O. et al., 2014; Nakakura S. et al., 2019)。Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 粒子の場合も気相加熱温度が 1000°C 以下の場合、サブミクロンサイズの粒子が得られるが (図 3(a)), 1200°C 以上とすることで、ほぼすべての生成粒子のナノ粒子化が可能となっている (図 3(b))。

図 4 に、1200°C の電気加熱炉を用いた噴霧熱分解法により合成された粉末 (Before heat treatment; HT) および、各温度で還元処理を施した粉末 (After

表 1 Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 粒子の合成方法と粒子サイズ, 形状に関する既往の研究  
Table 1 Previous researches on the Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> particle synthesis and their characteristics.

Method	Target materials	Tungsten and cesium sources	Experimental conditions	Size and morphology	References
Solid-phase synthesis	Cs <sub>0.33</sub> WO <sub>3</sub>	Tungstic acid (H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ), Cesium carbonate (Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Heated at 650°C in H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> , and 800°C in N <sub>2</sub>	50–100 nm, Irregular	Takeda H. and Adachi K., 2007
Thermal decomposition	Na <sub>x</sub> Cs <sub>y</sub> WO <sub>3</sub>	Ammonium metatungstate hydrate (AMT), Cesium hydroxide (CsOH·H <sub>2</sub> O)	In N <sub>2</sub> heated at 250°C with oleylamine	Average 32 nm, Irregular	Choi J. et al., 2015
Liquid-phase synthesis	Cs <sub>0.33</sub> WO <sub>3</sub>	Tungsten chloride (WCl <sub>4</sub> ), Cesium chloride (CsCl)	Heated at 300°C with oleic acid	10–30 nm, Hexagonal prisms	Mattox T. et al., 2014
Solution mixing method	Na <sub>x</sub> Cs <sub>y</sub> WO <sub>3</sub>	Cesium sulfate (Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ), CsCl, CsOH·H <sub>2</sub> O, cesium acetate	Heated at 260°C with oleic acid	5–20 nm, Nanorods, Truncated tetrahedron	Huang X.-J., et al., 2018
Hydrothermal method	Cs <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	Sodium Tungstate (Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O), Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Heated at 190°C, and 500°C in N <sub>2</sub>	>1 μm	Shi F. et al., 2014
Hydrothermal method	Cs <sub>x</sub> WO <sub>3-xF<sub>x</sub></sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, hydrofluoric acid (HF), Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Heated at 190°C, and 60°C for drying	20–300 nm, Nanorods	Liu J. et al., 2015
Solvothermal process	Cs <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	WCl <sub>4</sub> , CsOH·H <sub>2</sub> O	Heated at 200°C with ethanol	15–50 nm, Nanorods	Guo C. et al., 2010
Solvothermal process	Pt-doped Cs <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Cs <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , and H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Heated at 190°C with citric acid	10–80 nm, Nanorods	Liu J. et al., 2019
Electrospinning method	Cs <sub>x</sub> WO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> , Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	The voltage was applied at 20 kV	Several μm, Nanofiber	Tahmasebi N. et al., 2018
Flame assisted spray pyrolysis	Cs <sub>0.33</sub> WO <sub>3</sub>	Ammonium Tungstate Pentahydrate (ATP), Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Flame field around 1000°C and heated at 650°C in H <sub>2</sub> /Ar	80 nm, Hexagonal prisms	Hirano T. et al., 2018
Thermal plasma method	Cs <sub>0.33</sub> WO <sub>3</sub>	ATP, Cesium formate (CsCOOH)	Plasma field operating at 65 kW	50–500 nm	Mamak M. et al., 2018
Spray pyrolysis	Cs <sub>0.33</sub> WO <sub>3</sub>	ATP, Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Heated at 1200°C, and 650°C in H <sub>2</sub> /Ar	20–100 nm, Hexagonal prisms	Nakakura S. et al., 2019, 2020

HT) の XRD 測定結果と格子定数を示す。噴霧熱分解法で合成した粉末 (Before HT) の主相は Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> (ICDD 04-009-6455, Oi J. et al., 1993) であり, 異相として (Cs<sub>2</sub>O)<sub>0.44</sub>W<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (ICDD 47-0566), W<sub>11</sub>O<sub>22</sub> (ICDD 07-0719), (H<sub>2</sub>O)<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> (ICDD 072-0199), Ammonium Tungstate Pentahydrate (ATP) (ICDD 040-1470), WO<sub>2</sub> (ICDD 032-1393) を含んでいる。しかし, 還元処理時の温度を 300°C から 650°C まで段階的に上昇させることでこれらの異相は消失し,

ほぼ単一の Cs<sub>0.32</sub>WO<sub>3</sub> 相が形成することが明らかとなっている。

噴霧熱分解法で合成した粒子 (Before HT) の格子定数 ( $a=7.3756 \text{ \AA}$ ,  $c=7.7147 \text{ \AA}$ ) は, 還元処理温度の上昇により  $a=7.4180 \text{ \AA}$ ,  $c=7.5885 \text{ \AA}$  まで変化した。これは, 噴霧熱分解法で合成した粒子の格子定数が, 還元処理により固相法 (Reference, ICDD 04-009-6455) で合成される格子定数の値 ( $a=7.4049 \text{ \AA}$ ,  $c=7.6098 \text{ \AA}$ ) に近接したと解釈される。Cs 量もし

くは酸素欠損量を変えたときの a 軸の変位量は最大で 0.012 Å と詳細に調べられている (Okada M. et

al., 2018)。一方、本試料の還元処理前後での変位量 (0.042 Å) は 4 倍程度と大きい。これは、噴霧熱分解法で合成した粉末の a 軸が Reference の値より極端に短縮した影響と考える。

還元処理前後の  $Cs_{0.32}WO_3$  結晶相中の W の占有率 ( $S_w$ ) を求めると、0.786 から 1.00 まで変化しており、この変化は W 欠損の消失に対応する。すなわち噴霧熱分解法では、1000°C 以上の高温場から室温まで急冷するため、通常のプロセスでは実現しにくい W 欠損を含む  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子が析出し、それは a 軸の大きさを大幅に短縮させたと考えられる。この W の欠損は再加熱処理 (還元処理) により消失するため、Reference に近い結晶構造まで変化可能である。

還元処理に伴う W と Cs 原子配列の変化を調べるため、原子分解能を有する球面収差補正走査透過型電子顕微鏡 (Cs-corrected STEM) を用いて粒子の内部構造を観察した。噴霧熱分解法により合成した  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の HAADF-STEM (High-angle Annular Dark Field Scanning-TEM) 像を図 5(a-c) に示す。図 5(a) および (b) に示した HAADF-STEM 像は [001] 入射の観察像であり [100], [010], [110] 方向に線上の欠損を確認した。図 5(a) 中の白枠に示した範囲を拡大して観察した HAADF-STEM 像を図 5(b)

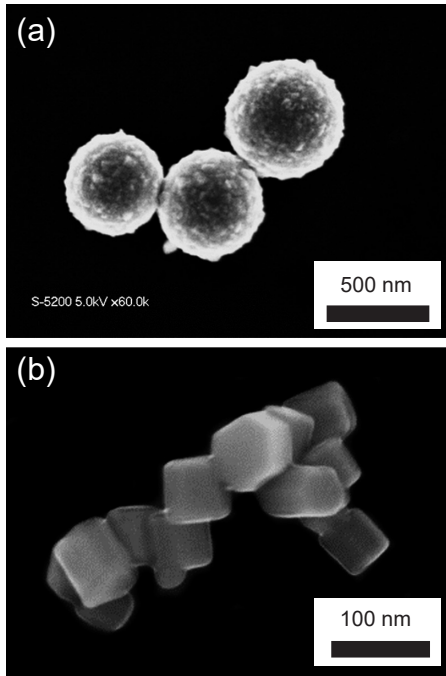


図 3 噴霧熱分解法の加熱温度を (a) 900°C, (b) 1200°C として合成した  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の SEM 像  
Fig. 3 SEM images of  $Cs_{0.32}WO_3$  prepared by spray pyrolysis heated at (a) 900°C and (b) 1200°C.

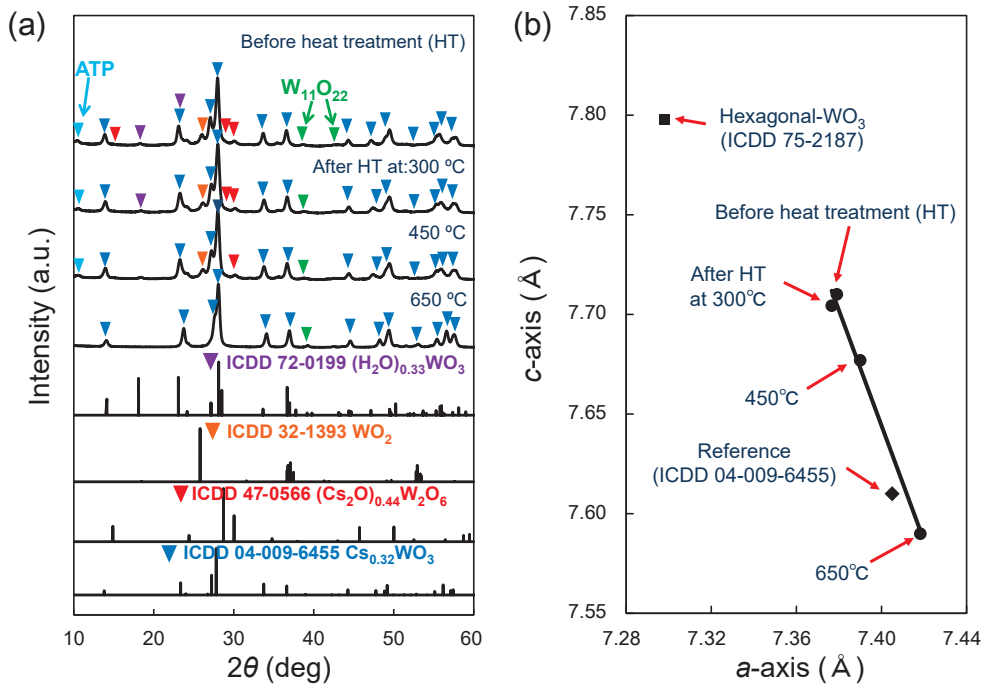


図 4 噴霧熱分解法および還元処理を行った  $Cs_{0.32}WO_3$  粉末の (a) XRD スペクトル (b) 格子定数  
Fig. 4 (a) XRD spectra and (b) lattice constants of  $Cs_{0.32}WO_3$  particles prepared by spray pyrolysis before and after heat treatment.

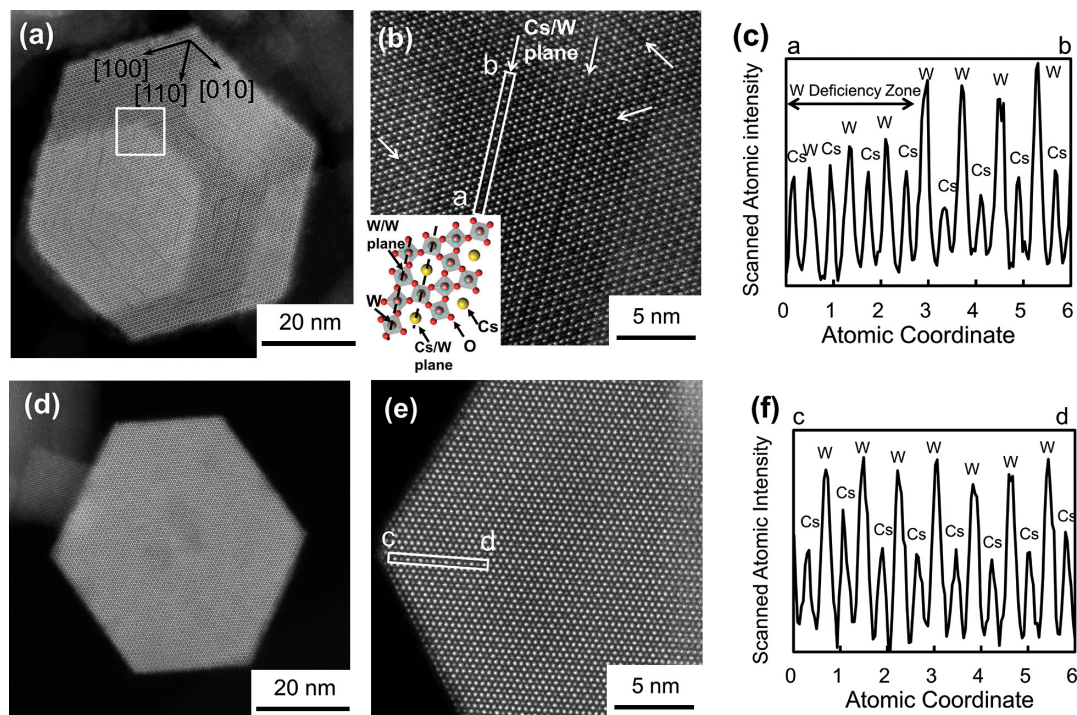


図5 噴霧熱分解法および還元処理を行った  $Cs_{0.32}WO_3$  粉末の (a, b, d, e) HAADF-STEM 像, (c, f) 図 5(b) 中および図 5(e) 中の c-d ライン上のコントラスト強度  
 Fig. 5 (a, b, d, e) STEM images in the HAADF mode and (c, f) scanned spot intensity profiles along a-b in Fig. 5 (b) and c-d in Fig. 5 (e), respectively, in samples before and after heat treatment.

に示す。HAADF-STEM 像は重い原子ほど明るいコントラストを示すため、最も明るいドットは W であり、次に明るい原子は Cs に対応する。図 5(b) 左下の結晶構造に示したように、[001] 入射で本粒子を観察すると、Cs と W が交互に配列した面 (Cs/W 面) と W だけの面 (W/W 面) が交互に並ぶ。図 5(b) 中の白色矢印で記したように、線状の欠損は明るいドットの並ぶ W/W 面ではなく、Cs と W が交互に並ぶ Cs/W 面に確認した。図 5(b) 中の四角枠で囲った Cs/W 面に沿った原子のコントラストを図 5(c) に示す。Cs/W 面の欠損箇所における W のコントラストは Cs のコントラストの大きさと同程度まで低下した。さらに、[010] 入射の HAADF-STEM 像においても Cs/W 面に線上の欠損を確認したため、数ナノメートルサイズの W 欠損は面状に存在していると考えられる。

650°C での還元処理を施した  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の HAADF-STEM 像を図 5(d) および (e) に示す。本 HAADF-STEM 像は図 5(a) および (b) と同じ [001] 入射の観察像であり、そのコントラストを詳細に解析しても (図 5(f)), 明瞭な W 欠損は確認されなかつ

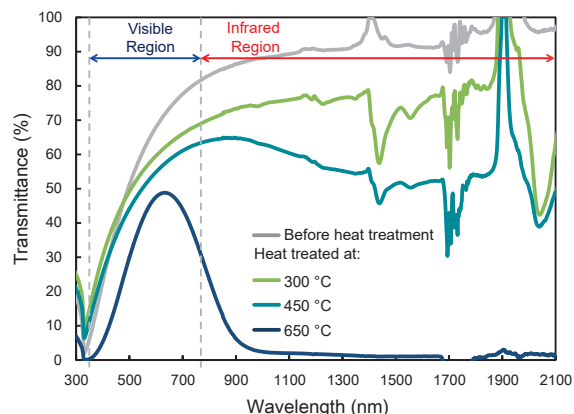


図6 噴霧熱分解法および還元処理を行った  $Cs_{0.32}WO_3$  粉末の透過スペクトル  
 Fig. 6 Transmittance spectra of  $Cs_{0.32}WO_3$  nanoparticles prepared by spray pyrolysis before and after heat treatment.

た。つまり、還元処理により W 原子の再配列が結晶中で生じ、W の欠損は完全に消失したと考えられる。

図 6 に噴霧熱分解法で合成した粉末 (Before HT) および、各温度で還元処理を施した粉末 (After HT) の透過プロファイルを示す。噴霧熱分解法により合成した直後の  $Cs_{0.32}WO_3$  ナノ粒子は近赤外域での吸

収が発現していない (図 6 中の灰色ライン)。その理由として, i) Cs の不十分なドーピング状態 (セシウムの占有率:  $S_{Cs} = 0.607$ ), ii) W の高酸化状態 (XPS による W 4f のスペクトルは全て 6 個のピークに帰属), iii) W 欠損の存在が考えられる。i) については, Cs は約 4 割, 欠損したが, 約 6 割もドーピングされた Cs に基づくセシウムタングステン酸化物の近赤外吸収は報告されている (Okada M. et al., 2018) ため, この可能性は除外される。ii) については, 高酸化状態なので酸素欠損が形成されていないと予測されるが, 酸素欠損が生成しなくとも Cs 由来の自由電子が赤外光を吸収すべきなので, 赤外吸収機構を完全に消失させる理由ではない。従って,  $Cs_{0.32}WO_3$  相を形成していながら赤外吸収機構が発現しなかった主要因は, iii) W 欠損面の存在が大きく寄与したと考える。この W 欠損面は, 還元処理温度の増加に伴って消失し, 赤外域での吸収 (透過率の減少) の発現に対応した。以上の結果は, 粉末中に生成した W 欠損が  $Cs_{0.32}WO_3$  の結晶構造や赤外吸収機構に大きな影響を与える因子であることを示している。また, 噴霧熱分解法と還元処理の組み合わせは, 結晶構造や赤外吸収の強さを幅広く制御できる手法になり得る可能性が示唆された。

### 5 噴霧熱分解法により合成した $Cs_{0.32}WO_3$ 粒子の UV 安定性

$Cs_{0.32}WO_3$  のナノ粒子は, 赤外線吸収材料として普及が進む一方で UV 光が照射された時に深い青色へと着色する現象が課題の一つとなっている。着色

の原因は, 数時間の粉砕プロセスにより導入される  $Cs_{0.32}WO_3$  ナノ粒子表面の Cs 原子の脱離にある。そこで,  $Cs_{0.32}WO_3$  粉末の合成時にナノサイズの粒子を得る噴霧熱分解法, 還元処理および数十分間の解砕処理を組み合わせた粒子 (以下, 噴霧  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子, もしくは SP-CWO) と固相法により合成し, 数時間粉砕した  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子 (以下, 固相  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子, もしくは SS-CWO) をそれぞれ合成した (Nakakura S. et al., 2020)。その後, 成膜処理を行い, UV 照射時の着色現象を比較評価した。

図 7(a) に示した UV 光の照射時間に対する噴霧および固相  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の全透過率 (Total Transmittance: T.T.) を示す。共に最初の 5 分で 4 ポイント程度, 大きく減少したが, 5 分以降の UV 照射に対する噴霧  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の応答はその減少幅が緩やかになっており, 着色しにくい傾向を表している。

図 7(b) に光エネルギーに対する吸光度の差分 ( $V_{UV}$ ) を示す。固相および噴霧  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の  $V_{UV}$  は 0.98 eV と 1.51 eV にピークを有しており, これは,  $H_xWO_3$  に起因した光吸収である (Adachi K. et al., 2013)。ただし, 噴霧  $Cs_{0.32}WO_3$  の  $V_{UV}$  は, 固相法  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の  $V_{UV}$  よりも 0.5–2.3 eV の幅広い領域に渡って 1/5 程度と非常に小さく, 本結果も噴霧  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の着色しにくい性質として解釈される。

噴霧  $Cs_{0.32}WO_3$  粒子の着色しにくい粉末特性をさらに調べるため, Cs-corrected STEM により粒子の表面を観察した (図 8)。図 8(a) の HAADF-STEM 像と図 8(b) の結晶構造は同じ方位であり, W のみが並んだ面 (W plane) と Cs のみが並んだ面 (Cs

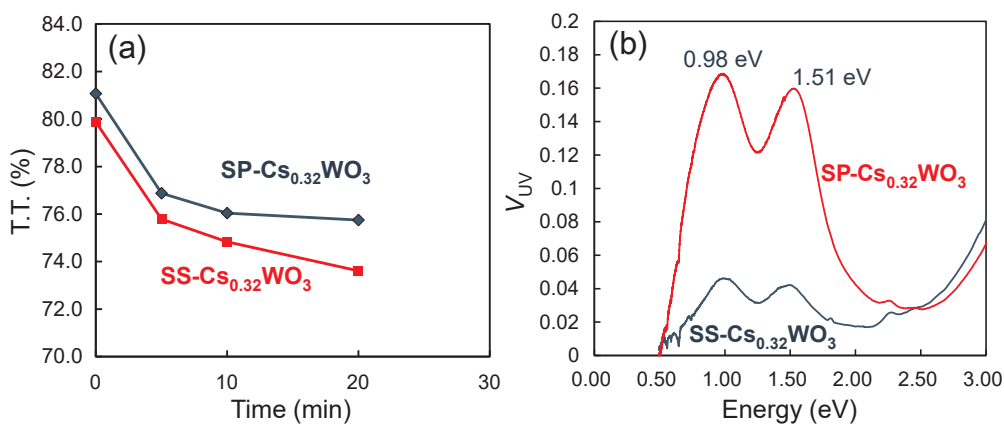


図 7 (a) 全透過率 (T.T.) の時間変化 (b) UV 照射前後における吸光度の差分 ( $V_{UV}$ )  
 Fig. 7 (a) Total Transmittance (T.T.) and (b)  $V_{UV}$  of spray pyrolyzed particles and solid synthesized particles.

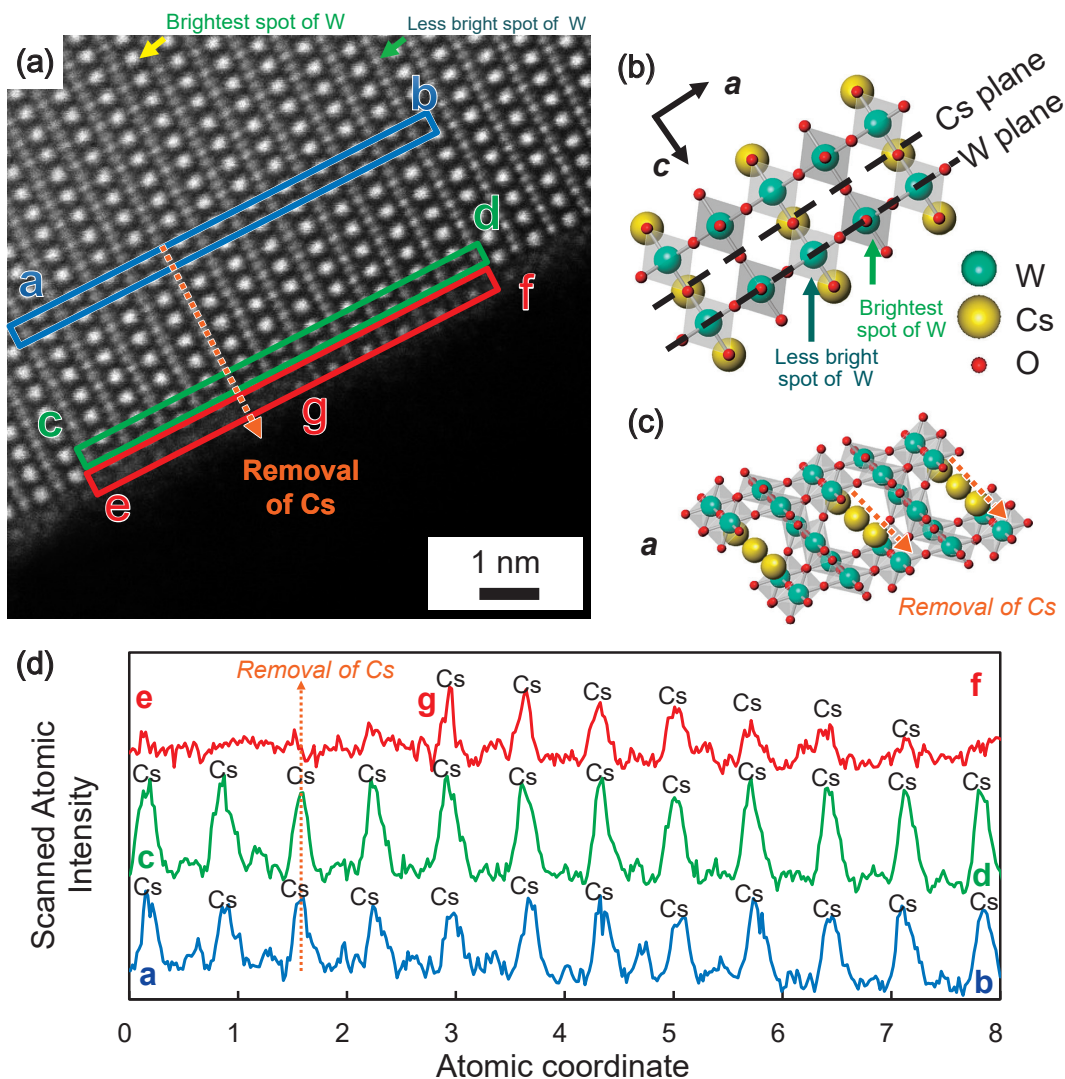


図8 噴霧熱分解法で合成し、還元処理を行った  $Cs_{0.32}WO_3$  粉末の (a) HAADF-STEM 像, (b, c) 結晶構造, (d) HAADF-STEM 像中のライン a-b, c-d, e-f 上のコントラスト強度

Fig. 8 (a) STEM images in the HAADF mode and (b, c) illustrates the schematic atomic arrangements (d) scanned spot intensity profiles along a-b, c-d, and e-f respectively, in samples.

plane) が交互に配列する。粒子の表面に向かって進行する Cs 原子の脱離現象 (図 8(c)) に着目するため、異なる Cs plane 上のコントラストを取得したプロファイルを図 8(d) に示す。

図 8(a, d) の a-b に示した粒子内部および c-d に示した最表面から 2 層目の Cs plane のコントラストでは、粒子内部と同等以上の明確な Cs コントラストをすべての範囲で確認した。一方、図 8(d) の e-f に示した粒子最表面の Cs コントラストには e から g の領域に Cs 由来の弱いピークを確認したため、最表面の Cs 原子が部分的に欠損しており、これは UV 照射初期のわずかな  $H_xWO_3$  層の形成に寄与したと考えられる。しかし、2 層目よりも深い内部領域

では Cs が十分に充填されており、着色しにくい粉末特性に寄与したと考えられる。つまり、噴霧熱分解法を用いた Cs 欠損サイトの少ない粒子は UV 照射に対して高い安定性を示した一例となる。

## 6 おわりに

本稿では、従来固相法により合成されている  $Cs_{0.32}WO_3$  ナノ粒子を高温度での噴霧熱分解法を用いてビルドアップ式に合成する手法を検討した内容についてご紹介した。噴霧熱分解法で合成された  $Cs_{0.32}WO_3$  ナノ粒子は、その粒子生成機構に基づき、従来の手法では得られないような特異的な欠損



構造を持つ材料が得られ、その赤外線吸収特性への影響が明らかとされた。また、長時間の粉砕処理が必要なくなったことに起因し、ナノ粒子界面におけるCsの離脱が抑制され、それが特性の高寿命化（青色着色の低減）を実現する可能性が示唆された。噴霧熱分解法だけでなく火炎噴霧熱分解法、プラズマ法などの気相法は、急速な冷却プロセスによって非平衡、準安定構造を形成しやすいという他の手法にはない特徴があり、これらに着目した研究開発は今後も発展し続けると予想される。このときに、プロセス以外にも、粒子物性、粒子の構造化（コアシェル構造、ポーラス構造など）、材料特性、計算科学などを複合的に理解した研究開発が求められる。

## Reference

- Adachi K., Ota Y., Tanaka H., Okada M., Oshimura N., Tohoku A., Chromatic instabilities in cesium-doped tungsten bronze nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 114 (2013) 194304.  
<https://doi.org/10.1063/1.4831950>
- Arutanti O., Ogi T., Nandiyanto A.B.D., Iskandar F., Okuyama K., Controllable crystallite and particle sizes of WO<sub>3</sub> particles prepared by a spray-pyrolysis method and their photocatalytic activity, *AIChE Journal*, 60 (2014) 41–49. <https://doi.org/10.1002/aic.14233>
- Choi J., Moon K., Kang I., Kim S., Yoo P.J., Oh K.W., Park J., Preparation of quaternary tungsten bronze nanoparticles by a thermal decomposition of ammonium metatungstate with oleylamine, *Chemical Engineering Journal*, 281 (2015) 236–242.  
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.101>
- Guo C., Yin S., Zhang P., Yan M., Adachi K., Chonan T., Sato T., Novel synthesis of homogenous Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> nanorods with excellent NIR shielding properties by a water controlled-release solvothermal process, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 8227–8229.  
<https://doi.org/10.1039/C0JM01972K>
- Hirano T., Nakakura S., Rinaldi F.G., Tanabe E., Wang W.-N., Ogi T., Synthesis of highly crystalline hexagonal cesium tungsten bronze nanoparticles by flame-assisted spray pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, 29 (2018) 2512–2520. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.07.001>
- Huang X.-J., Bao J., Han Y., Cui C.-W., Wang J.-X., Zeng X.-F., Chen J.-F., Controllable synthesis and evolution mechanism of tungsten bronze nanocrystals with excellent optical performance for energy-saving glass, *Journal of Materials Chemistry C*, 6 (2018) 7783–7789.  
<https://doi.org/10.1039/C8TC02740D>
- Liu J., Luo J., Shi F., Liu S., Fan C., Xu Q., Shao G., Synthesis and characterization of F-doped Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3-x</sub>F<sub>x</sub> particles with improved near infrared shielding ability, *Journal of Solid State Chemistry*, 221 (2015) 255–262.  
<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2014.10.016>
- Liu J., Ran S., Fan C., Qiao Y., Shi F., Yang J., Chen B., Liu S., One pot synthesis of Pt-doped Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> with improved near infrared shielding for energy-saving film applications, *Solar Energy*, 178 (2019) 17–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.12.007>
- Machida K., Adachi K., Ensemble inhomogeneity of dielectric functions in Cs-doped tungsten oxide nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 120 (2016) 16919–16930.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b02936>
- Machida K., Adachi K., Sato Y., Terauchi M., Anisotropic dielectric properties and ensemble inhomogeneity of cesium-doped tungsten oxide nanoparticles studied by electron energy loss spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, 128(8) (2020) 083108.  
<https://doi.org/10.1063/5.0003007>
- Machida K., Okada M., Adachi K., Excitations of free and localized electrons at nearby energies in reduced cesium tungsten bronze nanocrystals, *Journal of Applied Physics*, 125 (2019) 103103.  
<https://doi.org/10.1063/1.5085374>
- Mamak M., Choi S.Y., Stadler U., Dolbec R., Boulos M., Petrov S., Thermal plasma synthesis of tungsten bronze nanoparticles for near infra-red absorption applications, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 9855–9857.  
<https://doi.org/10.1039/C0JM02169E>
- Mattox T.M., Bergerud A., Agrawal, A., Milliron D.J., Influence of shape on the surface plasmon resonance of tungsten bronze nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 1779–1784. <https://doi.org/10.1021/cm4030638>
- Nakakura S., Arif A.F., Machida K., Adachi K., Ogi T., Cationic defect engineering for controlling the infrared absorption of hexagonal cesium tungsten bronze nanoparticles, *Inorganic chemistry*, 58 (2019) 9101–9107. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00642>
- Nakakura S., Arif A.F., Rinaldi F.G., Hirano T., Tanabe E., Balgis R., Ogi T., Direct synthesis of highly crystalline single-phase hexagonal tungsten oxide nanorods by spray pyrolysis, *Advanced Powder Technology*, 30 (2019) 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.09.040>
- Nakakura S., Machida K., Tanabe E., Adachi K., Ogi T., Improved photochromic stability in less deficient

- cesium tungsten bronze nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 31 (2020) 702–707.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.025>
- Oi J., Kishimoto A., Kudo T., Hexagonal and pyrochlore-type cesium tungstate synthesized from cesium peroxopolytungstate and their redox chemistry, *Journal of Solid State Chemistry*, 103 (1993) 176–185.  
<https://doi.org/10.1006/jssc.1993.1090>
- Okada M., Ono K., Yoshio S., Fukuyama H., Adachi K., Oxygen vacancies and pseudo Jahn-Teller destabilization in cesium-doped hexagonal tungsten bronzes, *Journal of the American Ceramic Society*, 102 (2019) 5386–5400. <https://doi.org/10.1111/jacc.16414>
- 奥山 喜久夫, 萩 崇, アセプバユダニ ナンディヤント, 李 信榮, “ナノ粒子のかたち・空孔構造の制御とその応用”, *粉砕*, 55 (2012) 3–11.  
<https://doi.org/10.2461/micromeritics.2012003>
- Okuyama K., Lenggoro I.W., Preparation of nanoparticles via spray route, *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 537–547.  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00578-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00578-X)
- Sato Y., Terauchi M., Adachi K., High energy-resolution electron energy-loss spectroscopy study on the near-infrared scattering mechanism of Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub> crystals and nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 112 (2012) 074308. <https://doi.org/10.1063/1.4752867>
- Shi F., Liu J., Dong X., Xu Q., Luo J., Ma H., Hydrothermal synthesis of Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> and the effects of N<sub>2</sub> annealing on its microstructure and heat shielding properties, *Journal of Materials Science & Technology*, 30 (2014) 342–346.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.08.018>
- Tahmasebi N., Madmoli S., Farahnak P., Synthesis of cesium tungsten bronze nanofibers with different crystalline phases, *Materials Letters*, 211 (2018) 161–164.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.116>
- Takeda H., Adachi K., Near infrared absorption of tungsten oxide nanoparticle dispersions, *Journal of the American Ceramic Society*, 90 (2007) 4059–4061.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02065.x>
- Takeda H., Kuno H., Adachi K., Solar control dispersions and coatings with rare-earth hexaboride nanoparticles, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (2008) 2897–2902.  
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02512.x>
- 常松 裕史, 長南 武, 東福 淳司, “熱プラズマ法によるセシウムタングステンブロンズナノ粒子の合成”, 資源・素材学会 2019 年度秋季大会 (Kyoto, Sept. 24–26, 2019) 3K0304-09-01.
- Yoshio S., Adachi K., Polarons in reduced cesium tungsten bronzes studied using the DFT method, *Materials Research Express*, 6 (2019) 0126548.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaef62>
- Yoshio S., Okada M., Adachi K., Destabilization of pseudo-Jahn-Teller distortion in cesium-doped hexagonal tungsten bronzes, *Journal of Applied Physics* 124 (2018) 0063109. <https://doi.org/10.1063/1.5045156>

〈著者紹介〉



中倉 修平 Shuhei NAKAKURA

〔経歴〕 2009 年東京大学大学院総合文化研究科修了。同年、住友金属鉱山株式会社に入社し、現在に至る。2020 年広島大学大学院工学研究科博士課程後期修了、博士（工学）。  
 〔専門〕 材料開発。最近は、気相中での粒子合成に関する研究に取り組んでいる。  
 〔連絡先〕 shuhei.nakakura.y3@smm-g.com



萩 崇 Takashi OGI

〔経歴〕 2008 年広島大学博士課程後期修了、博士（工学）、2006 年日本学術振興会特別研究員 DC1、2008 年大阪府立大学助教、2010 年広島大学助教を経て 2015 年から広島大学准教授（現職）。  
 〔専門〕 化学工学、微粒子工学、ナノ粒子材料合成、資源回収。  
 最近は、微粒子のナノ構造化に関する研究に取り組んでいる。  
 〔連絡先〕 ogit@hiroshima-u.ac.jp