

# 論文の要旨

題目 二層金属酸化物界面で起こるフォトクロミズム現象とその蓄電性能の検討

(Photochromism at the interface of bilayer metal oxides and its charge storage performance)

氏名 高木 秀隆

金属酸化物を二層積層させた試料において、光照射によって可逆的に色が変わるフォトクロミズム現象が確認された。この場合もともと透明な試料に紫外線を照射することによって黒く着色し、加熱することによって再び透明に戻る。さらに着色状態の試料に酸化ニッケル(NiO)をもう一層製膜することで蓄電性能を示すことも同時に報告された。この現象は着色と蓄電の関連という点で学術的に興味深いだけでなく、試料が全固体で薄膜であるため、安全で小型化が容易という実用的な利点を有した新たな二次電池の可能性を秘めた材料であると考えられる。

代表的な二層の組み合わせとしてマグネシウムとスズの合金酸化物(MTO)を ITO 基板上に製膜したものがあがるが、既往の研究ではこの試料のフォトクロミズム現象に伴い下層の ITO が還元され金属のインジウムが析出することが確認されている。しかしながら、それ以上の詳しいことは分かっておらず着色状態が詳細に分析され解明されているとは言い難い。また MTO/ITO 以外の組み合わせでもフォトクロミズムが報告されているが、フォトクロミズムが起こる二層の条件やさらに進んでその過程といったことは明らかとなっていない。一方で蓄電性能の発現に必要なとされる NiO は一般にオゾンガスによって着色することが知られており、その時にニッケル水素電池等の正極材として使用されるオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)が生成されることが推測されている。この現象は蓄電性能を調べるにあたって考慮に入れておくべきものであると考えるが、実際に NiO の着色状態を分析した結果に基づいて推測されているわけではないため、本当に NiOOH が生成されているのか確かなことは分かっていない。そしてフォトクロミズムと関連した蓄電性能であるが、これについては再現性が非常に低いため具体的なことは全く分かっていない。

そこで本研究では、フォトクロミズム現象に関して着色した試料の詳細な分析を行い、フォトクロミズム現象が起こる条件・過程を調べたのちに、オゾンによる NiO 着色での生成物の調査を行い、それらの結果をふまえて蓄電性能の検討を行った。

着色状態の試料の詳細な分析を行うにあたって X 線光電子分光法(XPS)を用い、これとスパッタリングを併用して試料を削りながら分析を行うことで深さ方向の分析を行った。インジウム元素の結果から金属インジウムの析出は二層の界面で起こっていること、加熱によってそれらが再び酸化されることが明らかとなった。一方でマグネシウムとスズについては特に変化は見られなかった。また紫外線の照射に伴い MTO 層にピンホールのような欠陥ができることも確認された。続いて多種の二層の組み合わせを作製しフォトクロミズム現象が起こるかどうかを系統的に調査した。その結果これまでに報告されていない多数の組み合わせでフォトクロミズムが起こることを確認した。一方で本実験の範囲では全く着色しない試料の組み合わせも多数確認された。その結果を電子のバンド構造の観点から考察することによって、上層の伝導帯の下端が下層のそれよりも高いことがフォトクロミズム発現の条件になっていると考えられ、この条件が満たされる場合に、紫外線によって励起された上層の電子が下層側へ移動する

ことができ、還元を起こすというフォトクロミズムの進行過程を提案した。このモデルは XPS 分析から得られた界面での金属の析出とも一致している。

続いてオゾンによる NiO の着色の調査を行った。こちらでも主な分析手法として XPS を用いた。XPS 分析の結果、着色状態は NiOOH もしくは Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のどちらかというところまで絞ることができ、着色時の吸収スペクトル等も合わせて総合的に判断すると NiOOH が着色時の生成物であると結論した。またこの着色は温度の影響を受けやすく、高温で加熱されると色が薄れ、次の着色も薄くなるという不可逆な変化が起こることも確認した。そのほかに着色と消色の繰り返し特性や消色時の反応速度についても調べた。

最後に蓄電性能の検討を行った。当初の報告と同様の着色状態にある積層構造：NiO(or NiOOH)/MTO/金属層 (In, Sn) /ITO:MTO と ITO の間の金属はフォトクロミズムの結果生じたものである、を作製し充放電試験を行ったが蓄電性能は確認できなかった。原因としてフォトクロミズムの発現と同時に MTO 層にピンホールのような欠陥ができることと、非加熱プロセスでの製膜ゆえに NiO 膜にひび割れのようなものできており、それらを通して電極間で導通が起こってしまったことが上げられるが、これらを完全に抑制することはできなかった。そこでフォトクロミズムの調査結果をふまえて電池として機能するための仮説を立て、それに基づいて各層の検証・開発を行うというアプローチに変更した。立てた仮説は MTO が固体電解質で NiO が正極、フォトクロミズムの結果析出した金属が負極として機能すれば蓄電性能を示すというものであり、その時の可動イオンはスズイオンを想定している。この仮説ではフォトクロミズムの結果負極が生成されることを意味しているため、フォトクロミズムが蓄電性能の前提条件となっており、着色と蓄電の関連性がよく説明されている。この仮説を基に、正極と負極で電池反応が起こるのかという点と固体電解質に相当する部分がイオン伝導性を有するかという点を調べた。結果としては本研究で行った範囲では電池反応とイオン伝導性ともに確認することはできなかったが、立てた仮説自体は汎用性のあるものであり、特に本研究で明らかとなった他のフォトクロミズムを示す組み合わせの中から適当な材料（例えば下層として酸化亜鉛を選択すると、フォトクロミズムの結果金属の亜鉛が析出されこれが負極となる）を選択することで、蓄電性能の再現およびその後の性能向上に資するものであると考えている。