

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)

学位取得年月 2022年3月

高木 秀隆

# 目次

第 1 章 序論	4
1.1 電池の重要性	4
1.2 新たな電池開発の流れ	5
1.3 全固体電池	6
1.4 フォトクロミズム	7
1.5 二層金属酸化物でのフォトクロミズム現象と蓄電性能	7
1.6 オゾンによる酸化ニッケルの着色	8
第 2 章 既往の研究	9
2.1 着色状態の研究	9
2.2 他の組み合わせでのフォトクロミズム	11
2.3 オゾンによる NiOOH 生成の可能性	12
第 3 章 目的	13
第 4 章 フォトクロミズム現象	14
4.1 緒言	14
4.2 試料作製	14
4.3 X線光電子分光測定	16
4.3.1 X線光電子分光法の原理とオージェパラメータ	16
4.3.2 測定結果	19
4.3.3 表面観察と紫外線によるピンホールの形成	27
4.4 様々な組み合わせでのフォトクロミズムの発現	29
4.5 フォトクロミズムの条件と還元プロセスの提案	31
第 5 章 酸化ニッケル膜のオゾンによる着色	35
5.1 緒言	35
5.2 実験方法	35

5.3 透過率変化と繰り返し特性	-----37
5.4 X線光電子分光測定	-----39
5.5 反応速度の調査	-----42
5.6 X線回折と表面形態	-----48
第6章 蓄電性能の検討	-----50
6.1 緒言	-----50
6.2 充放電試験	-----51
6.2.1 酸化ニッケル膜の作製	-----51
6.2.2 充放電試験	-----53
6.2.3 MTO層のピンホールとその対策	-----59
6.3 蓄電性能の仮説	-----62
6.4 電池反応の調査	-----64
6.5 イオン伝導性の調査	-----68
6.5.1 試料作製と組成比	-----68
6.5.2 インピーダンス測定法	-----69
6.5.3 インピーダンス測定の結果	-----74
第7章 結論	-----80
7.1 結論	-----80
7.2 今後の展望	-----82
謝辞	-----83
付録	-----84
引用文献	-----93

# 第1章 序論

本章では本研究を行う背景としておおまかに電池の現状と今後の開発動向を述べる。それは本研究の対象が新たな全固体二次電池としての可能性を持った試料だからである。続いて本研究に大きくかかわるフォトクロミズムという現象について説明したのち、フォトクロミズムと電池の関係についての報告を紹介する。最後に本研究を進めるにあたって考慮すべき現象だと考えられるオゾンによる酸化ニッケルの着色について紹介する。

## 1.1 電池の重要性

電池は現在私たちの生活の中で幅広く利用されており、現代社会において欠かすことのできないものになっている。電池には使い切りの一次電池と、充電することで繰り返し使用可能な二次電池（蓄電池）の2種類がある。歴史的には最初の電池であるボルタ電池が1800年にボルタ（A. Volta）によって発明されたのち、より高性能で優れた特性を持つダニエル電池やマンガン電池、その改良版のアルカリマンガン電池、また1970年ごろには負極にリチウムを用いたリチウム一次電池などが発売されている[1]。これらはすべて一次電池であり、主にリモコンや懐中電灯などのポータブル機器の電源として利用されていたが、現在では次に述べる二次電池が台頭してきたため、特別メンテナンスが困難な用途以外では置き換わりが進んでいるようである。

現在使用されている代表的な二次電池は、大型のものを除けば鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池の3種類である。特にリチウムイオン電池は小型・軽量・高エネルギー密度という特徴を有しており、ノートパソコンや携帯電話などの電子機器の電源として急速に普及してきた。今日の小型分散電源を基礎とした情報化社会の形成にリチウムイオン電池を中心とした二次電池は大きく貢献している。

そして今後とも二次電池の重要性はますます高くなっていくと考えられる。それは、現在我々が直面している環境問題・地球温暖化問題を解決するにあたって、二次電池が大きな役割を果たすからである。現在世界的に進んでいる温暖化対策としてガソリン自動車から電気自動車への移行があげられる。この効果のほどは、電気自動車の二次電池を作る際に発生する二酸化炭素量や寿命、電源構成などに依存すると考えられるが、将来的には確実に温暖化対策としての効果があると考えられる。その電気自動車の核となる部分は言うまでもなく電池であり、実用可能な航続距離を持つ電気自動車の実現のためには、高いエネルギー密度を持った二次電池の開発が不可欠である。

もう一つ、環境問題・地球温暖化問題への対策として風力・太陽光といった再生可能エネルギーを活用することが有効であり、現在再生エネルギーの利用率は年々上昇している。こ

これは先の電源構成に大きな影響を及ぼすものでもあり盛んに導入が議論されているが、これらのエネルギーの弱点として自然由来のため計画的に発電を行うことができず、時間的な変動が大きいことが大量導入への障害となっている。そこで余剰電力を一時的にためておく二次電池をセットで用いれば再生可能エネルギーの導入も大いにやりやすくなり、導入量は大きく増加すると考えられる。

そのほか近年 IoT(Internet of things : モノのインターネット)が進んでおり、電源を確保できないセンサー用に、小型で長寿命な二次電池の利用が検討されている。このように今後とも二次電池は社会の中で重要な位置を占めると考えられる。

## 1.2 新たな電池開発の流れ

前節でみたように、今後とも電池はますます重要なものになると考えられるが、求められる電池の特性は多様である。電気自動車などの車載用電源の場合は、十分な航続距離を出すことが最優先となるため高いエネルギー密度が求められる。一方再生可能エネルギーの貯蔵のための定置用電源では、エネルギー密度よりも容量の方が重要視されるであろう。IoTセンサーの場合は、小型・軽量・長寿命・フレキシビリティといった特性が重視される。

また現在広く利用されているリチウムイオン電池の問題点として、電解質に有機溶媒が使用されておりそれが可燃性であることとリチウムという希少金属を使用していることがあげられる。改善策として安全性の向上に向けて次の節で述べる電解質を固体化する全固体電池が活発に研究されている。ほかにも電解質をゲル化することや固体以外の不燃性物質に置き換える研究が行われている。また希少金属であるリチウムを用いない電池としてマグネシウムや亜鉛といった金属を活物質とする電池も研究されている。これらは金属空気電池のような空気を活物質として用いることでさらなるエネルギー密度の向上を目指したものである。水溶液の電解質を使用するものまでである。水溶液を電解質として使用すると、水の電気分解が起こるおよそ 1.5V 以上の電圧を有する電池は作れないのであるが、これは豊富な原料を用いて低コストに電池を作製し、あまり高い性能を求められない用途や安全性が求められる場合に用いていこうというものである[2, 3]

まとめると、エネルギー密度といった電池性能の中でも重要な要素はあるが、今後の幅広い用途に適合する一つの万能な電池が存在するわけではなく、それぞれの用途で求められる特性を備えた電池を適材適所に配置することが必要であると考えられる。

## 1.3 全固体電池

前節でも少し述べたが、現在特にリチウムイオン電池の電解質に固体材料を用いた全固体電池の研究が活発に行われている。その理由として最も大きいのは、セラミックスを中心とした不燃性の固体材料を電解質として用いることで安全性を向上させるためである。し

かしながら、それ以外にも固体電解質を用いることには多くの利点があり、現行の液体電解質を用いるよりも高い性能を引き出すことができる可能性を持っている。ここではその利点について説明する[4]。

全固体電池の寿命は液体電池と比べて非常に長いことが実験的に確認されている。これは電池反応以外の反応を指す副反応が起こりにくいいためだと考えられている。電池は酸化力の高い正極活物質と還元力の高い負極活物質を組み合わせで作られ、電解質はその酸化力と還元力に対して安定なものを用いる。しかしながら、まったく反応を起こさない完全に安定な電解質を開発することはほとんど不可能であり、実際の電池内では、例えばリチウムイオン電池の場合だとリチウムイオン以外の陰イオンや支持塩をイオンに乖離するための溶媒分子も反応を起こす。反応はすべて電極表面で起こるのでこれらは電極界面まで拡散してゆき反応するのである。それに対して固体電解質の場合一つの特定のイオンのみが拡散するという特徴がある。もちろんそれは電池反応を起こすイオンであるから、それ以外の元素の拡散は極めて遅く、それゆえ副反応は継続的に起こりえない。

続いて、固体電解質を用いることでエネルギー密度の向上が見込める。これは理論エネルギー密度が向上するのではなく、液体電解質の場合よりも理論エネルギー密度に近い値を実現できるという意味である。通常電池には電池反応に寄与する活物質以外に電解質や集電体、パッケージなどの電池反応には寄与しない部分が加わっており、それゆえに必ず理論エネルギー密度以下となる。固体電解質を用いると、液漏れの心配がなく、積層やパッケージ化も容易であるため、それらの重量や体積を低減でき実際のエネルギー密度は向上すると言われている。特にリチウムイオン電池の場合固体電解質を用いると安全性を向上させることが可能であると述べたが、そのために現在のリチウムイオン電池に備え付けられている安全装置を簡略化することができる。

また電解質を固体化すると、通常イオンの移動度は固体中より液体中のほうが高いため、出力特性が低下する。この移動度の低さは固体電解質を用いるにあたっての大きな問題点だが、一方で全固体の出力特性が液体のそれよりも高くなる可能性もある。それは固体中では可動イオンは通常 1 種類であるから、液体のように陽イオン陰イオン双方が移動して大きな濃度差を生じることがないからである。また有機電解液中でリチウムイオンは溶媒分子が配位した溶媒和の状態をとる。それが電極間に挿入する際には溶媒和の状態では入ることができないため、脱溶媒和過程を経る必要がある。全固体電池ではこのような脱溶媒和過程が存在しないため、電極反応における反応障壁は低くなる可能性がある。

## 1.4 フォトクロミズム

話題は大きく変わって、本研究のタイトルにもあるフォトクロミズム (Photochromism) という色が変わる現象について簡単に述べる。これは特に光を照射することによってその物質の色が可逆的に変化する現象のことを一般に指す。古くは有機物[5-9]において多く発見された現象であり、近年では無機物での報告も増えている。無機物でのフォトクロミズムで有名なものとして Ag ハライド系のフォトクロミックガラス[10]、酸化タングステン[11-13]、その他にも様々な物質が研究されているが[14-21]、最も有名なのは酸化チタン上に銀粒子を付着させたものであろう[22-25]。このタイプのフォトクロミズムは照射した光の色と同じ色に着色するという優れた特性を示す。

フォトクロミズムの応用としては調光ガラスやウインドウ、ディスプレイや高密度の記憶媒体などがある[26, 27]。特に無機物でのフォトクロミズム現象を示す物質は、安定で固体化が容易であるなどの理由から近年注目されている[28]。

## 1.5 二層金属酸化物でのフォトクロミズム現象と蓄電特性

Nakazawa ら[29]によってインジウムスズ酸化物 (透明導電膜の一種、以下通例に倣い ITO と呼ぶ) 基板上に製膜したマグネシウムと錫の酸化物 (Magnesium and tin oxide, 以下 MTO とする) がフォトクロミズムを示すことが報告された。この MTO/ITO 試料で起こるフォトクロミズム現象は紫外線の照射によって黒く着色し、加熱することによってもとの透明な状態に戻る。その後紫外線を照射することで再び黒く着色する。この試料は ITO 基板という商業的にも製品化された基板上にスピコート法で層を作るといった簡単な構造をしていながらフォトクロミズムによる着色の度合いが大きいといった特徴がある。

さらに紫外線を照射し着色状態とした試料にもう一層酸化ニッケルを製膜することで二次電池として機能するという意味の蓄電特性を示したという報告がされた。つまりフォトクロミズムが蓄電特性の前提条件となっていると考えられる。具体的な特性については当初はエネルギー密度が非常に高いなどと言われていたが確実なところははっきりとしない。しかしながら、この現象は着色と蓄電特性の関係という観点から学術的に非常に興味深い。さらに試料の構造的に全固体であり、薄膜であるという特徴は確保されているため、安全で小型化が容易という実用的な利点もあると考えられる。

## 1.6 オゾンによる酸化ニッケルの着色

前節で蓄電性能の発現のために酸化ニッケルが必要であると述べた。酸化ニッケルは例えば水分解の触媒[30, 31]や、p型半導体[32-38]、エレクトロクロミズム材料[39, 40]などさまざまな用途に応用されている材料であるが[41-46]、酸化ニッケルの一つの特徴としてオゾンガスにさらされることで色が変わるガスクロミズム特性を示すというものがある[47]。そしてオゾン処理の結果生成される化合物としてNiOOH（オキシ水酸化ニッケル）が推測されている[48]。

一見蓄電性能の検討を行っている本研究の趣旨とは外れるようであるが、この時生成されるとされるNiOOHはすでに実用化されている二次電池であるニッケル水素電池やニッケル-カドミウム電池の正極材として使用されている材料である[1]。そのため酸化ニッケルが関係した電池反応を調査するにあたって考慮に入れていくべき現象であると考えている。さらにオゾンは空気に紫外線を照射することによって生成され、フォトクロミズムを起こすために紫外線を用いているので、実際に電池反応を示したとされる積層構造の試料はオゾン処理されていた可能性も否定できない。そのためこの現象を詳しく調べて実際にNiOOHが生成されているならば、その状態での蓄電性能の検討も行うべきだと考えられる。

次の章でこの二層金属酸化物で起こるフォトクロミズム現象と蓄電特性、それからオゾンによる酸化ニッケルの着色について行われた既往の研究を紹介する。



## 第 2 章 既往の研究

本章では本研究の対象である二層金属酸化物で起こるフォトクロミズム現象とオゾンによる酸化ニッケルの着色に関して、これまで行われた研究を紹介する。フォトクロミズムに関しては紫外線照射によって下層の還元が起こり金属が析出すること、MTO/ITO の組み合わせ以外でも着色が起こることが報告されている。オゾンによる酸化ニッケルの着色については、着色の結果電池材料としても利用されているオキシ水酸化ニッケルが生成することが推測されている。

### 2.1 着色状態の研究

Terakado ら[49]は ITO 基板上に MTO 膜をスピコート法で作製し、紫外線を照射してフォトクロミズムを発現させた試料の透過率の測定と X 線回折分析 (X-ray diffraction, 以下 XRD という) を行った。XRD 分析は MTO のみ、ITO のみ MTO / ITO (紫外線照射前)、MTO / ITO (紫外線照射後)、MTO / ITO (加熱後) の 5 つの場合を測定した。まず MTO のみの測定ではブロードなピークしか得られなかったため MTO はアモルファス構造をしていることが分かった。ITO のみの場合は酸化インジウムと酸化錫に起因したピークが確認された。そして MTO / ITO (紫外線照射前) では MTO のみの場合のブロードなピークと ITO のみの場合のピークが両方確認された。それから紫外線 (低圧水銀ランプ  $20 \text{ mW/cm}^2$ ) を 1 時間照射し着色した試料に対して行った XRD 分析では、 $32.8^\circ$  に新たなピークが出現していた。これは金属インジウムのピークの中で最も強度の強い(101)に相当するものと考えられる。最後に加熱を行い試料を元の透明な状態に戻した後に測定を行うとこの金属インジウムに由来しているピークは無くなり確認されなかった。これより下層酸化物の還元が起こりその結果試料が着色しているのではないかと推測されている。その過程の概念図を図 2-1 に示す。

一方別の研究で、これはフォトクロミズム現象を調べたものではないが、ITO 基板を電極として用いた場合の劣化に関する研究が行われている[50]。これによると ITO を電極として用いた場合電解質の種類や電圧等の条件によって ITO の透過率および導電率が低下するという ITO 電極の劣化が報告されている。この劣化し着色した ITO 基板を調べると先と同様にインジウムの金属状態、つまり還元起きていることが確認された。これにより MTO / ITO 試料で起きているフォトクロミズムの着色の原因が ITO の還元であることがより強く推測される。

この結果をふまえて著者は修士課程での研究の一環として着色状態にある試料の X 線光電子分光分析 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, 以下 XPS という) を行った[51]。分析方法の説明は第 4 章で行うが、ピークの位置と形状から各元素の結合状態 (金属、酸化物など) を知ることができる。レーザーアブレーション法によって MTO 層を ITO 基板の上に作製し、その試料の製膜後と着色状態をそれぞれ測定した。一番大きな違いとして着色状態の試料からはインジウム由来のピークが確認されたのであるが、この結果は MTO 層を測定したのに下層の ITO の構成元素が検出されたという点で奇妙であり、またピーク強度が弱くピーク位置からもどの結合状態にあるか断定するには至らなかった。分析の目的である MTO 層の構成元素の光電子のピークを図 2-1 に示す。ピークの位置と形状はどちらも同じような結果を示し有意な差は見られなかった。試料は着色しているのだからこの結果は奇妙に思われるが XPS は分析深さが数 nm と非常に浅いので、内部の情報は拾えていないことが原因だと考えられる。またレーザーアブレーションで作製した試料は確かに着色していたのだが、その範囲は部分的であり、また試料の見た目からして膜質が良くないこともわかり、試料の膜質の確保という点でも問題がある。

まとめると還元が起こり金属が析出していることは事実であり、それが着色の原因となっていることも推測されるのであるが、どこにどの程度金属が析出しているのかといったことや、XRD では検出されない内部の他の生成物があるのかどうかといったことまでは調べられていない。

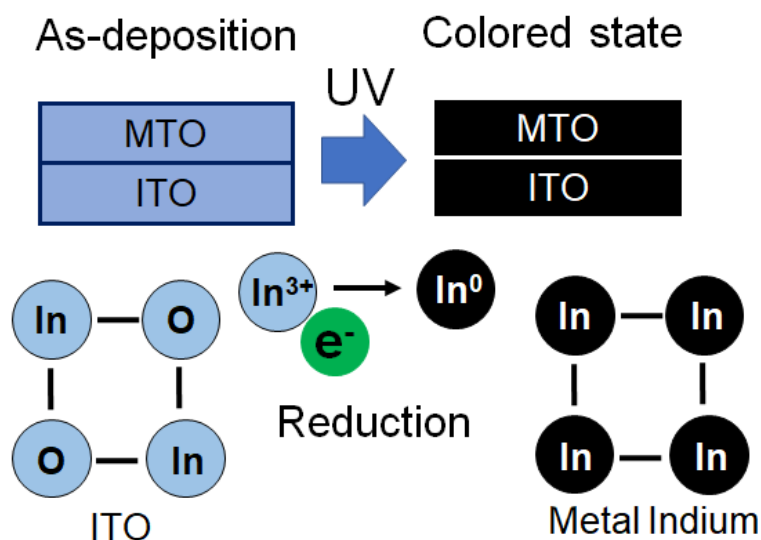


図 2-1 フォトクロミズム過程中的の試料内での還元概念図

## 2.2 他の組み合わせでのフォトクロミズム

これまでは MTO / ITO という試料でのフォトクロミズムを紹介してきたがその他の組み合わせにおいてもフォトクロミズムが発現している。まず先の Terakado らの論文では下層として酸化スズを用いた場合もフォトクロミズムが発現したことが報告されている。さらにこの試料の XRD 分析も同様に行い、この場合は金属の錫のピークが確認されたことが報告されており、それぞれの層の構成元素は変わっても同じメカニズムでフォトクロミズムが発現しているものと思われる。

続いて当研究室に在籍していた大友らによって亜鉛とシリコンの酸化物（以下 ZnSiO という）を ITO 基板上に製膜した試料においてもフォトクロミズムが発現することが確認された[52, 53]。その様子を図 2-2 に示す。ZnSiO はプラズマ CVD 法によって製膜されている。部分的にはあるが試料が黒く着色しており、それが加熱によって消え、再度の紫外線照射によって復活していることがわかる。

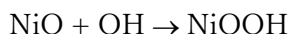
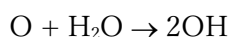
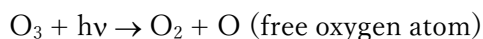
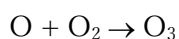
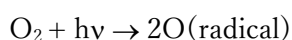
これまで MTO/ITO, MTO/SnO<sub>2</sub>, ZnSiO/ITO という 3 つの組み合わせでフォトクロミズムが報告されているが、ほかの組み合わせでも起こりうるのかといったことや、もう一歩進んでフォトクロミズムが起こるための条件についてはよくわかっていないのが現状である。



図 2-2 ZnSiO/ITO 試料での着色と消色の様子

## 2.3 オゾンによる NiOOH 生成の可能性

これまでにオゾンを含む酸化ニッケルのガスクロミズム特性を利用して、エレクトロクロミズム材料として利用するための前処理や光学的あるいは目視の水素センサーとしての研究が行われている [47, 48, 54-57]。その中でガスクロミズム特性を示す代表的なガスとしてオゾンがある。例えば大気中などで酸化ニッケル膜にオゾン処理を行うと、透明な試料は焦げ茶色に着色する。この時に起こる反応として以下に示すように、オゾンが空気中の酸素および水分と反応しヒドロキシル基が生成され、それが酸化ニッケルと反応して NiOOH (オキシ水酸化ニッケル) という状態となって着色するとされている[47]。



この推測はガスクロミズムが起こる雰囲気や着色した状態の吸収特性がエレクトロクロミズムでの着色のそれと似ていることなどを基にされたものだと思われ、その点ある程度の妥当性のある推測であるが、実際にオゾンで着色した酸化ニッケルについてしっかりと分析を行いその結果に基づいて主張されているわけではない。そのため着色状態の生成物について確定的なことは分かっていない。

さらにこれまでに行われたオゾンによる酸化ニッケルの着色の研究をしてみると、どれも非加熱もしくは低温プロセスで試料を作製していることが分かる。つまり酸化ニッケルのガスクロミズム特性は加熱によって大きな影響を受けることが推測されるが、加熱温度がオゾンでの着色に及ぼす影響についても調べられていない。

一方で蓄電特性についての既往の研究はほとんどない。これは蓄電特性の再現性が非常に低いと具体的な特性やメカニズムを調査することができていないためだと考えられる。

## 第3章 目的

第1章において二層金属酸化物でフォトクロミズムが起こり、さらに着色状態の試料へもう一層追加することで電池として機能したという報告がされたことを述べた。これは着色と蓄電特性の関連という学術的な興味だけでなく、試料の構成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も兼ね備えた、新たな二次電池としての可能性のある材料であると考えられる。

第2章で紹介した既往の研究では着色状態の試料には金属酸化物が還元されて金属が生成していることと、これまでに報告されている二層の組み合わせ以外にもこのフォトクロミズムが起こる可能性が示唆されていた。しかしながら着色した試料を詳細に分析したとは言い難く、金属はどこにどの程度析出しているのかといったことや、その他の生成物に関しては明らかになっていない。他の二層の組み合わせに関してもどの組み合わせなら起こりどれでは起こらないのかといった系統的な調査や、そこからさらに進んでこのフォトクロミズムが起こるための条件や過程については明らかになっていない。

それから蓄電性能が現れるために必要とされる酸化ニッケルでは、オゾンガスによってs着色が起こることが知られており、この時ニッケル水素電池等の正極材として使用されているNiOOH(オキシ水酸化ニッケル)が生成されると推測されている。蓄電性能の検討を行う本研究としてはこの現象は考慮に入れておくべきものだと考えるが、これは実際の分析結果に基づいた主張ではなく、生成物そのものは調べられていない。またこの着色は温度の影響を受けやすいことが予想される。

また蓄電特性に関しては具体的な性能やメカニズムについての報告はなく、まずは蓄電性能を再現するという段階である。

以上をふまえて本研究では以下のように目的を設定し研究を行った。

- フォトクロミズムが起こり着色状態にある試料をより詳細に分析し、その状態をより明らかにするとともに、フォトクロミズムが起こる条件・過程を調査する
- オゾンによる酸化ニッケルの着色における生成物とこの現象に対する加熱温度の影響を調査する
- 上記の結果をふまえ、フォトクロミズムと蓄電の関連性を念頭に置いて蓄電性能についての検討を行う

以降の各章で上の目的から順番に研究結果を述べていく。

## 第4章 フォトクロミズム現象

本章では蓄電性能の前提条件とされる、二層金属酸化物で起きるフォトクロミズム現象について既往の研究からさらに進んで調査した結果を示す。フォトクロミズムは二層の界面で上層から供給された電子により下層の金属酸化物が還元されて薄い金属の層が生成される現象だと考えられ、これを満たすバンド構造をした多くの組み合わせでフォトクロミズムが確認された。また加熱によって元の透明な状態に戻るのには再び酸化されるためである。

### 4.1 緒言

第2章で述べたように、二層金属酸化物で起こるフォトクロミズム現象が蓄電特性の前提となっていると考えられるのでまずはこの現象について詳しく調べる。これまでの研究で下層の還元と金属の析出が起こっていることは分かっているが、着色した試料を詳細に分析したとは言い難く、金属がどこにどの程度析出しているのかといったことや、その他の生成物に関しては明らかになっていない。そこで本章では XPS 分析を試料を削りながら行うことで深さ方向に試料内部の分析を行った。

またこのフォトクロミズムは複数の二層の組み合わせで起こることが予想されるが、その組み合わせに関してもどの組み合わせで起こりどれでは起こらないのかといった系統的な調査や、そこからさらに進んでこのフォトクロミズムが起こるための条件や過程については調べられていない。そこで本章では様々な組み合わせでフォトクロミズムの有無を調査し、フォトクロミズムの条件や過程について考察した。

### 4.2 試料作製

MTO 層は回転している基板の上に原料を含んだ溶液を塗布するスピコート法によって作製された。下層としてガラス基板上に ITO 膜が製膜された ITO 膜付きガラス（ジオマテック株式会社）を用い、製膜前にプラズマ処理による表面改質とセミコクリーン 56（フルウチ化学株式会社）による洗浄を行った。スピコート法の溶液は、溶質として酢酸マグネシウム四水和物と塩化スズ二水和物を用い、溶媒としてエタノールを用いて作製された。マグネシウムとスズの比は、溶質の混ぜる割合を変えることで調整した。代表的なスピコートの条件を表 4-1 に示す。製膜後乾燥のため試料は 80 °C のデシケーターに 10 分間保持された。ここまでで 1 層の製膜が終わり、重ねて製膜する場合は同じ操作を繰り返した。その後、加熱装置内に試料を設置して、片側から酸素を送りながら所定の温度と時間（300 °C, 1h が基本）で加熱した。こうして作製した二層金属酸化物に図 4-1 に示す装置を用いて紫

表 4-1 スピコート法の代表的な条件

Solute	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mg · 4H <sub>2</sub> O SnCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O
Solvent	Ethanol or Acetone
Concentration	Mg-50 mM, Sn-25 mM
Rotation speed	4000 rpm
Amount	100 μm

紫外線を 1 時間照射することによってフォトリソグラフィを発生させた。紫外線の光源として水銀ランプ (BHK Inc., 9.1 mW/cm<sup>2</sup>, 254 nm) を用い、スピコート法で作製した膜の側から照射した。

試料の結晶構造を分析するため XRD 分析を行った。その結果本研究で作製した MTO 層は既往の研究と同様結晶構造を持たない非晶質 (アモルファス) であることを確認した。また試料の組成を分析するため電子マイクロプローブアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer, 以下 EPMA という) を用いて分析を行った。すべての元素に対して標準試料を用いて実際に測定した値から組成の定量を行った。その結果 MTO の組成はモル比で Mg : Sn : O = 2 : 1 : 7 であった。酸素が過剰に含まれているが、この組成比では各元素の価数を Mg<sup>2+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, O<sup>2-</sup> とすると電荷の中性が保たれない。そのため本研究で作製した MTO 層は、酸素同士の結合によって O<sub>2</sub><sup>2-</sup> の状態となっている酸化物のことを指す過酸化物となっているのではないかと考えられる

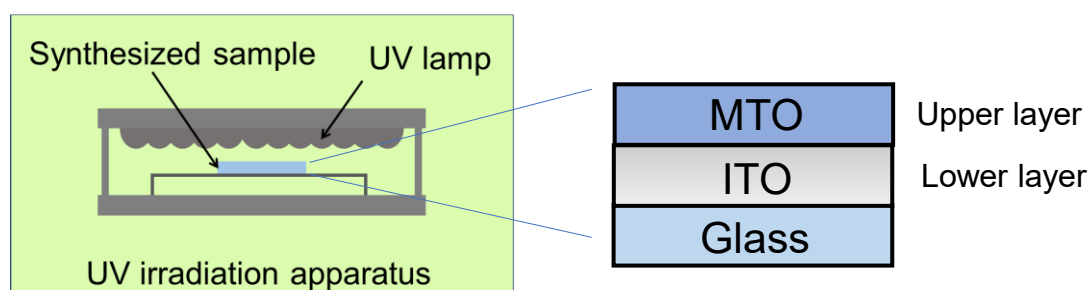


図 4-1 紫外線照射装置と照射方向

### 4.3 X線光電子分光測定

フォトリソグラフィを起し、着色状態にある試料のより詳細な状態分析と深さ方向の分析を行うため XPS を用いて分析を行った。

#### 4.3.1 X線光電子分光法の原理とオージェパラメータ

ここでは簡単に XPS の原理と今回の考察で用いるオージェパラメータについて説明する [58]。XPS は試料に X 線を照射し、光電効果によってはじき出されてきた内殻電子の運動エネルギーを測定する分析手法である。この内殻電子の結合エネルギーが結合の仕方（金属、酸化物など）によって異なるので、それを検出される運動エネルギーの差としてとらえることができる。その概念図を図 4-2 に示す。実際の解析は既往の研究で報告されている値やデータベースと比べることが多い [59]。また光電子として出てくる電子の深さは数 nm ほどなので表面付近の分析となり、これとスパッタリングによるエッチングと組み合わせることで深さ方向の分析が可能となる。

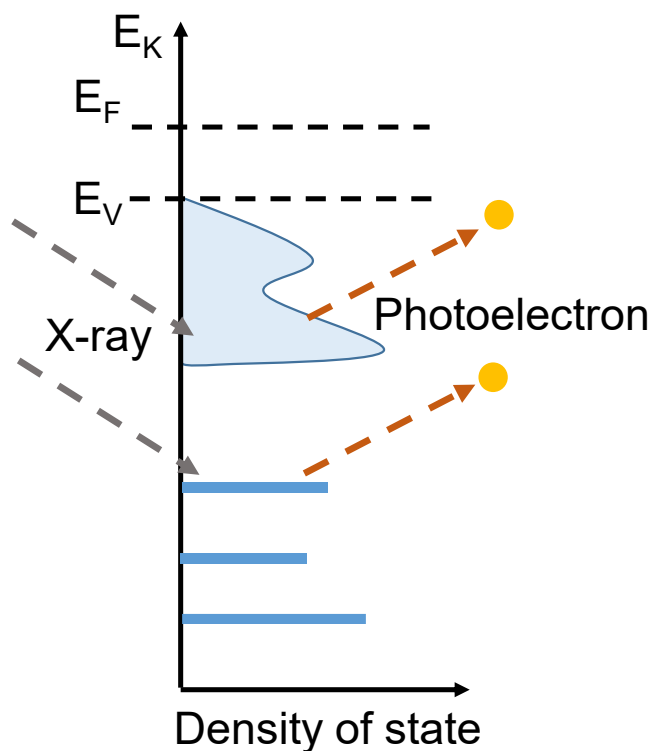


図 4-2 XPS の概念図



一般に試料はやや帯電していることが多く、この帯電が運動エネルギーの値に影響する。そのためになんらかの方法を用いて帯電補正を行う必要がある。代表的な方法としては、一般に試料表面に付着している炭素化合物に由来するとされるピーク（C 1s ピーク）を 285.0 eV などのこれまでの多数の測定で使われてきた値に一致するように運動エネルギーの値を一律に調節する方法がよく用いられる。しかしながら、この方法は大気中の炭素化合物が付着して現れるピークなので、XPS 装置内の高真空中でスパッタリングによるエッチングを行うと炭素化合物は取り除かれてしまい C 1s ピークは見られなくなる。そのためエッチングを行った試料内部の測定ではこの方法での帯電補正をすることができなくなる。実際本測定でもエッチングを1度でも行うと C 1s ピークは見られなくなった。そのため本研究では、代替の方法としてオージェパラメータを用いた結合状態の考察を行った。

オージェパラメータとは、X 線の照射によって出てくる通常の光電子のエネルギーと、オージェ電子と呼ばれる通常とは異なるメカニズムで出てくるオージェ電子と呼ばれる電子のエネルギー差のことをいう。図 4-3 に束縛エネルギーに直した場合の視覚的なオージェパラメータの説明を示す。各元素から特定のエネルギーを有した光電子とオージェ電子が放出され、そのエネルギーの差がオージェパラメータである。オージェ電子の発生機構の説明を図 4-4 に示す。光電効果によって内殻の電子がはじき出された場合、光電子の抜けた準位よりも高い準位にいる電子が遷移して安定化するが、その時にそのエネルギー差を特性 X 線として放出する場合と、X 線ではなくさらに上の準位にある電子に与えその電子が放出される場合がある。後者の遷移をオージェ遷移といい、オージェ電子とはオージェ遷移によって放出された電子のことを言う。オージェ電子のエネルギーも元素固有の値をとる。オージェ電子は例えば MNN オージェ電子などと表記されるが、これは左から順番に M 殻の電子が光電子として放出され、N 殻の電子がそこへオージェ遷移し、N 殻にいた電子がオージェ電子として放出される、ことを表している。オージェパラメータはエネルギーの差であるから、帯電によって各電子の束縛エネルギーの絶対値が変動してもその差は変わらないため、帯電の影響を受けないという利点がある。本研究ではスパッタリングを用いた場合 C 1s での帯電補正ができないため、まずはこのオージェパラメータを用いて主なピークの結合状態を考察し、それをもとに光電子のピークの形状などの考察を行う。

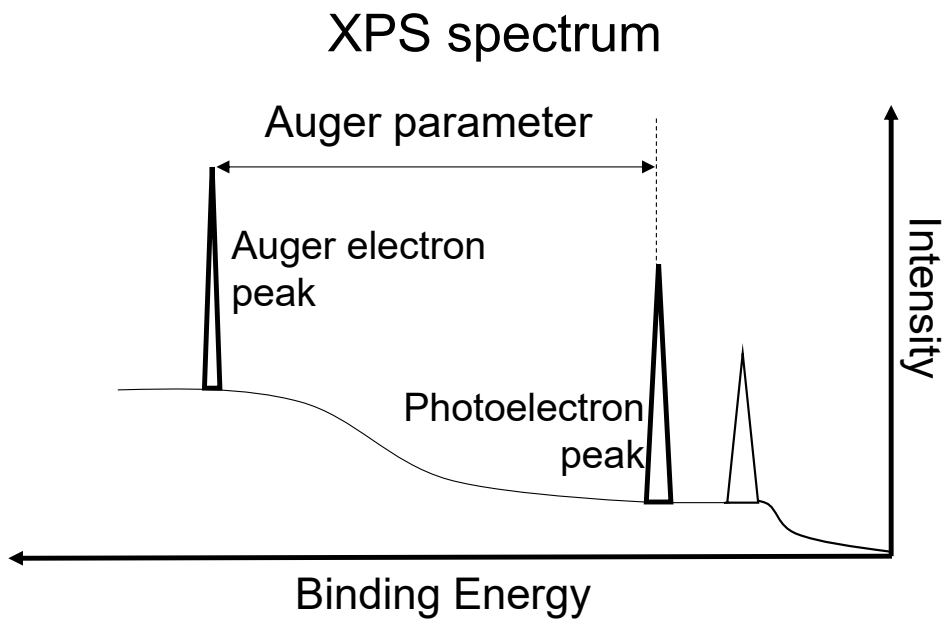


図 4-3 オージェパラメータ

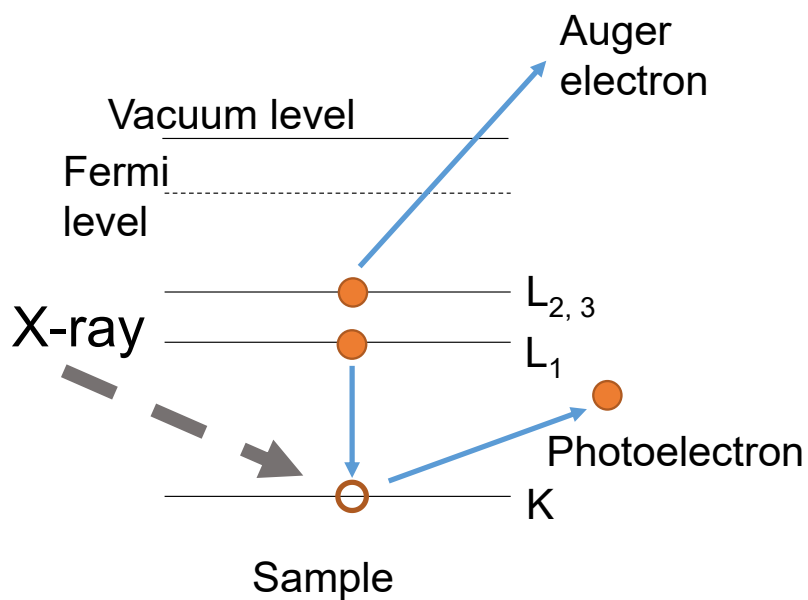


図 4-4 オージェ電子の放出機構

### 4.3.2 分析結果

測定試料は製膜後（紫外線照射前）、着色状態（紫外線照射後加熱前）、加熱後（着色後に加熱消色）の3つである。加熱は300℃で1時間行われた。この温度と時間で加熱すると十分に色は消える。深さ方向を調べるためのエッチングは、3分間のスパッタリングを計6回行い、その各スパッタリング時間で削られた試料の分析が行われた。正確なスパッタリングのレートは測定していないが、代表的な値としてTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の場合0.18 nm/sという値が公表されている。図4-5にスパッタ時間による測定試料の断面の模式図を示す。MTO膜の表面が粗いこと、さらに紫外線を照射し着色させるともっと表面粗さが増し、下層の一部が表面に露出していることは測定をしてみて分かったことであるが、それもこの図を描くにあたっては含まれている。

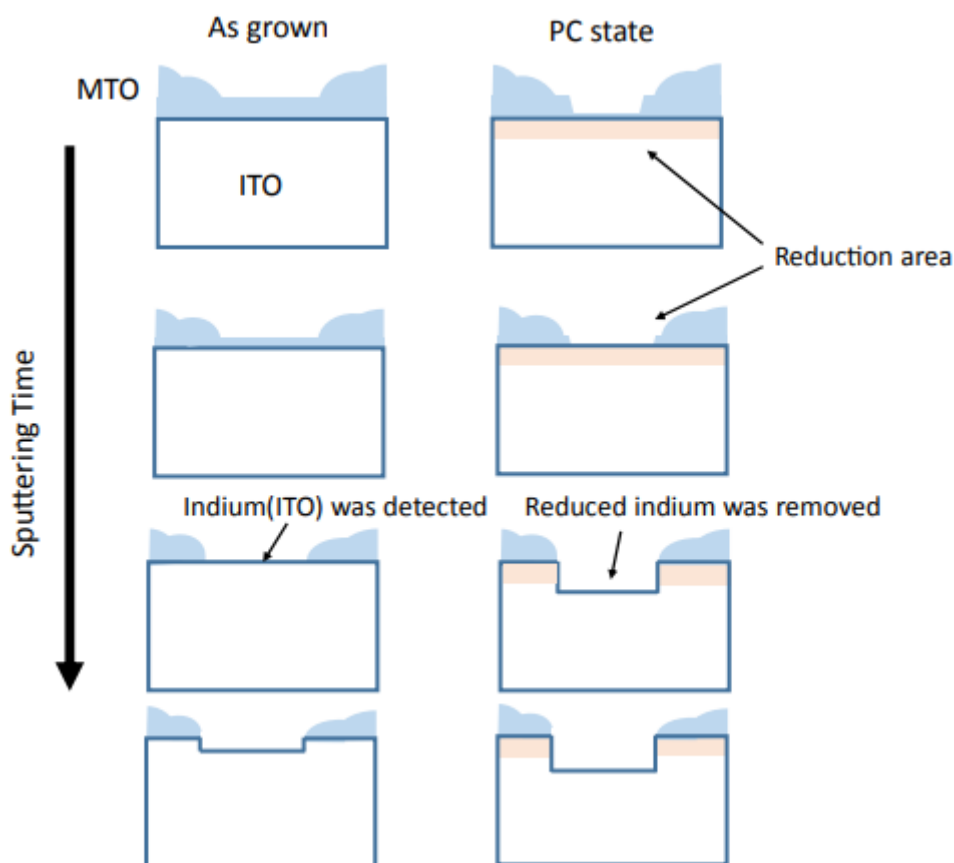


図 4-5 スパッタ時間による測定試料の断面の模式図

各試料の測定を行った結果得られたオージェパラメータの値を表 4-2 から 4-4 に示す。また各表の下には各結合状態の文献値を載せている。ITO は ITO のみの測定結果から得られた実測値を示している。インジウムのオージェパラメータの中で、数値が記載されていない箇所は強度が弱すぎてオージェパラメータを決定できなかったためである。特にスパッタ時間が短いときに微妙な値が一部見られるが、ほとんどのオージェパラメータの値は ITO の状態であることを示している。オージェパラメータが確認できた範囲では製膜後、着色状態、加熱後のいずれの試料においても特に大きな変化は見られない。このことは下層 ITO の界面のごく近傍以外は ITO の状態が保たれていることを示している。加熱後の試料にスパッタ時間 0 分の時にオージェパラメータが 2 つあるのは、光電子のピークが同じ試料の他のスパッタ時間の結果と異なり 2 つ現れたためである。これについては後程考察する。

続いてマグネシウムのオージェパラメータの結果を見てみると、すべての試料のすべてのスパッタリング時間において MgO に近いオージェパラメータの値となっていることがわかる。実際の試料はマグネシウムとスズの合金酸化物であるから MgO ではないが、酸化物であることから（インジウムの場合の  $\text{In}_2\text{O}_3$  と ITO のように）MgO と近い値になると考えられる。よってマグネシウムは基本的にスズとの合金酸化物になっており、その結合状態は紫外線の照射や、加熱によって変化していないといえる。このことはスズについても全く同じことがいえる。

表 4-2 インジウムのオージェパラメータ (3d5/2, MNN)

Sputtering time [min]	As-deposition [eV]	Colored state [eV]	After heating [eV]
0	—	—	850.9, 852.1
3	—	851	851.5
6	851.4	851.4	851.4
9	851.4	851.4	851.4
12	851.4	851.4	851.4
15	851.4	851.4	851.4
18	851.4	851.5	851.4

Metal In : 854.2,  $\text{In}_2\text{O}_3$  : 850.7, ITO : 851.5 (measured value)

表 4-3 マグネシウムのオージェパラメータ (2p, KLL)

Sputtering time [min]	As-deposition [eV]	Colored state [eV]	After heating [eV]
0	1230.8	1230.7	1230.9
3	1231.2	1231.2	1231.1
6	1231.15	1231.2	1231.1
9	1231.15	1231.2	1231.1
12	1231.15	1231.2	1231.2
15	1231.15	1231.2	1231.2
18	1231.15	1231.2	1231.2

Metal Mg : 1235.3. MgO : 1231.2

続いて各スパッタ時間における製膜後と着色状態のインジウム 3d5/2 の光電子スペクトルを比較したものを図 4-6 に示す。オージェパラメータの値からスパッタ時間が 0 分以外のインジウムはメインのピークが ITO を表していると考えられるので、事前に今回使用した ITO 基板のみの測定から得られた光電子ピークの位置（これは表面の測定なので C 1s を用いて補正）と等しくなるように横軸を補正して表示している。スパッタ時間が 0 分の結果については C 1s ピークで補正している。またこの図では形状比較を目的としているため各スパッタ時間の縦軸のスケールは異なる。製膜前と着色状態の結果を比べるとスパッタ時間が増加すると形状・強度共に一致しているが、スパッタ時間が短い場合（0 分以外）は製膜後の試料が一つのピークを示しているのに対して、着色後の試料は低エネルギー側に

表 4-4 スズのオージェパラメータ (3d5/2, MNN)

Sputtering time [min]	As-deposition [eV]	Colored state [eV]	After heating [eV]
0	918.5	918.1	918.7
3	918.2	918.3	918.9
6	918.15	918.4	919.0
9	918.35	918.5	919.0
12	918.35	918.6	919.0
15	918.35	918.6	919.0
18	918.35	918.6	919.0

Metal Sn : 922.3-922.5, SnO<sub>2</sub> : 919.4, ITO : 919.6 (measured value)

もう一つのピークを示していることが見て取れる。スパッタ時間 0 分については着色後の試料のみが大きく高エネルギー側にシフトしていることがわかる。

図 4-7 に製膜後と比べて変化のあったスパッタ時間 12 分までの着色状態のインジウム 3d5/2 の光電子スペクトルを波形分離したものを示す。スパッタ時間 3 分以降に表れているメインのピークはオージェパラメータから ITO 由来だと想定しているものである。2 つのブロードなピークとシャープなピークで波形分離されていることを、図 4-8 に示す ITO 基板のみのインジウム 3d5/2 の光電子スペクトルの波形分離と比べてみてもこのピークを ITO 由来のものと考えてよいことがわかる。それよりも低エネルギー側にスパッタ時間が短くなるほど強度が高くなっているピークがもう一つ確認される。ピークの表れている位置や膜の組成、既往の研究と合わせて考えるとこれが金属インジウムのピークであると考えられる。スパッタ時間が長くなると強度が減少していくのは界面近傍で金属インジウムが析出しているためだと考えられる。一方スパッタ時間が 0 分の場合にもピークが現れている。この測定では表面の MTO 層のみを測定したはずであるからこの結果は奇妙に思えるが、実際にインジウムのピークが確認されたことから MTO 層に穴のようなものができており下層の一部が表面に露出しているということが考えられる。この点については次節で調査した結果を示す。現れたピークの位置は ITO と比べても高エネルギー側にあるが、他のインジウムの XPS 分析について詳しく研究した文献[60]を参考にすると、金属のインジウムがわずかに酸化されてはいるが、完全な酸化物にまではなっていないときにこの辺りにピークが現れるとされている。今回の場合だと、紫外線の照射によって生成された金属インジウムが大気にさらされることでわずかに酸化されたというふうに考えることができる。

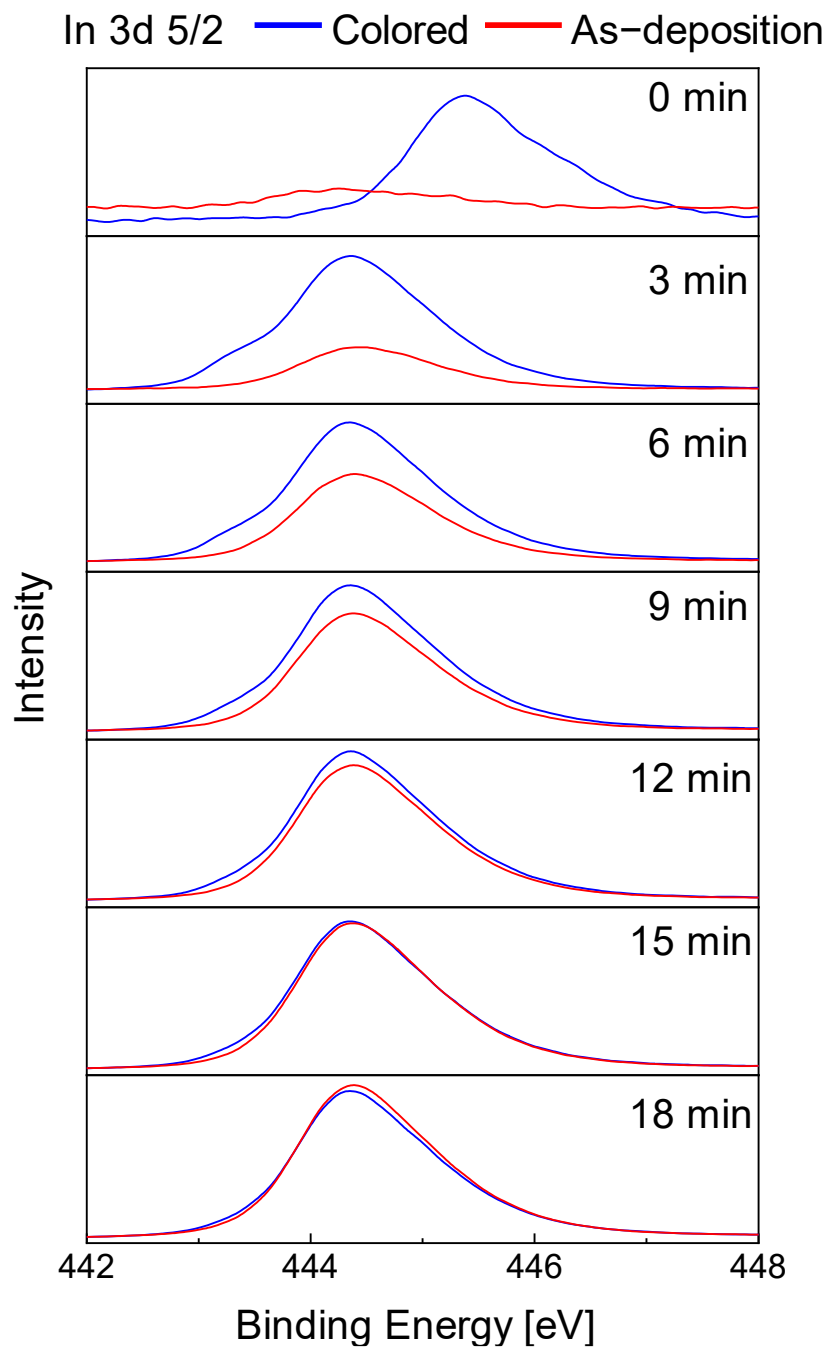


図 4-6 製膜後と着色状態の試料の In3d5/2 の光電子スペクトルの比較  
(各グラフの縦軸のスケールは異なる)

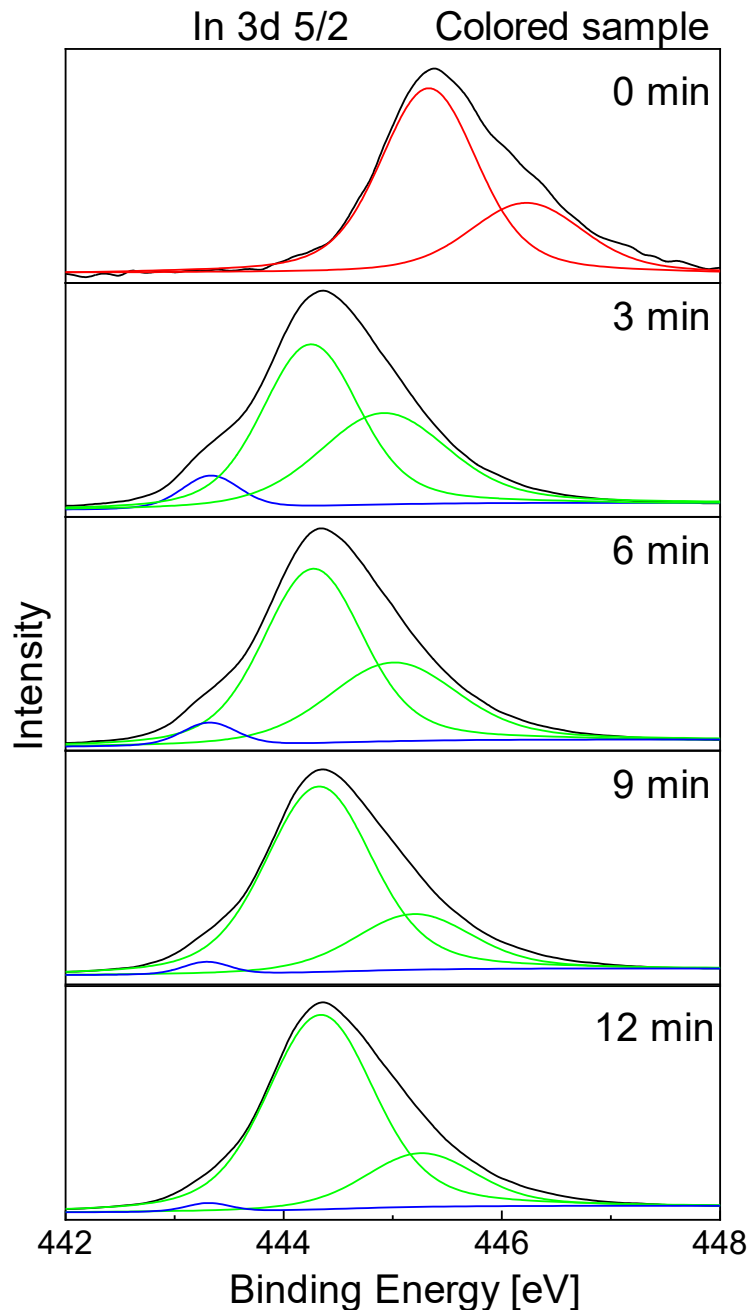


図 4-7 着色後の試料の In3d5/2 ピークの波形分離 (スパッタ時間 12 分まで)



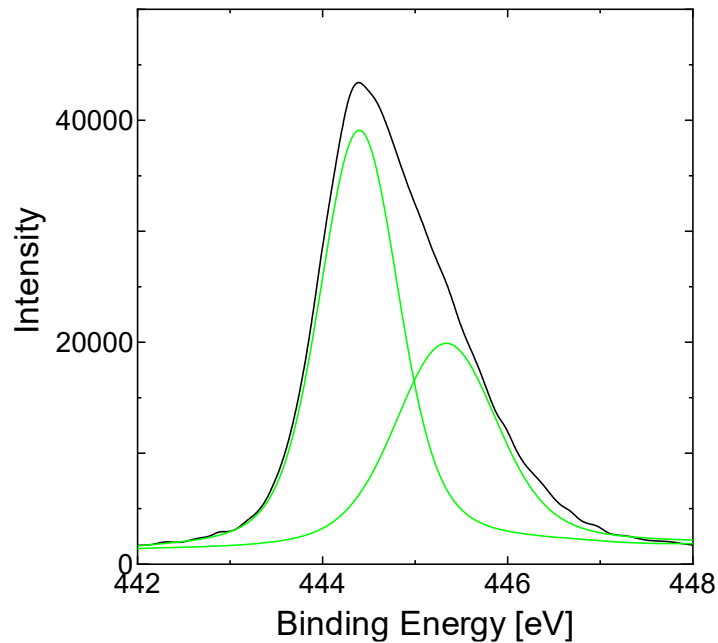


図 4-8 ITO 基板の In 3d5/2 ピーク

図 4-9 に加熱後の試料のインジウム 3d5/2 の光電子スペクトルを示す。グラフの作製方法は先述のとおりである。スパッタ時間 3 分以降においては形状に全く変化は見られず、オージェパラメータの考察からこれは ITO を示していると考えられる。一方でスパッタ時間が 0 分の場合ピーク形状が明らかに異なり低エネルギー側にもう一つのピークが確認できる。オージェパラメータからこのピークは  $\text{In}_2\text{O}_3$  であると考えられるが、C 1s を用いて補正した光電子のピーク位置としてはむしろ金属状態のインジウムに近くなっている。そのためこの結果からはっきりと断定することは難しいが、加熱していること、それによって色が消えていることを考慮すると  $\text{In}_2\text{O}_3$  由来のピークだとするのが妥当であると思う。

またこの試料においてもスパッタ時間 0 分からインジウムのピークがはっきりと検出された。これについても次の節で合わせて調査した結果を述べる。

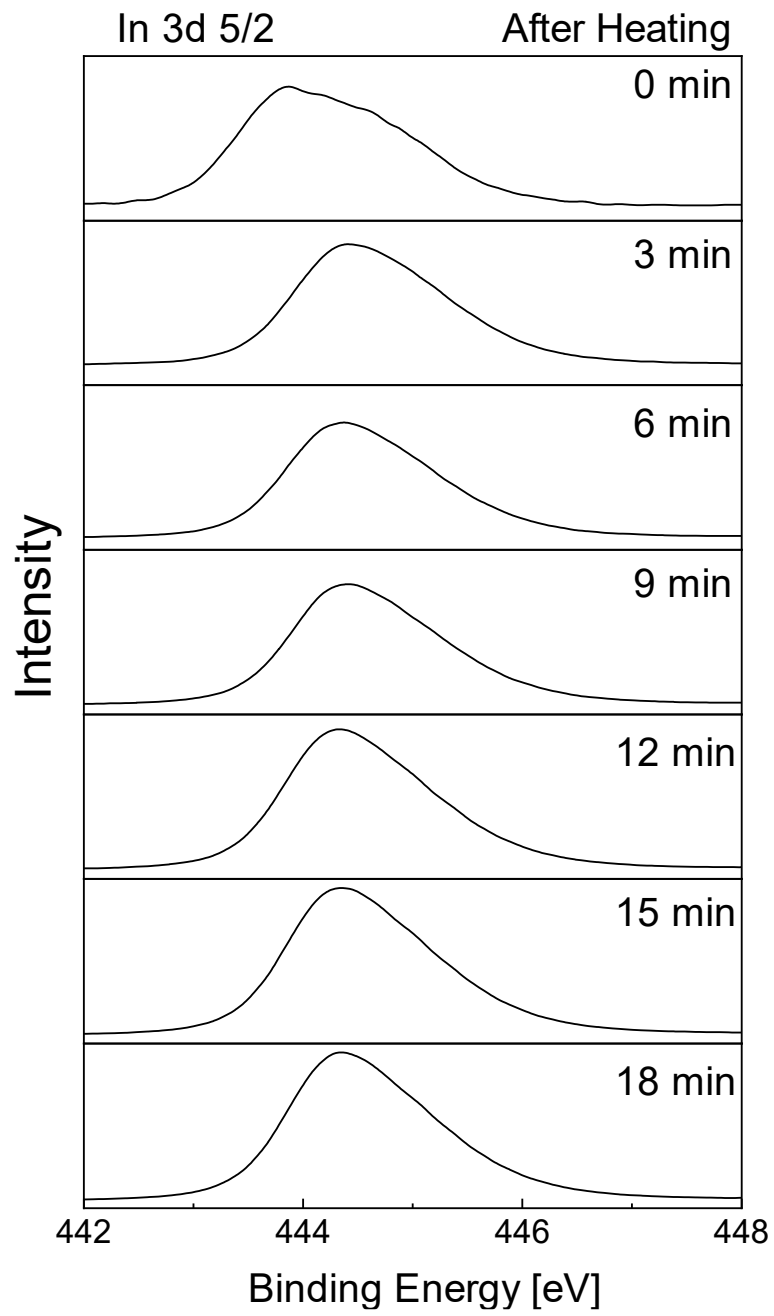


図 4-9 加熱後の In 3d5/2 ピーク

### 4.3.3 表面観察と紫外線によるピンホールの形成

XPS 分析の結果着色状態の試料表面からいきなりインジウムのピークが検出されたので、試料表面を観察するため走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, 以下 SEM という) を用いて測定を行った。その結果を図 4-10 に示す。製膜後の試料ではほとんど見られなかったピンホールのような直径数  $\mu\text{m}$  の穴が着色状態の試料においては多数見られた。ピンホールの拡大像からは直径数百 nm の粒子状の者が多数確認できる。第 2 章でも紹介した文献で ITO を電極として用いた際に ITO が還元され金属のインジウムが析出し電極が茶色く着色したというものがある[50]が、その ITO 電極の SEM 像においても同様な粒子状のものが確認されているためこれが還元され析出したインジウムであると考えられる。XPS の結果も踏まえて正確に言うとなぜか酸化されているインジウムである。

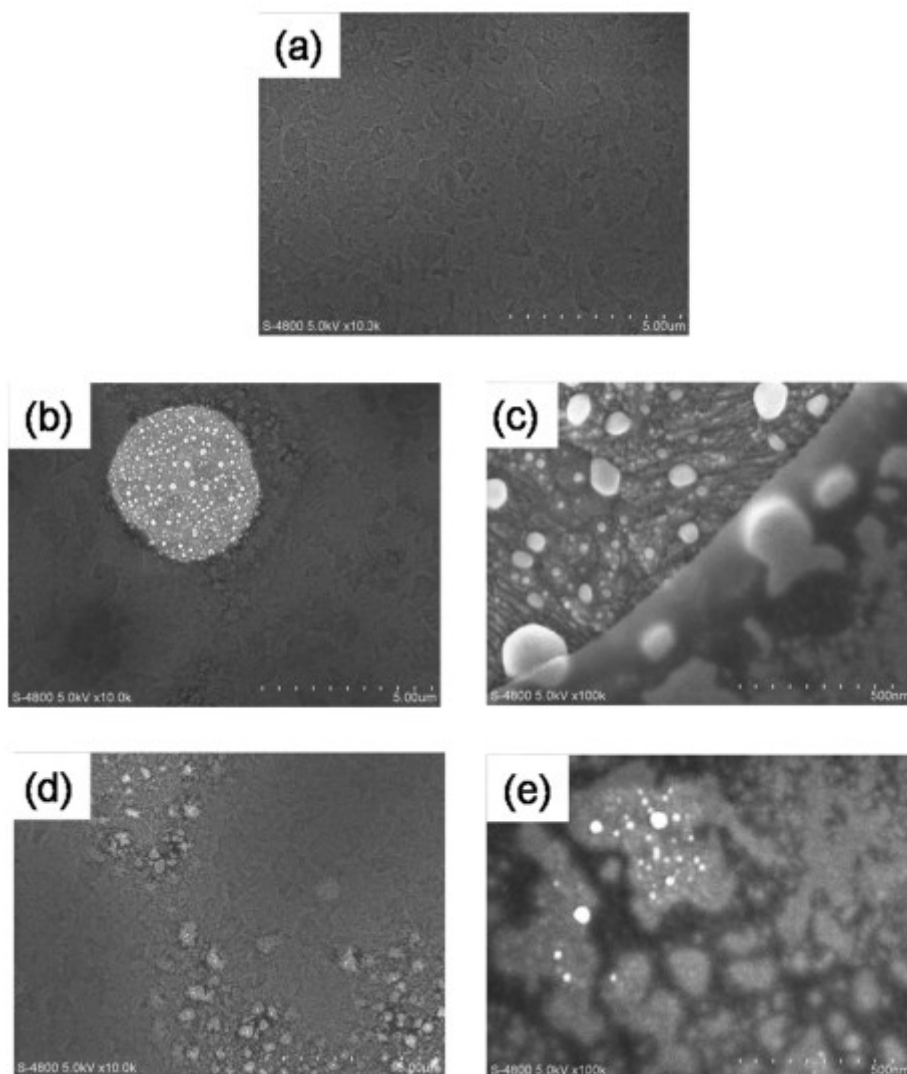


図 4-10 各試料の SEM 像、(a)製膜後、(b)着色状態、(c)着色状態のピンホールの拡大、(d)加熱後、(e)加熱後の拡大

加熱後の試料においては膜が劣化し砕けたような部分が多数確認された。拡大するとその内部に少し直径の小くなった粒子がわずかながら確認された。どちらの試料においても MTO 膜が劣化し、下層の一部が表面に現れていることが XPS 分析において着色後と加熱後の試料において表面からインジウムのピークが検出された原因であると考えられる。

最後に図 4-11 に XPS と SEM の結果から分かった各試料の状態とフォトクロミズムの流れをまとめた模式図を示す。着色状態の試料では界面で下層の還元が起こり、金属が膜状に析出しており、同時に MTO 膜が劣化してピンホールが形成されるため生成された金属の一部は大気に直接さらされることになり若干酸化している。加熱によって金属は酸化され  $\text{In}_2\text{O}_3$  が形成されると推測され、それゆえ色が消える。

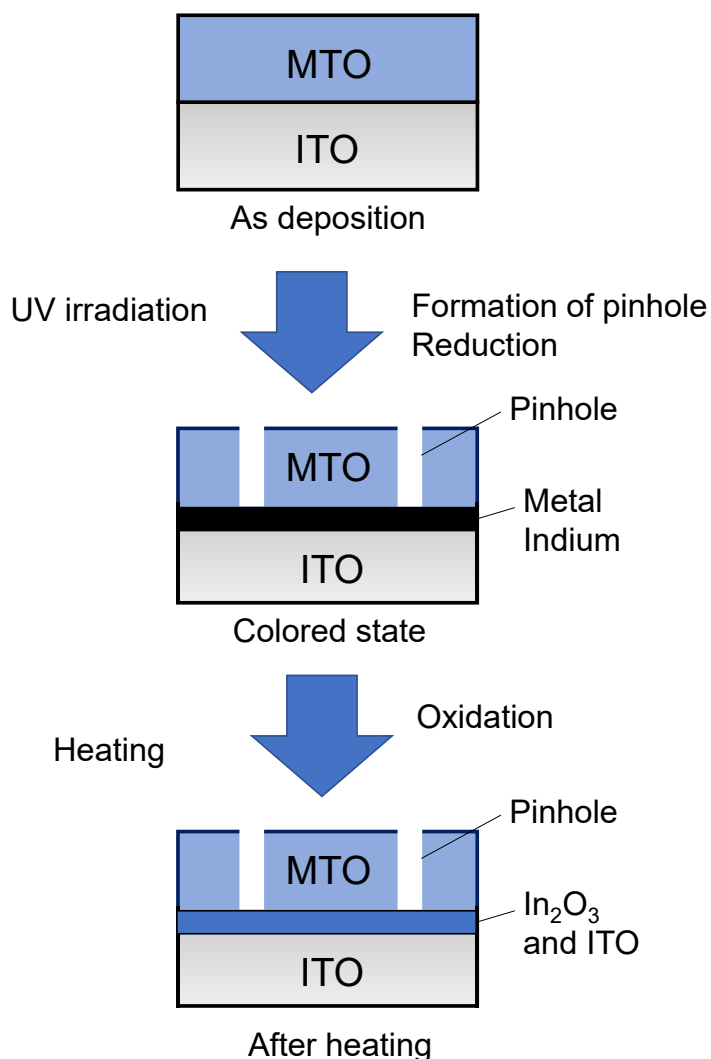


図 4-11 XPS と SEM 観察の結果に基づいた各状態の試料の模式図

#### 4.4 様々な組み合わせでのフォトクロミズムの発現

本研究ではこれまでに二層金属酸化物のフォトクロミズムが起こる組み合わせとして報告されていた MTO/ITO, MTO/SnO<sub>2</sub>, ZnSiO/ITO 以外にも様々な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。一方で複数の試料を作製して紫外線照射を試みたが本研究で調べた限りでは一度も着色しなかった組み合わせも確認された。表 4-5 に今回スピコート法で新たに作製した試料の組み合わせとそれぞれの作製条件を示す[60]。図 4-12 に今回新たに確認することのできた試料の着色時の画像を示す。下層の ZnO はスパッタリングで亜鉛を製膜しそれを加熱することで作製した。AZO (ジオマテック株式会社) はアルミがドーパされた酸化亜鉛を示しこれも ITO と同種の透明導電膜である。表 4-6 に既往の研究も含めたフォトクロミズムが起こるかどうかの結果をまとめたものを示す。MTO/SnO<sub>2</sub>の組み合わせでフォトクロミズムが起こることは本研究でも確認しており、その時の SnO<sub>2</sub>はスパッタリングでスズを製膜したのち加熱することで作製した。次の節でこの結果をもとに二層金属酸化物でフォトクロミズムが起こるための条件と還元が起こるプロセスについて考察する。

表 4-5 スピコートで作製した各層の作製条件

	MgZnO	SnZnO	ZnO	NiO
Solute	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Mg•4H <sub>2</sub> O ZnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>2</sub> •2H <sub>2</sub> O ZnCl <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni•4H <sub>2</sub> O
Solvent	Acetone	Acetone	Ethanol	2-methoxyethanol
Concentration	0.05 M each	0.05 M each	0.05 M	0.05 M
Rotation speed	4000 rpm	4000 rpm	4000 rpm	4000 rpm
Amount	50 μL	50 μL	50 μL	50 μL
Temperature	300 °C	100-300 °C	300-500 °C	400 °C
Heating time	1 h	1 h	1 h	1 h

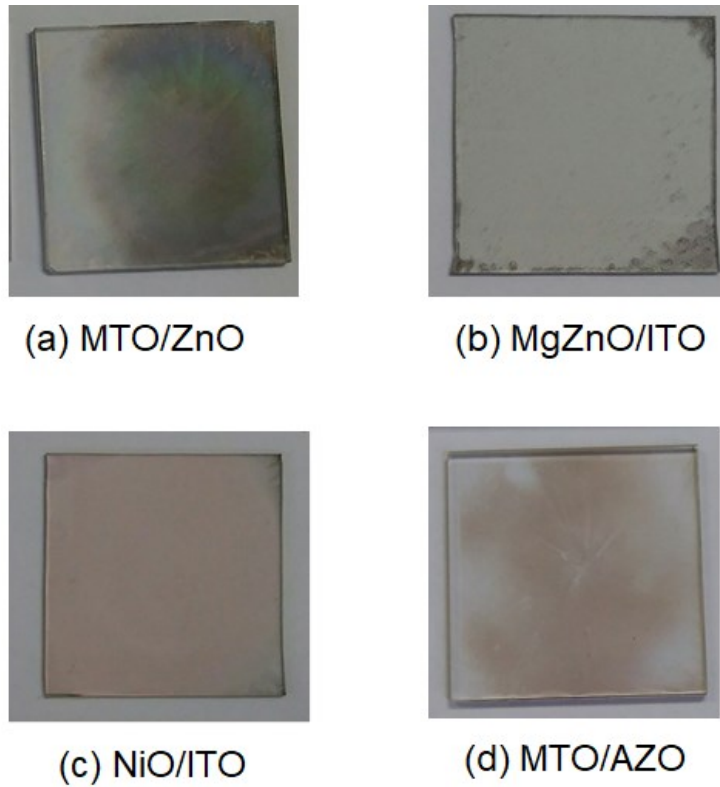


図 4-12 新たに確認されたフォトクロミズムの画像 (AZO:アルミドープ酸化亜鉛)

表 4-6 フォトクロミズムの結果一覧

Upper-layer / lower-layer	Result
MTO / ITO	PC
MTO / SnO <sub>2</sub>	PC
MTO / ZnO	PC
MTO / AZO	PC
MgZnO / ITO	PC
NiO / ITO	PC
ZnSiO / ITO	PC
ZnO / ITO	No PC
SnZnO / ITO	No PC
MTO / SiO <sub>2</sub>	No PC

#### 4.5 フォトクロミズムの条件と還元プロセスの提案

ある組み合わせではフォトクロミズムが起こりある組み合わせでは起こらないという結果を金属酸化物の電子準位のバンド構造の観点から考察してみようと思う。金属酸化物は基本的に半導体であり、半導体の特徴は主にそのバンド構造のバンドギャップに起因している。図 4-13 に今回の試料で用いた試料のバンド構造を文献から引用してきた値を用いて並べたものを示す[61-68]。また図 4-14 にバンドラインナップでの表記の説明を示す。長方形が半導体もしくは絶縁体の禁制帯を表し、長方形の上辺が伝導帯の下端を、長方形の底辺が価電子帯の上端を表している。また点線がフェルミ準位を表している。長方形が禁制帯を

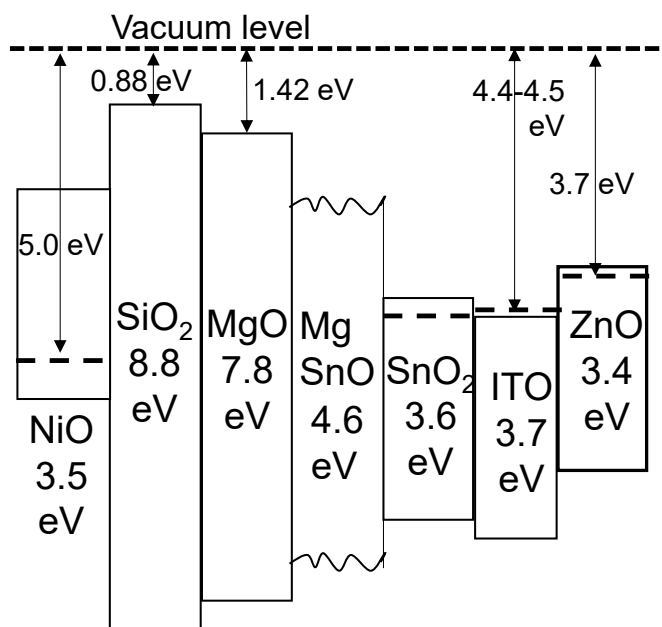


図 4-13 バンドラインナップ

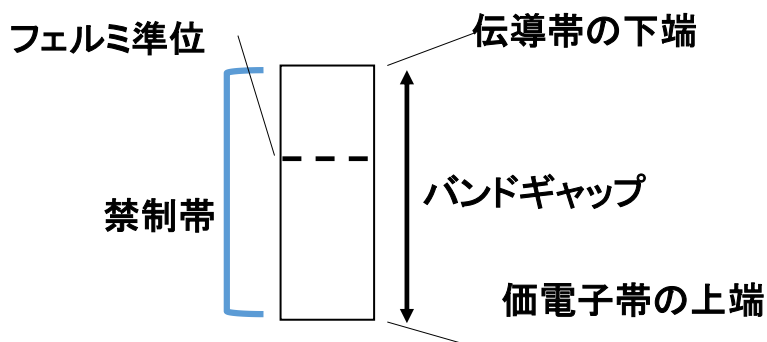


図 4-14 バンドラインナップの表記の説明

表しているのが長方形の高さがバンドギャップを表している。そしてバンドラインナップにおいてはそれぞれの値を真空準位を基準として書いている。MTO などの二種類の金属の酸化物はバンドギャップがそれぞれ 1 種類の酸化物の場合の間（ちょうど中間という意味ではなくその範囲内という意味）にくるという経験則が混合則という名で知られており [69]、それに倣って図のような書き方にしている。また既往の研究と付録に示す本研究で測定から MTO のバンドギャップを測定したところおよそ 4.6 eV であったのでそれも記入している。

バンドラインナップから PC が発現している場合、上層の禁制帯が下層のそれよりも高い位置にあることが分かる。より正確に言うと、上層の伝導帯の下端が下層のそれよりも高い場合に PC が発現している。今述べたことをわかりやすく比べるため図 4-15,4-16 に PC が発現した場合とそうでない場合の上層と下層の組み合わせのバンド構造をそれぞれ示す。これらを見れば、確かに PC が発現した場合にはすべての組み合わせにおいて上層伝導帯の

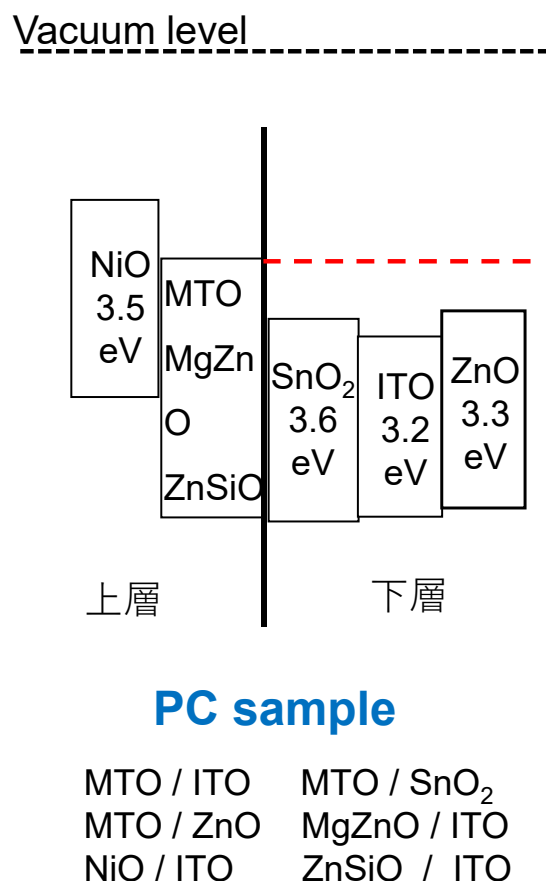


図 4-15 フォトクロミズムが発現した組み合わせのバンドラインナップ



下端は下層のそれよりも高くなっている。一方で PC が起きなかった場合は下層のバンドギャップが大きく、上層の伝導帯の下端よりも高い位置になっている、もしくは上層と下層の伝導帯の下端がほぼ同じ位置にあることが分かる。もちろん各値を実測したわけではないので厳密性にはやや欠けるが、定性的にはフォトリソムの有無がバンド構造から区別されるとして良いと思う。

これらの考察と XPS による分析結果から PC が発現するモデルを提案した。図 4-17 にその詳細を示す。MTO の価電子帯上端が ITO のそれよりも低い位置にあるが、これは XPS の結果から求めたものである。詳細は付録に示す。まず紫外線の照射によって上層側の電子が励起される。この時励起された電子と同数のホール（正孔）も生成されるが、電子の方がホールよりも移動度が大きいので動き回る範囲が広く界面まで到達する電子の数も多いと考えられる。界面に到達した電子はよりエネルギー的に低い下層側へ移動する。もちろん下層側へ電子が移動すればするほど下層側が負に帯電するためホールもそちらへ移動するが、ある程度のところで定常になり、結果として紫外線を照射している間は下層側に電子が多い状態が維持されると考える。そこで移動した電子が界面付近の下層を還元し、そこに金属

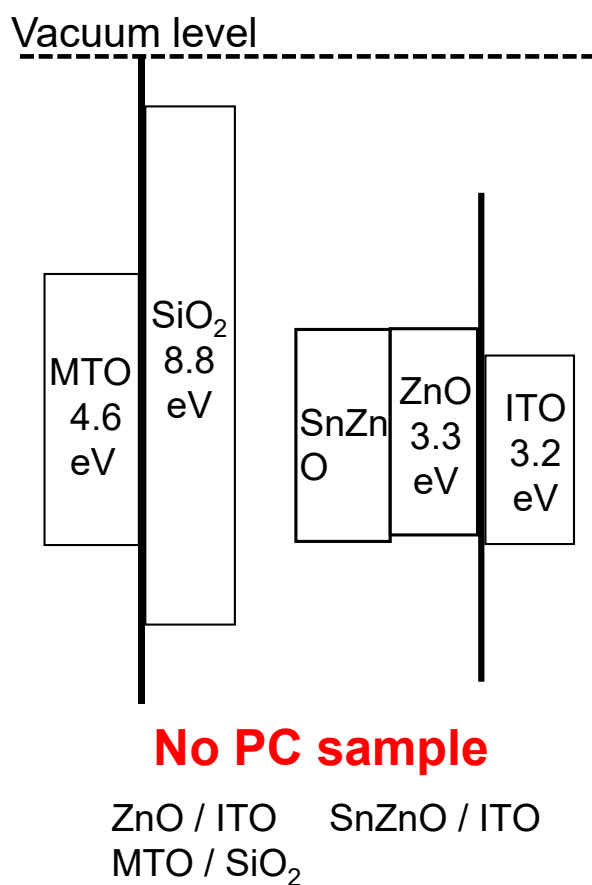


図 4-16 フォトリソムが起こらなかつた組み合わせのバンドラインナップ

が析出する。この部分は界面で膜状に金属が析出していた XPS の分析結果と一致している。

つまりフォトクロミズムが起こる条件としては上層の伝導帯下端が下層のそれよりも電子のエネルギー的に高い位置にあり、励起された電子が下層側へ移動できることだと考えられる。もちろん上層のバンドギャップが広すぎず電子が励起されることも必要である。

還元されたときに ITO の酸素はどうなるのかという疑問がある。これについてははっきりとしたことはわからないがおそらく正に帯電している上層側へ入り込み上層の一部となるのではないかと考えている。その場合スズとマグネシウムの価数はどうなるのかという疑問に対しては、一つの可能性として過酸化物を形成するのではないかと考えている。4.2 節で述べたように MTO 層は製膜後の状態ですでに過酸化物として存在していると考えられる。ここに下層の還元の結果、酸素イオンがさらに加わり界面付近にはさらに過酸化物の割合が増えるというのが一つの推測である。

着色状態の試料を加熱した際の変化は XPS のところでの考察と同じで、図中ではインジウムが再び酸化されていることを表している。ただしこの酸化が大気中の酸素によって行われるのか、もともと ITO を構成しており MTO 層に移動した酸素によって行われるのかはわからない。

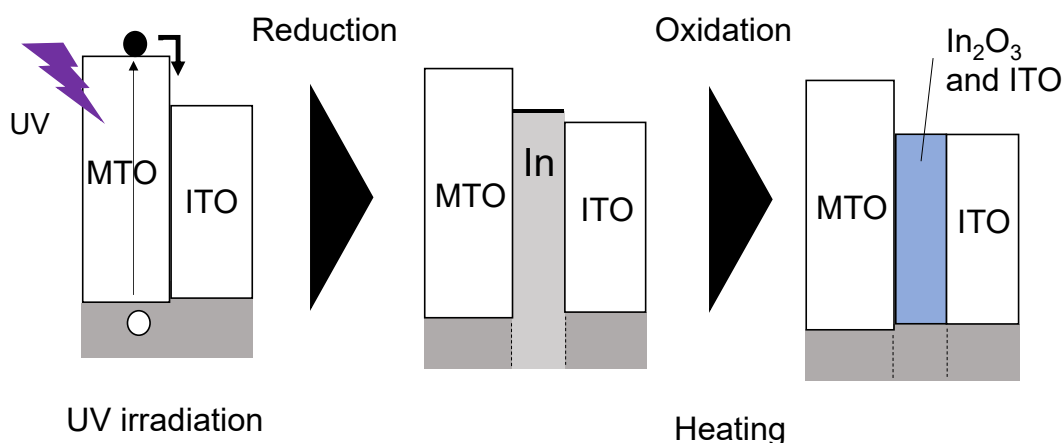


図 4-17 フォトクロミズムが進行するプロセス

## 第5章 酸化ニッケル膜のオゾンによる着色

本章では蓄電性能の発現に必要とされる酸化ニッケルがそれ自体で色の変化を起こす現象について調べた結果を述べる。フォトクロミズムは光の照射によって色が変わる現象であるが、この酸化ニッケルの着色はオゾンガスによるものである。着色状態の XPS 分析から、着色時の生成物は NiOOH(オキシ水酸化ニッケル)もしくは  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  だと考えられ、透過スペクトル等も合わせて総合的に判断して NiOOH だと結論した。

### 5.1 緒言

第2章で詳しく述べたように酸化ニッケルはオゾンガスによって着色するガスクロミズム特性を示す。そしてこの時生成されるとされる NiOOH はすでに実用化されている二次電池であるニッケル水素電池等の正極材として使用されている材料である。そのため電池の調査を行う本研究としては考慮に入れておくべき現象であると考えられるが、実際に生成物が調べられているわけではない。そこで本研究では着色状態にある試料を分析し、実際に試料がどのような状態にあるのか調査した。また着色した試料は加熱することによって色が消えることも報告されている。さらにこれまでに行われたオゾンによる酸化ニッケルの着色の研究を見てみると、どれも非加熱もしくは低温プロセスで試料を作製していることが分かる。つまり酸化ニッケルのガスクロミズム特性は加熱によって大きな影響を受けることが推測される。そのため本研究では着色試料の加熱による消色と再着色についても調査した。

### 5.2 実験方法

酸化ニッケル膜はガラス基板の上にスパッタリングによって製膜された。ガラス基板は製膜前にセミコクリーン 56 (フルウチ化学株式会社) によって洗浄したものをを用いた。スパッタリングの条件を表 5-1 に示す。スパッタ時の圧力が高めだが、これは低い圧力で製膜した酸化ニッケル膜よりも高い圧力で製膜された方が着色の前後における色の変化の度合いが大きいのでこのような圧力を用いた。また酸素ガスは導入していないが、これも圧力が高いため、のちに示すようにニッケルターゲットは基板に到達するまでに酸化され、酸化ニッケルの膜が生成されている。膜厚は事前にスパッタリングレート測定し、そこからおよそ 300 nm になるように調節している。

続いて着色のために試料を紫外線照射機の中に 2 時間置き、オゾン処理を行った。消色のための加熱処理は大気中で 1 時間、100, 300, 500 °C の各温度で行いこの操作を繰り返す。

表 5-1 スパッタリング条件

Target	Ni(99+%)
Distance [mm]	50
Time [min]	60
Atmosphere	Ar
Pressure [Pa]	57.8
Power [W]	19.0-23.0
Substrate	Glass

た。結合状態の分析にはX線光電子分光法 (XPS) を、結晶構造の分析にはX線回折 (XRD) を、表面形態の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。XPS 分析の帯電補正には、C1s のピークを 285.0 eV としたものをを用いた。また消色の際の活性化エネルギーを求めるため、試料は管状炉の中で加熱された。その際 He-Ne レーザーをもちいて透過率の変化を測定した。

表 5-2 にラザフォード後方散乱分光法 (Rutherford Backscattering Spectrometry, 以下 RBS という) を用いて組成分析を行った結果を示す。分析結果から今回作成された酸化ニッケル膜の組成は酸素が過剰気味であることがわかる。また同じ表の中に、試料の膜密度と理想的な厚さ 300 nm の酸化ニッケルを仮定して計算した膜密度の値も示している。これは厚み方向に奥行きのある膜を垂直に見た時の原子の密度を表している。非加熱プロセスで作製しているためか、理論的な値よりも膜密度は低いようである。

表 5-2 RBS による組成分析の結果と理論的な酸化ニッケルの値との比較

	Ni [at%]	O [at%]	Ni film density [atom/cm <sup>2</sup> ]	O film density [atom/cm <sup>2</sup> ]
As-deposition	45.4	54.6	$8.32 \times 10^{17}$	$9.99 \times 10^{17}$
Theoretical	50.0	50.0	$17.00 \times 10^{17}$	$17.00 \times 10^{17}$

### 5.3 透過率変化と繰り返し特性

最初にオゾン処理と加熱を繰り返し行い、その時の着色と消色について調べた。図 5-1 に繰り返し操作の各工程における試料の画像を示す。縦軸は加熱温度を、横軸は各工程を示している。すべての試料の上部付近は試料ホルダーの関係上酸化ニッケル膜が製膜されていないため色の変化が見られない。製膜後は透明であった試料が 1 回目のオゾン処理によってどれも同じ程度に濃く着色しているのがわかる。ここまでは加熱前なのですべての試料は同じように着色するはずである。続いて 1 回目の加熱後の試料を見てみると、温度が高いほど消色の度合いも強いことがわかる。さらにその次のオゾン処理による着色も加熱温度が高い方が着色が薄く、その後の着色度合いに影響が出ていることが見て取れる。この傾向はその後のサイクルでも継続している。

図 5-2 にオゾン処理の前後における試料の透過率変化と画像を、図 5-3 に繰り返し操作中の各試料の透過率変化を示す。着色状態では長波長側の透過率が少し高くなっており、この傾向はエレクトロクロミズムデバイスで見られるものと一致している[70]。図 5-3 に示す透過率の値は波長 600 nm で代表しており、ガラス基板のみの場合を 1 としている。透過率変化は試料画像から見て取れる情報と一致しており、各温度での 1 回目の加熱以降、加熱温度によって着色度合いは異なるが、それぞれの試料は良好な繰り返し特性を示していることがわかる。

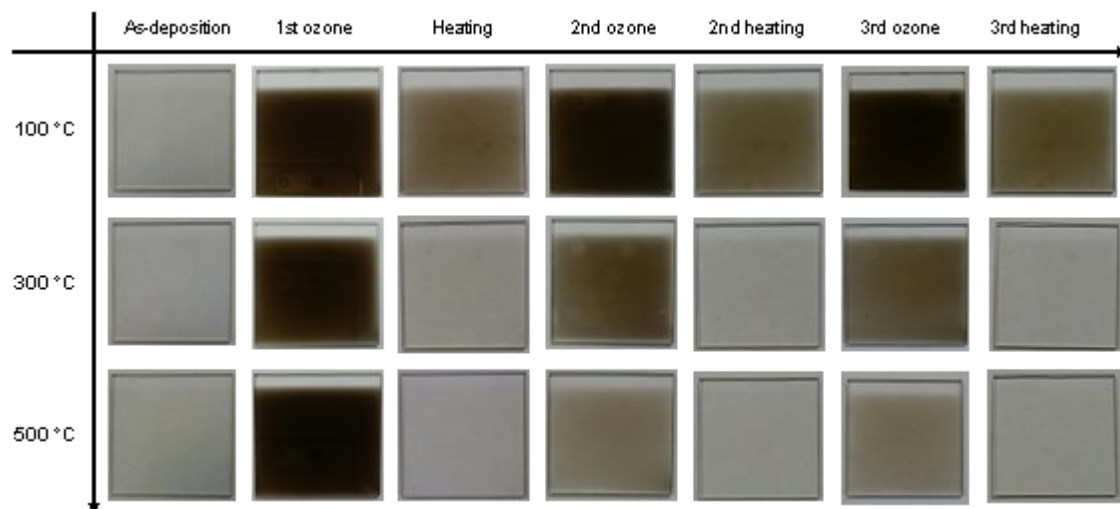


図 5-1 オゾン処理と加熱の繰り返し操作中の各試料の画像

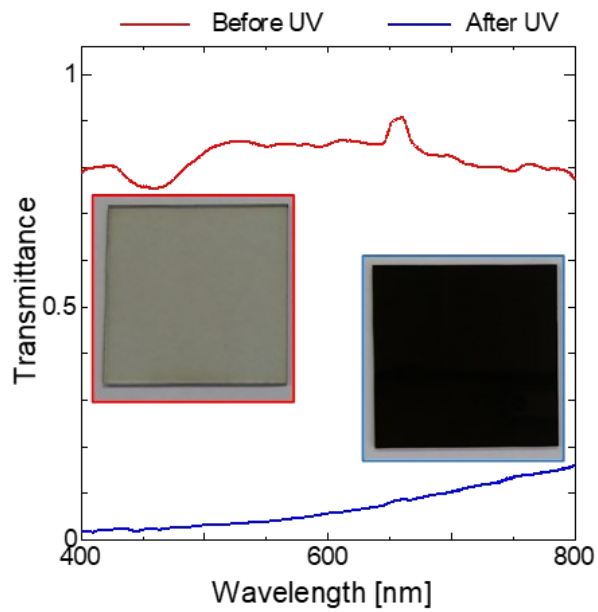


図 5-2 オゾン処理前後における試料の透過率変化と画像

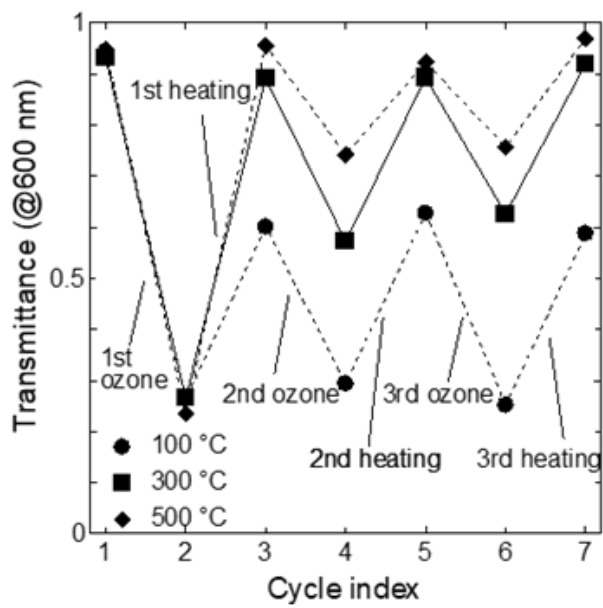


図 5-3 繰り返し処理中の各試料の透過率の変化

## 5.4 X線光電子分光測定

図 5-4 に XPS 分析の結果を示す。分析された試料はオゾンと加熱の繰り返し処理に使われたのと同じものであり、4 度目のオゾン処理後と加熱後に分析を行った。結果は Ni 2p と O 1s の光電子のスペクトルを示しており、図中の点が測定データを、点線が波形分離を行った際の各ピークとその合計の値を示している。波形分離は Ni 2p の場合 2 つのブロードなピーク、O 1s の場合は 3 つのブロードなピークで行った。Ni 2p のスペクトルについては、一番上にある二本のバーの内、低エネルギー側にある方が Ni<sup>2+</sup>の状態をとる場合のピーク位置が現れる範囲を、高エネルギー側が Ni<sup>3+</sup>のそれを表している。これらは既往の研究とデータベースを参考にして引いたものである。図中の各値はそれぞれのピークの面積比を示しているのが、O 1s の 100 °C の結果の一番ブロードなピークは除いている。これについては後で説明する。

まず Ni 2p スペクトルの考察を行う。既往の研究で NiOOH と Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を真空中で加熱しながら XPS 分析を行ったものがある[71]。それによると Ni 2p スペクトルにおいてどちらの試料も最初は一つのピークが確認されており、加熱温度が高くなるにつれて最初のピークよりも低エネルギー側と高エネルギー側にそれぞれ一つずつ、計 2 つのピークが現れ、それぞれの強度はまず高エネルギー側のピークが強く、さらに加熱温度が上昇すると低エネルギー側にピークが強くなるという挙動を示していた。結果から本研究の測定試料も同様の挙動を示していることがわかる。つまり 100 °C で加熱された試料は NiOOH もしくは Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主な状態であり、加熱温度が高くなると他の状態に変化している。また高温で加熱すると次回以降の着色も薄くなる、つまり不可逆的な成分が増えるわけだが、これは加熱温度が高くなるほど強度が高くなっている低エネルギー側のピークに対応していると考えられる。つまり高温で加熱すると NiO<sub>x</sub> ではなく Ni<sup>2+</sup>の化合物に変化してこれが NiOOH には戻らない不可逆な反応であると考えられる。2 つに分離した後のピークがそれぞれ何を表しているかは、低エネルギー側のピーク位置が Ni<sup>2+</sup>の範囲に、高エネルギー側のピーク位置が Ni<sup>3+</sup>の範囲に来ているためそれぞれ NiO もしくは Ni(OH)<sub>2</sub> と酸素過剰を意味する NiO<sub>x</sub> だと考えられる。

続いて O 1s スペクトルの結果であるが、これも先と同様の文献では最初 3 つのピークで波形分離される 1 つのピークが確認され、加熱温度が高くなるにつれて最初のピークよりも低エネルギー側と高エネルギー側にそれぞれ一つずつ、計 2 つのピークが現れ、それぞれの強度はまず高エネルギー側のピークが強く、さらに加熱温度が上昇すると低エネルギー側にピークが強くなるという挙動を示していた。波形分離すると現れる 3 つのピークの内最もブロードなものは、試料中に残存している水分に由来するものだとされているので、ピーク強度の考察からは除外した。この挙動は既往の研究において Ni の場合よりも明らかであり、本研究においても同様な傾向がはっきりと確認されている。このことから着色状態は NiOOH もしくは Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> だと考えられる。しかしながら、この 2 つの化合物は同様な

傾向を示すため XPS の結果のみからどちらかを判断することは難しい。しかし前節で述べた着色時の透過スペクトルの傾向も含めて総合的に判断すると、着色状態の本試料とよく似た透過スペクトルを示すエレクトロクロミズムデバイスの着色状態は NiOOH だとされているので、生成物は NiOOH だと考えられる。

加熱による消色の結果生成される化合物の候補としては、NiO, NiO<sub>x</sub>, Ni(OH)<sub>2</sub> があり、Ni 2p の結果のみではこれ以上絞り込むことはできなかった。しかし O 1s の結果を見るとそれが Ni(OH)<sub>2</sub> でないことは明らかである。O 1s ピークの上側にある黒色と赤色のバーはそれぞれ金属酸化物と水酸化物の状態のときにピークが現れる範囲を示している。もし加熱の結果 Ni(OH)<sub>2</sub> が生成されるのであれば、加熱後の水酸化物に相当すると考えられる高エネルギー側のピークの面積比は少なくとも減らないはずである。しかし実際にはすべての加熱温度において、加熱によって高エネルギー側のピーク面積比が減っていることが見て取れる。このことから、加熱後の試料は NiO と NiO<sub>x</sub> であると考えられる。しかしながら、500 °C の結果では、Ni 2p の 2 つのピーク強度比に変化は見られないのに対して O 1s では高エネルギー側の強度が減少している。この結果は NiO<sub>x</sub> を酸素過剰な一部のニッケルが Ni<sup>3+</sup> となった状態のみを想定しては説明がつかない。そのため第 4 章でも出てきた過酸化物の存在も考慮すべきかもしれないが、ニッケルの過酸化物が安定なのかどうかかわからないのと、その XPS スペクトルのデータも参照することができないのでこれ以上確定的なことは言えない。



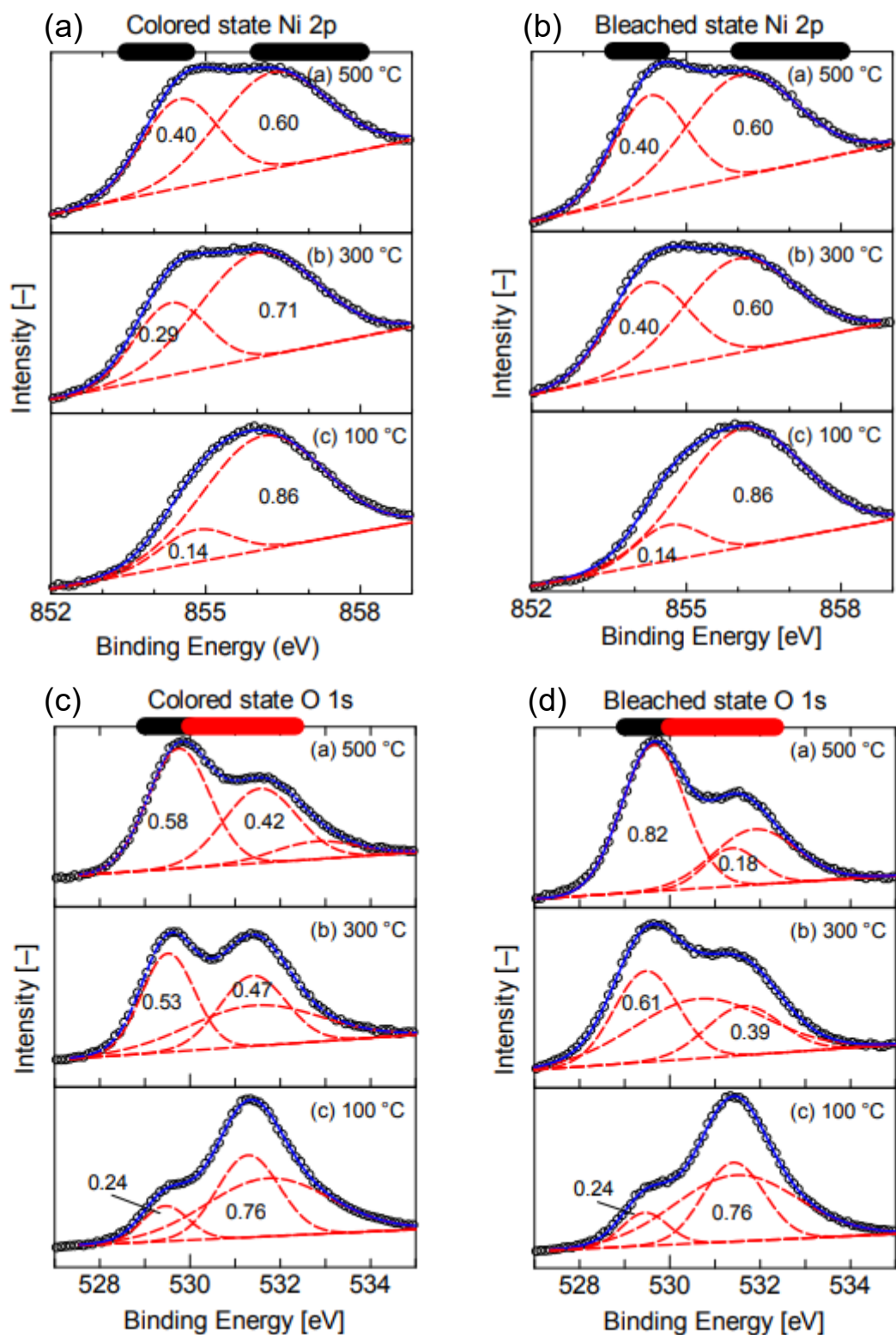


図 5-4 着色と消色状態の XPS スペクトル (a)着色状態の Ni2p スペクトル、(b)消色状態の Ni2p スペクトル、(c)着色状態の O1s スペクトル、(d)消色状態の O1s スペクトル

## 5.5 反応速度の調査

ここまでで加熱温度が着色の度合いや維持に大きな影響を及ぼすことが分かった。そこで次に加熱による消色反応の速度について調べた。反応速度定数を求めるため着色した試料をあらかじめ加熱しておいた電気管状炉内に素早く挿入し、その後の透過率変化を測定するという in-situ 測定を行った。ヒーターのオンオフが測定結果に擾乱を生むため、温度コントロールではなく一定の電力を供給しながら実験を行った。そのため温度は実験中数度程変化している。透過率の測定には He-Ne レーザーを用い、透過率は試料が無い場合を 1 とした。

図 5-5 に各温度での加熱過程における消色の進行を吸光度の時間変化として表している。またその時の温度変化も同じグラフ内に表示している。温度は基板の温度を測定しており、基板よりも管状炉の熱容量が非常に大きいので、試料挿入後急激に温度が上昇しているが、最初のごく短い時間は温度が定常になっていない。その時間で吸光度は大きく変化しているが、これは実際に消色反応が起こっているのか試料の挿入に伴うものなのか判断できないため今回は考察の対象から除外する。それゆえフィッティングは初期の吸光度の急激な減少が緩やかになり、次の減少が始まるところから行っている。各グラフ内にある挿入図はフィッティングを開始した初期の時間を拡大したものである。我々は XPS 分析の考察のところで着色状態の NiOOH の状態が加熱によって NiOx もしくは NiO になり消色が起こると考えた。吸光度の時間変化を見た場合、比較的早い反応と遅い反応の 2 つが組み合わさっているように見える。そこで、まず NiOOH は加熱によって NiOx となり、そののち緩やかに NiO となると仮定する。これは NiOx よりも NiO の方がより透明に近いことから妥当であると考えられる。反応はすべて 1 次反応だとすると加熱による反応は以下のように表される。

$$\begin{aligned}dC_1 &= -k_{12}C_1dt \\dC_2 &= k_{12}C_1dt - k_{23}C_2dt \\dC_3 &= k_{23}C_2dt\end{aligned}$$

ここで  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  はそれぞれ NiOOH, NiOx, NiO の濃度を、 $k_{12}$ ,  $k_{23}$  はそれぞれ NiOOH から NiOx と NiOx から NiO への反応速度定数を表している。ランベルトベールの法則によると、複数種の吸光度は以下のように表される。

$$A = A_0 + \sum \varepsilon_i C_i$$

ここで  $\varepsilon$  は吸光係数を表している。また  $A_0$  は吸光度のバックグラウンドを表しており、これは基板等の影響によるものである。

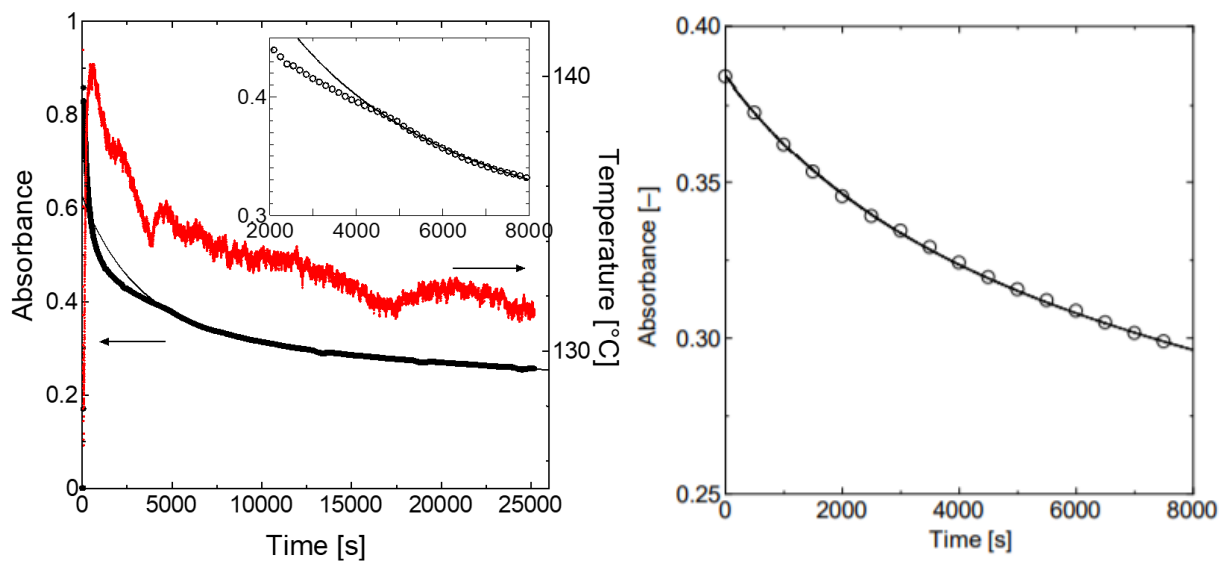


図 5-5(a) 吸光度の時間変化 (130-140 °C)

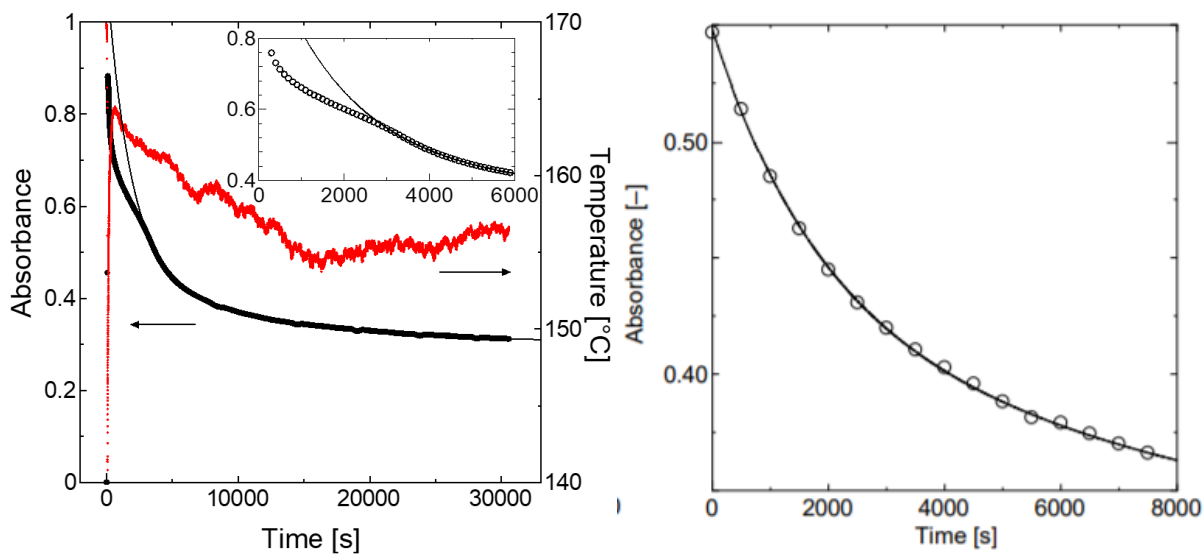


図 5-5(b) 吸光度の時間変化 (155-160 °C)

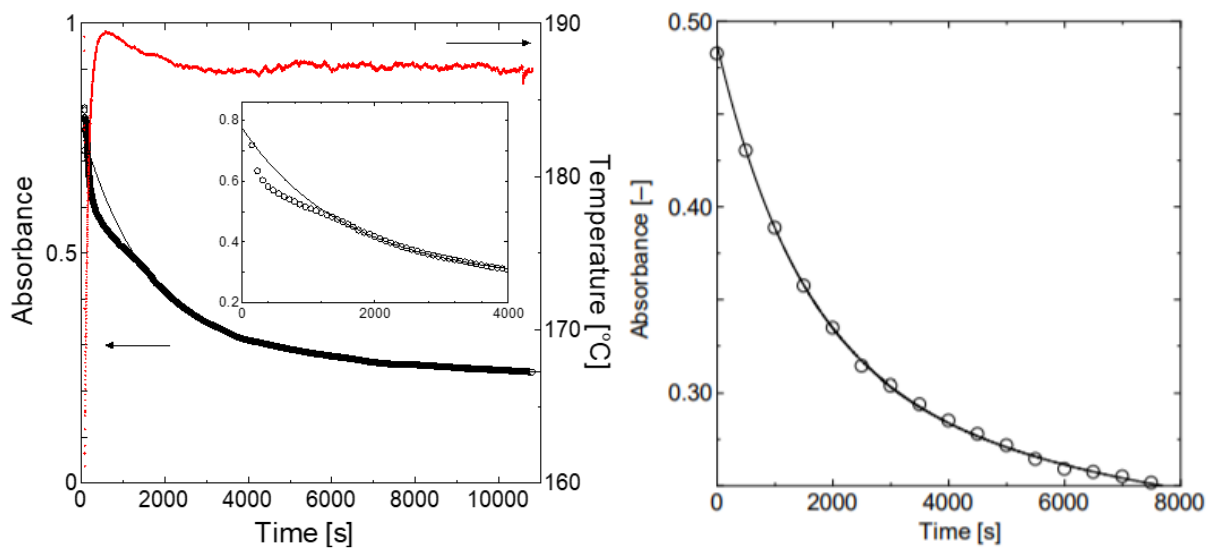


図 5-5(c) 吸光度の時間変化 (185-190 °C)

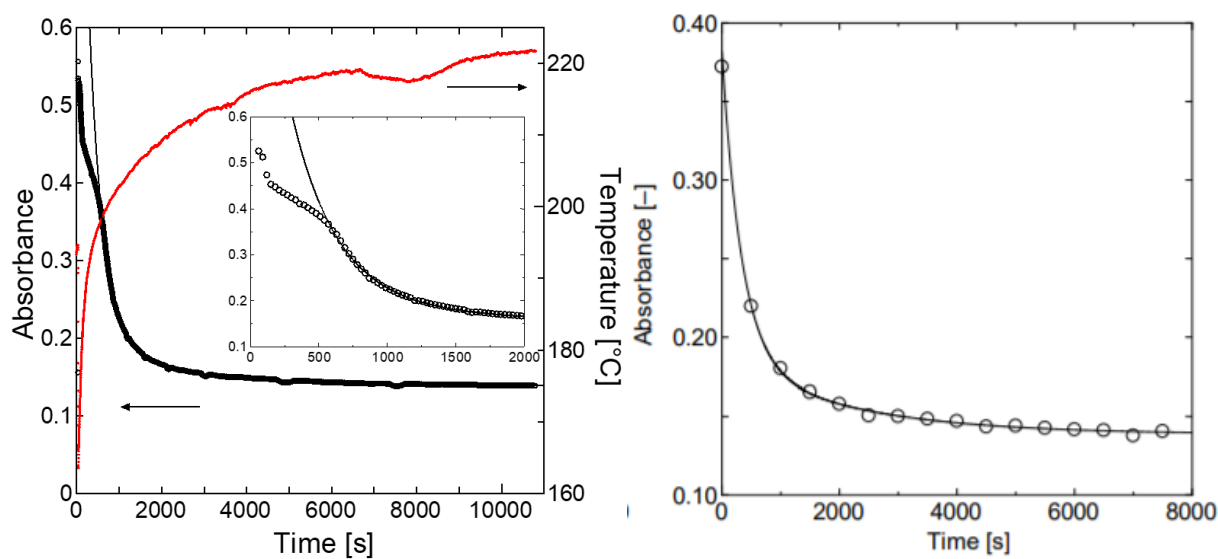


図 5-5(d) 吸光度の時間変化 (200-220 °C)

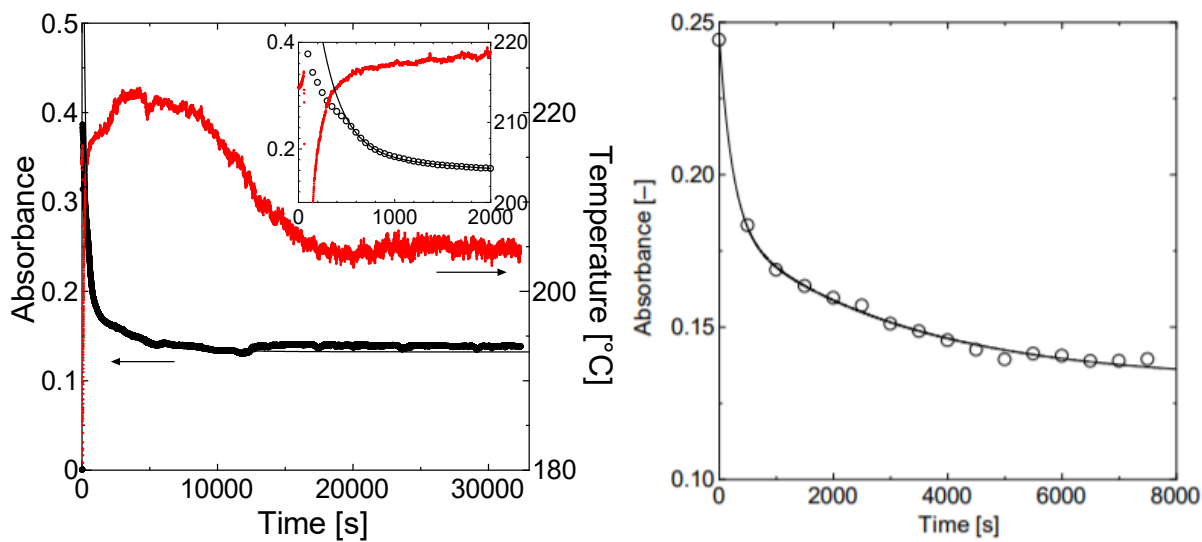


図 5-5(e) 吸光度の時間変化 (200-210 °C)

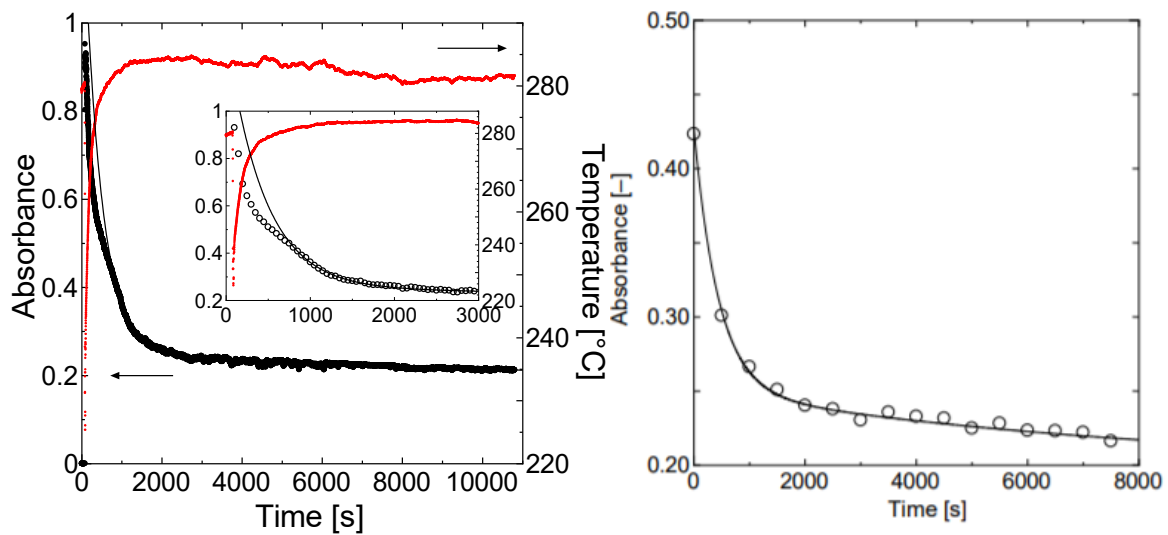


図 5-5(f) 吸光度の時間変化 (280-285 °C)

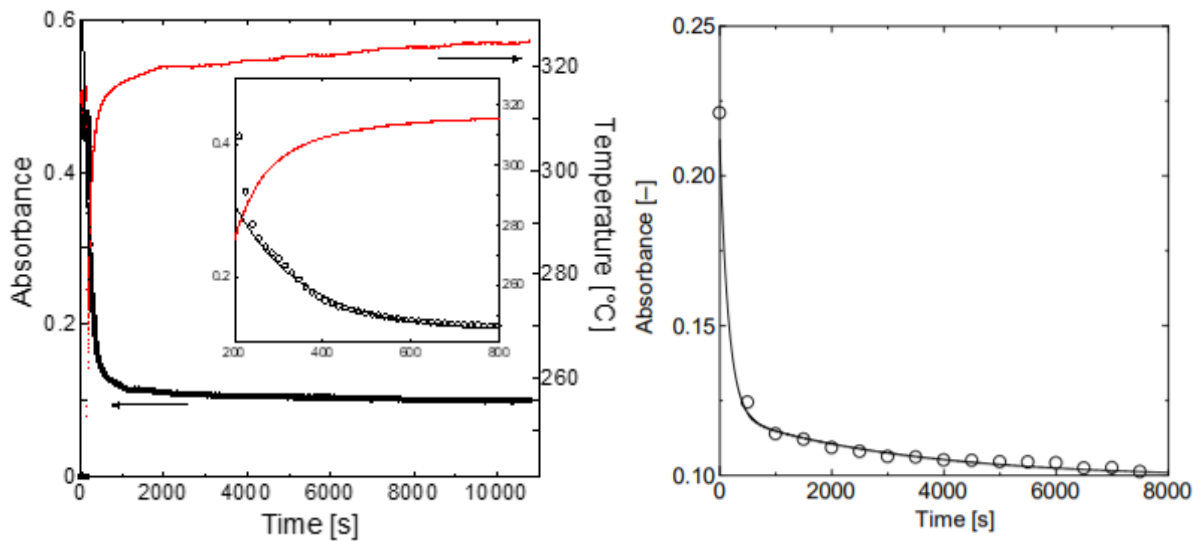


図 5-5(g) 吸光度の時間変化 (315-325 °C)

図 5-5 各加熱温度での吸光度の時間変化と温度 (それぞれ右側のグラフはフィッティングの精度を示すために測定点の内いくつかを取り出して表示している。またフィッティング開始前の最初の吸光度変化の急激な部分も除いている。)

これより実験と解析によって決定するパラメーターは  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  と  $k_{12}$ ,  $k_{23}$  および  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_3$  であるがフィッティングの際には制約条件として濃度の合計は 1 とした。フィッティングの結果も同じグラフ内に実線で示してある。しかしながら、データは毎秒取得したためすべてのデータを表示したのではフィッティングカーブが見えにくいため、右側のもう一つのグラフに取得したデータ点を適当な間隔で省いてフィッティングの良し悪しをわかりやすく表示してある。これを見るとどの温度での結果もよくフィッティングされていることがわかる。

図 5-6 に各温度での反応速度定数  $k_{12}$ ,  $k_{23}$  とそのアレニウスプロットを示す。得られた値には幅があるが、ある程度の傾向は現れていると思う。図 5-7 に各温度における吸収係数の値を示す。それぞれの値の平均値は、 $\varepsilon_1$  (NiOOH) :  $2.8 \times 10^{-1}$ ,  $\varepsilon_2$  (NiO<sub>x</sub>) :  $8.1 \times 10^{-2}$ ,  $\varepsilon_3$  (NiO) :  $8.3 \times 10^{-3}$  であった。NiOOH は焦げ茶色に着色し、NiO<sub>x</sub> は比較的透明に近く、NiO はほとんど透明であるから、この結果は各状態が呈する吸光度を反映しており妥当であると考えられる。ただし本手順では各状態の濃度の合計を 1 としており、吸光度を求めるのに試料の厚さ成分を掛けていない、つまり定数倍本来の吸光度とは差のある値を使用しているため、この吸光係数も相互に相対的な比較をするためにのみ用いることができる。そのため単位は無い。

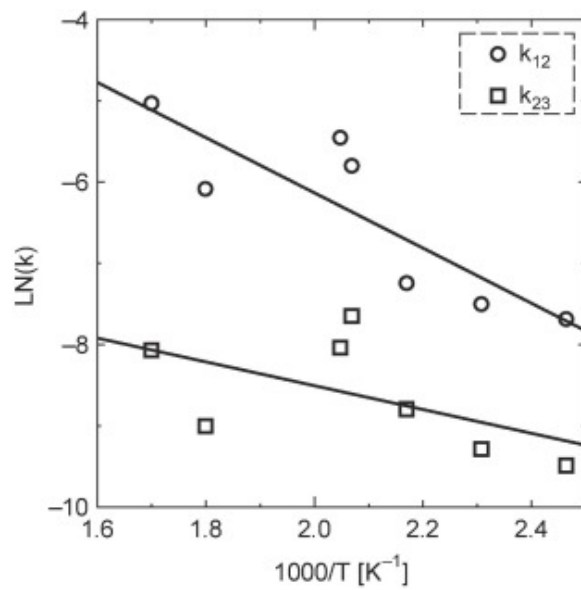


図 5-6  $k_{12}$ ,  $k_{23}$  のアレニウスプロット

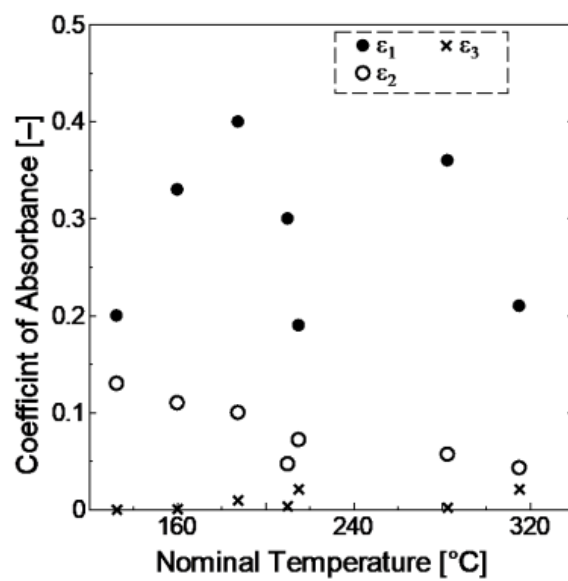


図 5-7 各温度における吸収係数の値 ( $\epsilon_1$ : NiOOH,  $\epsilon_2$ : NiO<sub>x</sub>,  $\epsilon_3$ : NiO)

## 5.6 X線回折と表面形態

続いて図 5-8 に試料の各状態における XRD 分析の結果を示す。分析試料には一つの同一の試料を用い、消色のための加熱は大気中で 400 °C で行った。表示している回折ピークの範囲は 30 °~50 °でその間に 37 °付近の比較的強いピークと、43 °付近の比較的弱いピークが確認できる。得られたピークはこれだけであった。37 °付近の比較的強いピークは NiO (111) の回折に、43 °付近の比較的弱いピークは NiO (200) に対応していると考えられる [72, 73]。表 5-3 に NiO の結晶の文献値と回折の理論から算出される各回折ピークの相対強度を示す [74]。これと今回の結果を比べると (111) に対して強く配向していることがわかる。回折強度が弱いのは、結晶性が低いことや NiO 以外の結晶化していない状態のためかもしれない。オゾン処理によってどちらのピークも高角度側にシフトしており、加熱によって再び低角度側にシフトしていることが見て取れる。この高角度側へのシフトの幅から圧縮ひずみを計算すると、少なくとも 0.01% の圧縮ひずみが生じていることになる。この収縮の原因は不明であるが、一つ言えることとして XRD は分析深さが数 $\mu$ ~数十 $\mu$ m あるのでこのシフトは膜全体で起こっていると考えられる。しかしシフトが着色に伴う現象だとすれば着色はオゾン”ガス”によって引き起こされるので、膜の表面でしか起こらないのではないかと考えられる。

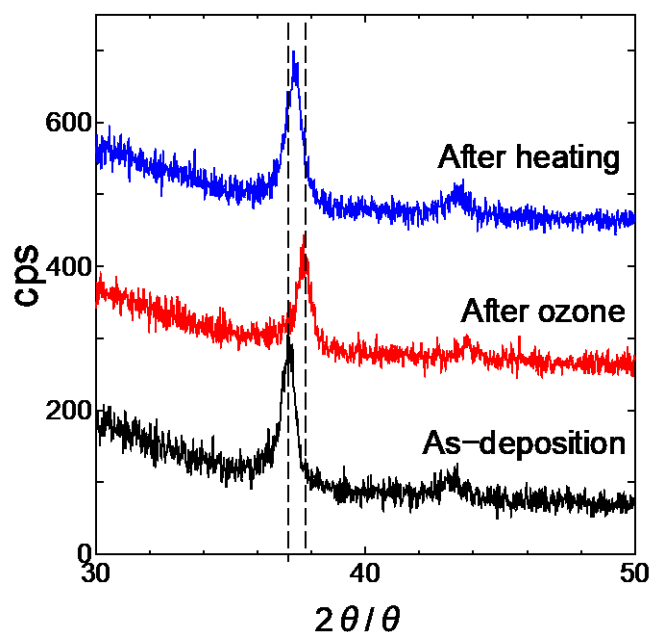


図 5-8 製膜後、オゾン処理後、加熱後の各試料の XRD 分析の結果



表 5-3 NiO の回折ピークの理論相対強度

h k l	$\theta$ [°]	Intensity ratio (The strongest peak is 100.)
1 1 1	18.59	75.33
2 0 0	21.59	100
2 2 0	31.36	57.70
3 1 1	37.61	28.59
2 2 2	39.60	17.83
4 0 0	47.40	8.65

このことに対する考察を進めるため、試料表面の SEM 観察を行った。その結果を図 5-9 に示す。SEM 観察したのは製膜後の試料であるが、試料表面に無数のひび割れのようなものが見える。拡大するとひび割れの幅は数十 $\mu\text{m}$  ほどである。試料一面にあるこのひび割れを通してガスが膜内部にまで侵入し、膜全体で着色が起こりシフトが起こったのではないかと考えられる。

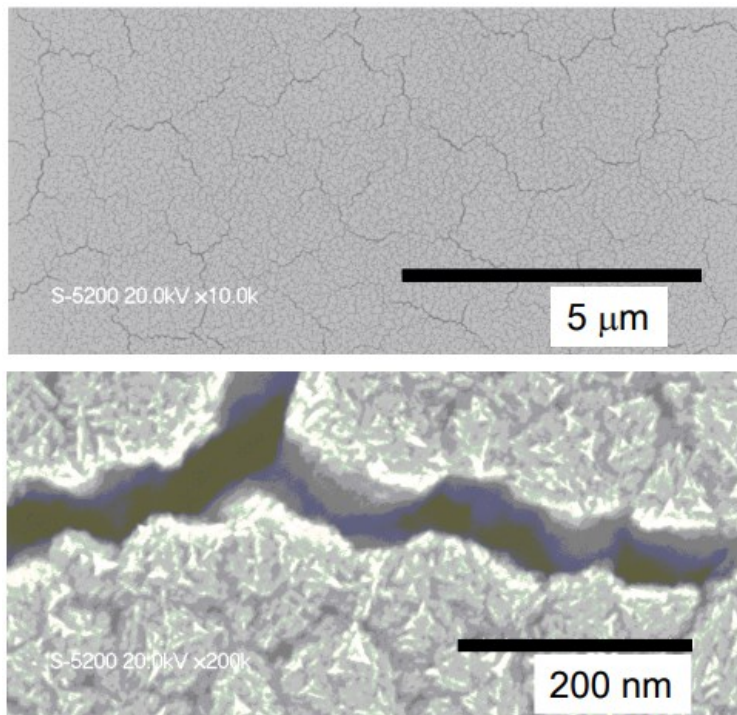


図 5-9 製膜後の試料の SEM 像

## 第 6 章 蓄電性能の検討

本章では蓄電性能について行った検討の結果を述べる。二層金属酸化物でフォトクロミズムが起こりそこに酸化ニッケルを製膜することで蓄電性能が生ずるという報告に従い、同じ積層構造の試料を作製し充放電試験を行ってみたが蓄電性能は確認できなかった。そこで本研究ではそもそも化学電池として機能するための条件が満たされているのか、そのためには各部分がどのような性質を有していなければならないかという観点から、蓄電性能を有するための仮説を立てた。仮説は酸化ニッケルが正極活物質、MTO 層が固体電解質、フォトクロミズムの結果生成された金属が負極活物質というものであり、フォトクロミズムによって負極が生成されるという点で着色と蓄電の関連性をふまえたものになっている。それによって正負極間に十分なエネルギー差がある電池反応が起こるのかということと、固体電解質に相当する部分がイオン伝導性を有しているかどうかの 2 点を検討した。

### 6.1 緒言

本章では蓄電性能の検討を行う。改めて確認しておくとして、まずフォトクロミズムが起こり試料が着色する。その状態では二層の界面には下層の還元された金属が析出している。その上に酸化ニッケル (NiO) を製膜して NiO/MTO/Metal/ITO の積層構造にした試料で蓄電性能が現れたという。すでに様々な組み合わせでフォトクロミズムが起こることも分かっており、その中には電池材料として有望な亜鉛も入っているが、本章ではフォトクロミズムが起こる代表的な二層金属酸化物の組み合わせである MTO と ITO は固定して調査を行うこととした。そこでまずは先に示した積層構造を作製し蓄電性能の再現を試みる。ここでは前章の結果をふまえて NiO の代わりに NiOOH を用いた場合も測定した。またこの積層構造を他の電池の構造と比較し、各層の機能を仮定して、その仮定をみたすかどうか、さらに満たすように作製条件等を調整する開発的なアプローチも行った。

## 6.2 充放電試験

フォトクロミズムを広い範囲で安定的に起こせるようになったので、既往の研究に従って着色状態にある MTO/ITO 試料の上に NiO を製膜して充放電試験用の試料を作製した。まず初めに今回新たに作製した NiO の作製方法と特性評価を行った結果について述べる。

### 6.2.1 酸化ニッケル膜の作製と特性評価

作製方法は既往の研究と同じスパッタリング法の内、DC マグネトロンスパッタリング法を用いた。充放電用に製膜した NiO の製膜条件を表 6-1 に示す。ターゲット上に付着している不純物が基板上に製膜されないようにするため、製膜前の 2 分間シールドをした状態でスパッタを行い、それらを取り除いたのち製膜を開始した。ターゲットの金属のニッケルはスパッタチャンバー内に流している酸素によって酸化され、最終的に基板上には酸化ニッケルが製膜される。前述のとおり加熱によって着色が消えてしまうので非加熱プロセスであるこのような作製方法を採用した。

試料の組成を調べるためラザフォード後方散乱法 (RBS) を用いて分析を行った。分析の結果組成比はおおよそ  $\text{Ni} : \text{O} = 41.5 : 58.5$  であった。酸素が過剰気味である。続いて試料の結晶構造を調べるために X 線回折 (XRD) を行った。その結果を図 6-1 に示す。試料が薄膜なので X 線の入射角を浅い角度で固定して表面近傍からの回折ピークの強度を相対的に大きくする薄膜 X 線回折法を用いた。試料は ITO 基板上に製膜しているため、ITO からの回折ピークも確認されている。これまでの対象反射測定とは異なり、入射角を固定する薄膜法を採用したので配向の考察は難しいが、 $37^\circ$  付近にある NiO(111)からの回折に由来すると考えられるピークや、 $43^\circ$  付近にある NiO(200)に由来すると考えられるピークが確認されていることから、非加熱プロセスで作製したのであるが、少なくとも試料の一部は NiO の結晶になっていることがわかる [36, 37]。

表 6-1 充放電用 NiO の製膜条件

Target	Ni(99+%)
Distance [mm]	75
Time [min]	30 or 60
Pressure [Pa]	2.0
Power [W]	19.0-23.0
Ar flow rate	260-267 ※
O <sub>2</sub> flow rate	10

※Ar 流量は 2 Pa になるように調整

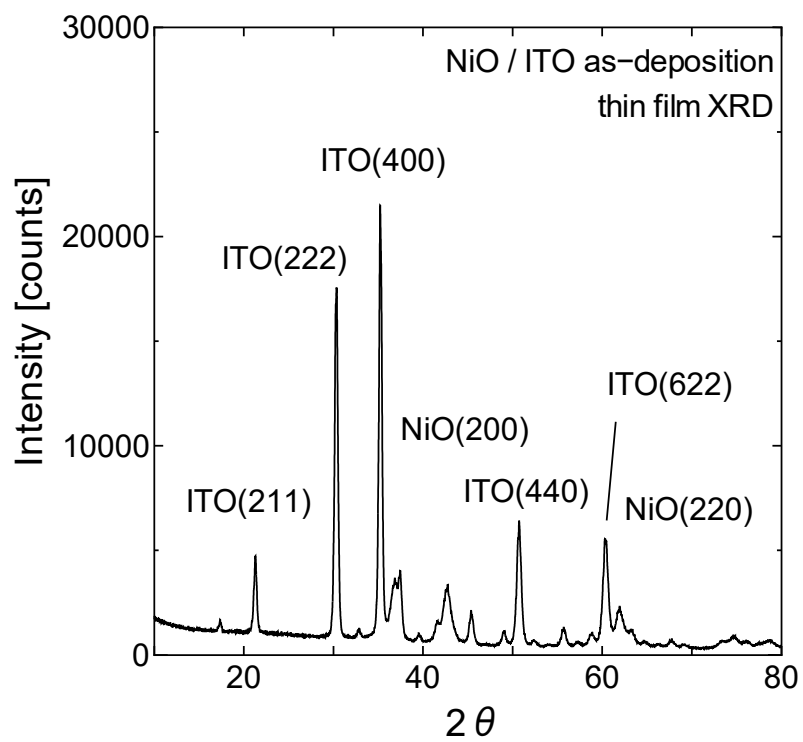


図 6-1 充放電用 NiO の薄膜 XRD スペクトル (NiO 膜は ITO 基板の上に作製)

## 6.2.2 充放電試験

このような特性の NiO 膜を着色状態にある MTO/ITO 試料上に製膜し、電極として金の膜もその上に製膜して充放電試験を行った。測定試料を図 6-2 に示す。MTO と ITO の間にある In, Sn はフォトリソの結果界面に生成された金属を表している。この試料を同じく図 6-2 に示す定電圧充電、定抵抗放電回路で測定を行った。測定試料の紫外線照射後の画像を図 6-3 に示す。右上の部分には測定のために ITO をあえて露出させている部分であり、MTO は製膜されていない。試料はその他の部分で広く着色していることがわかる。金電極まで製膜し終わり、積層構造が完成した段階で解放電圧を測定したが有意な電圧は検出されなかった。そのため最初に充電と行いのちに放電をおこなった。3 V の定電圧充電を行った際の回路に流れた電流の時間変化を図 6-4 に示す。ごく初期の部分を除いてほとんど一定の電流が流れており充電されている気配はない。続いてその試料に 10  $\Omega$  の抵抗をつなぎ放電を行った際の電流の時間変化を図 6-5 に示す。電流は指数関数的に減少している。定抵抗放電でこのような傾向を示すのは電池ではなくコンデンサである。

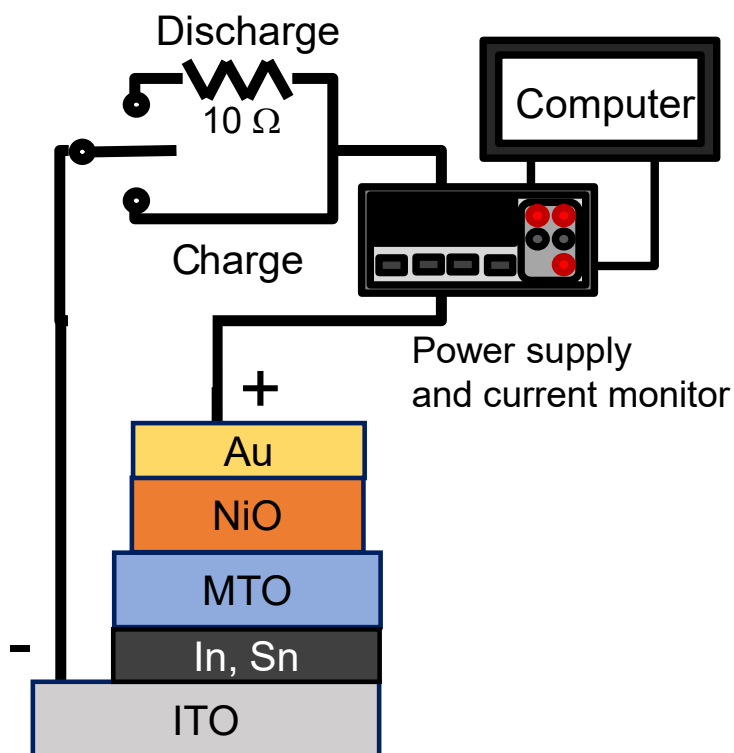


図 6-2 充放電試料の構造（着色状態）と測定回路



図 6-3 充放電試験に用いた試料の着色具合  
(撮影時は MTO/ITO)

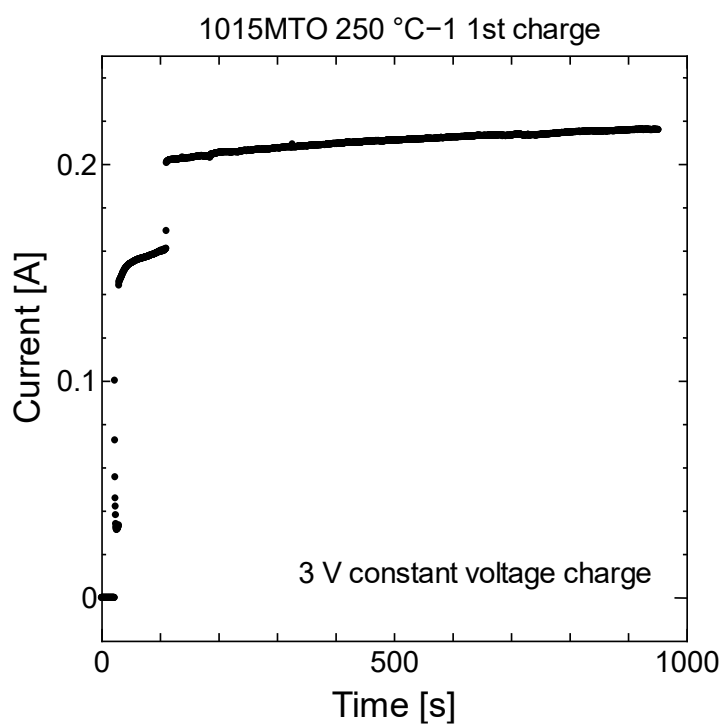


図 6-4 定電圧充電曲線

ITO と Au に金属酸化物という絶縁体が挟まれたような構造をしているため、そのような傾向が見られたのかもしれない。しかしながら、蓄えられた電荷はごくわずかである。充電時の電流と合わせて考えると、ほとんどの電流は充電されることもコンデンサ的に蓄えられることもなくただ試料を流れているように思われる。つまり試料はほとんどただの抵抗として機能している。

さらにもう3つの積層構造を作製し同様の試験を行った。なお MTO の加熱温度は 200, 250 °C である。それらの結果を図 6-6 から 6-8 に示す。着色の程度はどの試料も図 6-3 と同じ程度であった。どの試料においても同じようなコンデンサ的傾向が見られた。また充電時の電流値から試料の抵抗値を計算するとどれも 10 Ω以下となる。本来は間に金属酸化物が入っているので抵抗値はもっと高くなるはずである。つまり MTO 層に前述したピンホールが形成されており、電極間で導通してしまっていると考えられる。

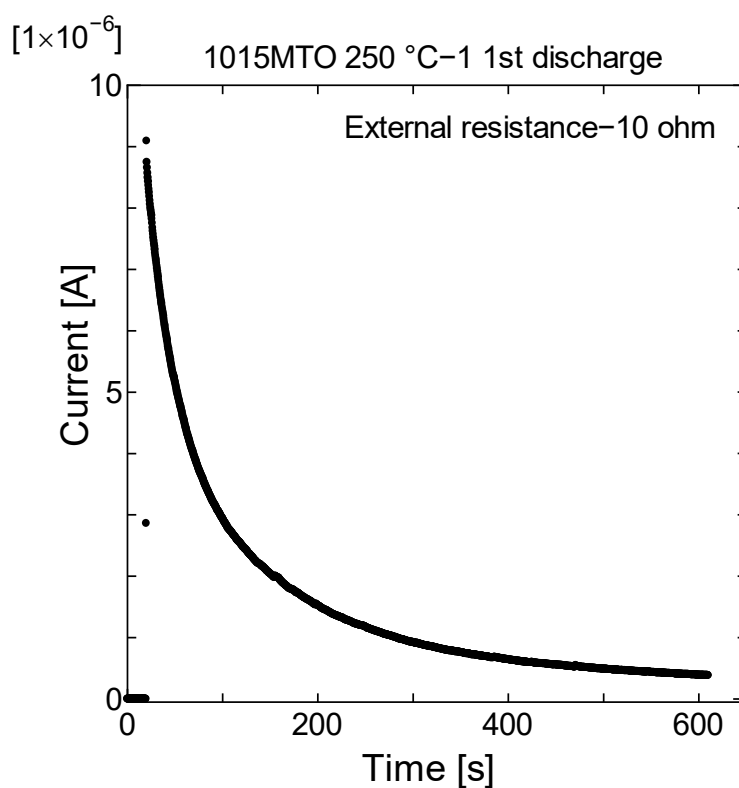


図 6-5 試料 (250 °C 加熱その 1) の定抵抗放電曲線

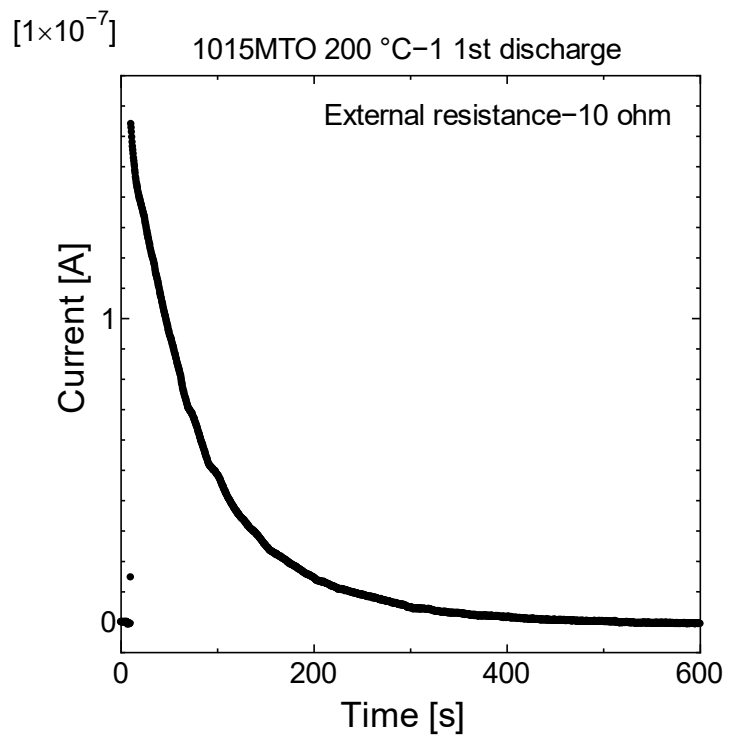
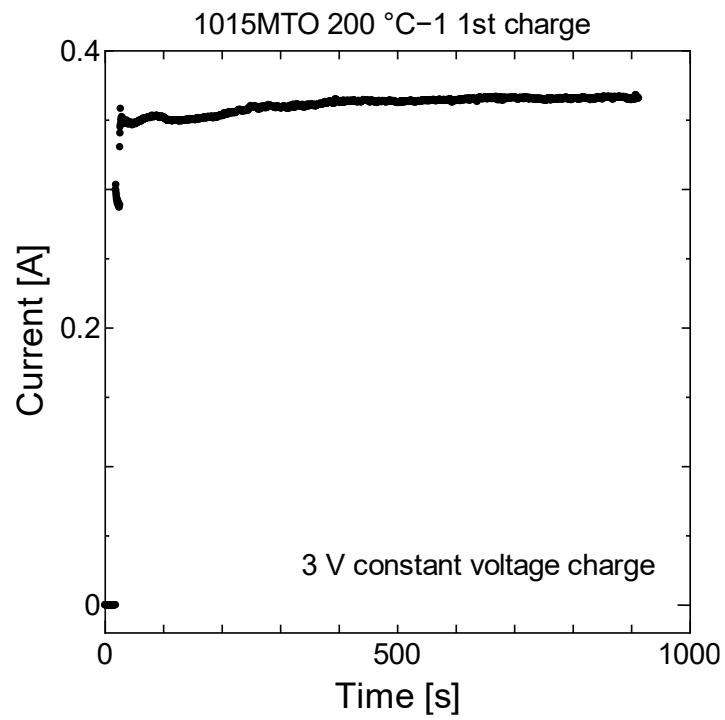


図 6-6 試料（200 °C 加熱その 1）の定電圧充電一定抵抗放電曲線



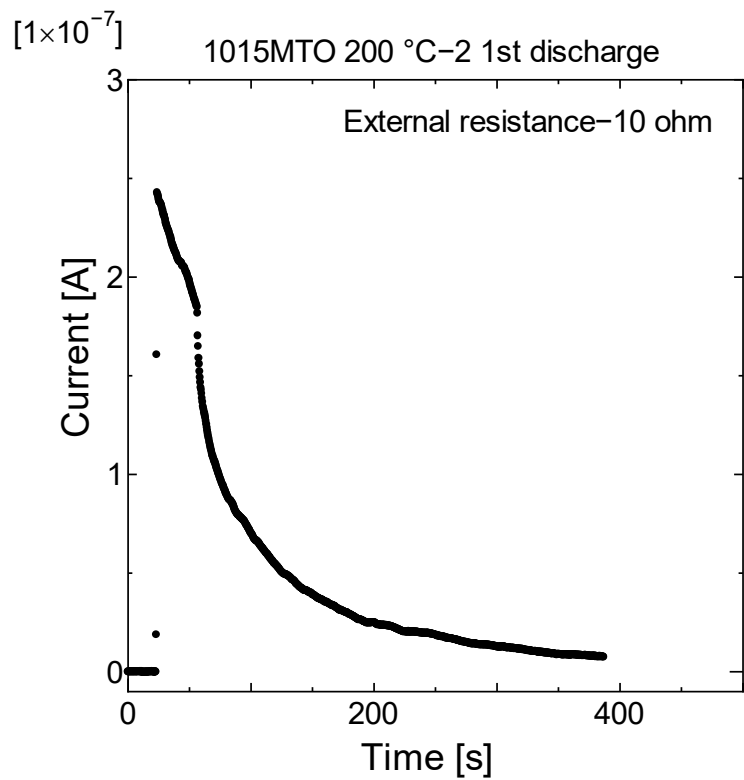
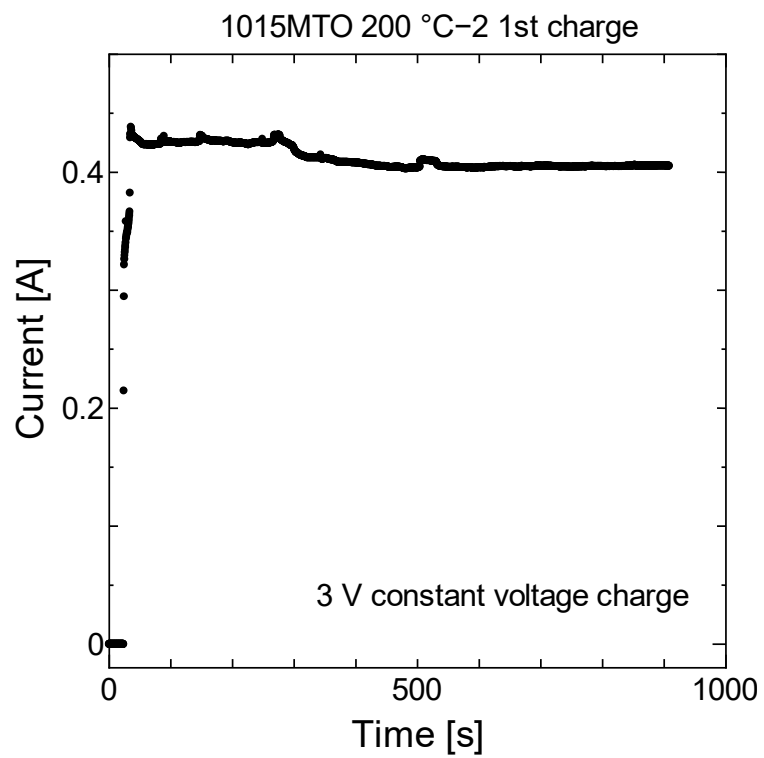


図 6-7 試料（200 °C 加熱その 2）の定電圧充電一定抵抗放電曲線

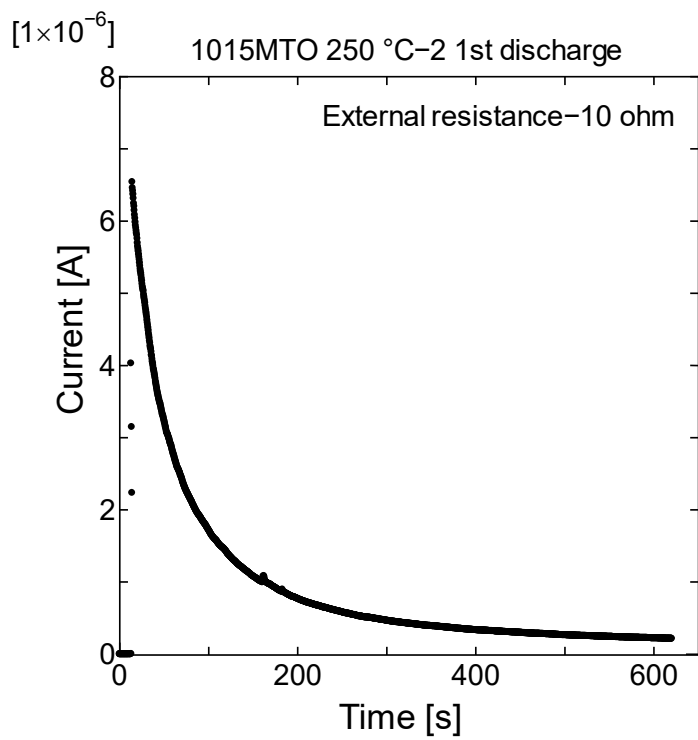
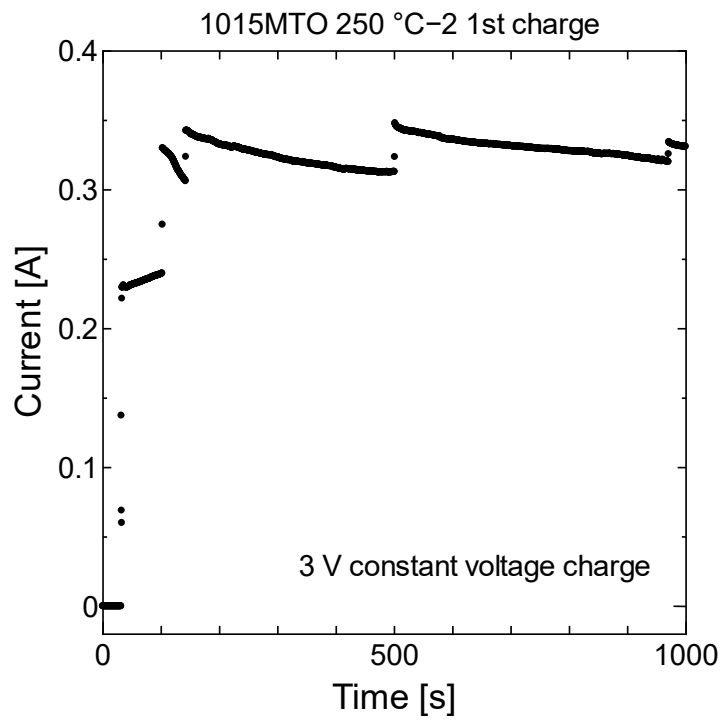


図 6-8 試料 (250 °C 加熱その 2) の定電圧充電一定抵抗放電曲線

### 6.2.3 MTO 層のピンホールとその対策

MTO 層にできるピンホールが充放電試験の邪魔をしているため、これを防ぎたい。そのためにまずピンホールが製膜直後にすでにできているのかそれとも紫外線を照射してフォトリソミズムが起ることによってできるのかを調べた。測定方法を図 6-9 に、結果を図 6-10 に示す。この結果では MTO 層の上に導電性ペーストであるドータイトをつけて MTO 層の抵抗値を測定したときの値を、抵抗値の範囲を区切って表示している。ドータイトを塗布した面積を厳密に等しくしていないので、この測定ではオーダーを見ることにする。MTO 層が無いとき、つまり ITO の上に直接ドータイトをつけて ITO のみを測定した場合、抵抗値は数 $\Omega$ であった。図中の old sample は従来の方法で作製され、new sample はその後条件や手順を改良した方法で作製された試料の抵抗値である。この改良にはスピコートの際の重ね塗りも含まれる。しかし、重ね塗りをしすぎても膜が汚くなり、フォトリソミズムも起こりにくくなるので、あくまでフォトリソミズムが起こる範囲で調整を行った。従来の製膜方法では UV 照射前から抵抗値が低いサンプルが多いことがわかる。つまり製膜された時点でピンホールができており製膜方法の改良が必要であった。また UV 後にはすべての試料の抵抗値が低い値になっており、フォトリソミズムが起こる過程においてもピンホールが形成されていることがわかる。その後改良を行った方法で作製された試料では、製膜後の抵抗値は大きく改良されほとんどの試料が高い抵抗値を示した。つまり製膜方法によるピンホールの形成はかなり抑制された。しかしながら、紫外線を照射しフォトリソミズムを起こすと抵抗値の低い試料も確認された。このこともフォトリソミズムによるピンホールの形成を示唆している。しかしそれでもすべての試料が低い抵抗値を示していたわけではなくいくつかの試料は高い抵抗値を維持していた。

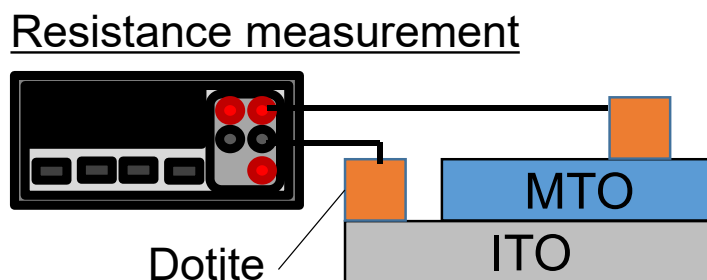


図 6-9 MTO 層の抵抗値の測定方法

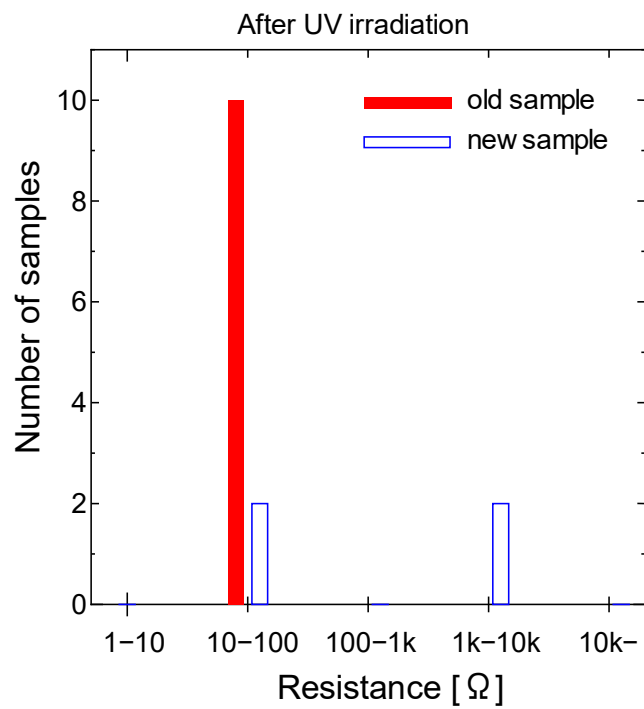
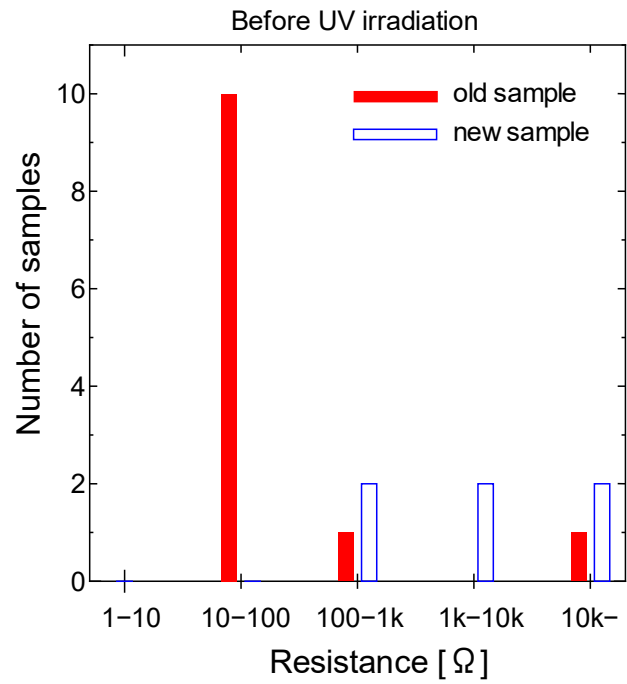


図 6-10 UV 照射前後の各製膜方法による MTO 層の抵抗値の変化

そこで改めて充放電試験用に Au/NiO/MTO/ITO 試料を作製し、充放電試験を行った。複数個試料を作製したがいずれにおいても蓄電性能は確認できず、試料の抵抗値も前回と同じ程度に低かった。抵抗値評価では UV 後でも高い抵抗値を示した試料があったのに対して充放電用の積層構造を形成するとすべての試料が低い抵抗値を示したので、これはフォトクロミズムによるピンホールの形成以外に、NiO や Au 膜の製膜方法であるスパッタリング法の製膜原理にも関係があるのかもしれない。すなわちスパッタリング法ではターゲットからはじき出された原子が高いエネルギーをもって基板に衝突するため、膜厚が薄く表面粗さが大きい MTO 膜を突き破るのかもしれない。NiO 層については第 5 章で明らかとなったひび割れが影響して導通していると考えられる。

### 6.3 蓄電性能の仮説

6.2節で報告と同様の積層構造の試料を作製し充放電試験を行ったが蓄電性能は確認できず、その原因は電極間の導通が起こってしまい測定そのものがうまくいっていないことであった。UV 前の MTO 層のピンホール形成は製膜方法の改善によって大きく抑制されたが、UV を照射して着色状態とし、その後に NiO と Au 膜をスパッタリングすると導通してしまい、いろいろと試行錯誤を繰り返したがこれを克服することはできなかった。また全固体電池の固体電解質に相当する部分の膜厚が薄すぎると自然に放電が起こってしまうという研究もあるので[75]、この点でも本研究の試料で充放電を再現するのは難しいのかもしれない。そこで電池の理論的に報告された試料は電池として機能しうるのか、するとすればこの積層構造内の各層はどのような役割を果たすのかといったふうに仮説を立てて検討を行うというアプローチに変更することにした。

改めて図 6-11 に充放電用の積層構造を示す。一般に化学電池は大きく負極、正極、電解質の 3 つの部分から構成されている。正負極は電池反応に関与する部分であり、電子伝導性がなければならない。一方電解質は電子伝導性があってはならず、イオン伝導性がなければならない。さらに本試料はすべて固体で構成されているので全固体電池ということになり、イオン伝導性を有する固体は通常 1 種類のイオンの移動度のみが高いという性質があるため、可動イオンは 1 種類でそのイオンが関与した電池反応が起こると予想する。固体電解質は正負極に挟まれていなければならないため、本試料の内、内部にあるフォトリソの結果生成された金属インジウムと錫、もしくは MTO 層のどちらかであると考えられる。しかし電解質は電子伝導性があると機能しないので金属のインジウムや錫といったフォトリソの結果還元によって生成されるあらゆる金属はこの条件を満たさない。ゆえに MTO 層、一般的にはフォトリソを起こすための上層が固体電解質として機能する必要があると考えられる。続いて正負極についてであるが、これは標準電極電位によるが、リチウム、マグネシウム、亜鉛、アルミニウムなど多くの場合で金属の状態が負極として扱われている[76-93]。一方 NiO はリチウムイオン電池や Zn-Ni(NiO)電池の正極材料として研究されているような材料である[94-98]。ITO は非常に安定な物質であり活物質として電池反応に寄与しているという論文は調べた範囲では見つからないので、活物質として関与するとは考えにくい。また ITO が反応に関与する場合 ITO と固体電解質の間にある金属の役割を説明することができないという問題もある。よって図 6-11 にあるように MTO を固体電解質、NiO を正極、フォトリソの結果生成された金属を負極とする仮説を着想するにいたった。そこではフォトリソと蓄電性能の関係は、フォトリソの結果負極活物質が生成されることで電池としての性能が現れるというふうに説明される。この仮説で電池反応の際に稼働するイオンとしてありうるのは、少なくとも固体電解質の構成元素である必要があるため、NiO/MTO/ITO の場合インジウムは候補から外れて錫

が可動イオンとしての可能性があると考えられる。

この仮説を検証するための、もしくはこの仮説に沿って電池性能を発現させるために検討すべき点は以下の2つである。

1. 正負極の間に十分なエネルギー差があり、電池反応を起こすかどうか
2. 固体電解質に相当する層が十分なイオン伝導性を持つかどうか

以下の節でこの2点についてそれぞれ調査をおこなった結果を述べる。

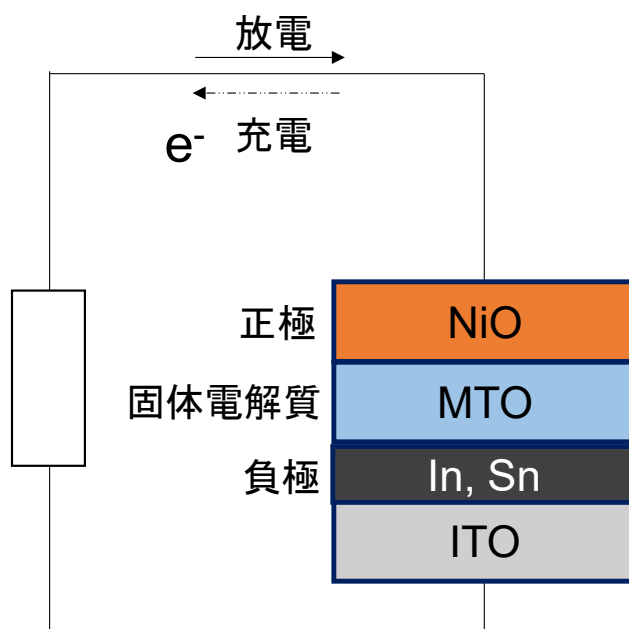


図 6-11 蓄電性能の仮説

## 6.4 電池反応の調査

本節では検討すべき点の一つ目である電池反応について調査を行った。代表的な試料として NiO/MTO/ITO を想定している。

電池反応を見るための実験として、負極を取り出したスズの板と正極を想定した ITO 基板上に製膜した NiO を用い、MTO の代わりに SnCl 水溶液をスズイオン電解質として用いた。SnCl 水溶液は塩化スズニ水和物 ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) を脱イオン水に溶かして作製した。水溶液の電気伝導率が実際に溶質を加えることで上昇し、妥当な値になっていることを確認するため溶液のインピーダンス測定を行った。電極として金の薄膜がついているガラス

表 6-2 SnCl 水溶液の各濃度における導電率

Solution	Concentration	Distance between electrodes	Area of electrode	Conductivity
SnCl aq.	0.01 M	30 mm	300 mm <sup>2</sup>	10 mS/cm
SnCl aq.	0.02 M	30 mm	300 mm <sup>2</sup>	15.5 mS/cm
SnCl aq.	0.05 M (precipitated)	30 mm	300 mm <sup>2</sup>	28.6 mS/cm

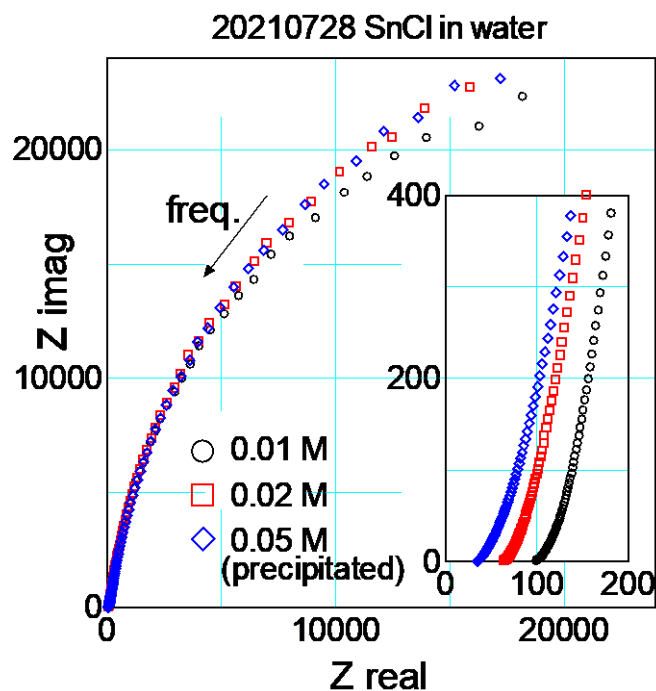


図 6-12 SnCl 水溶液のインピーダンス測定結果 (複素インピーダンスプロット)



基板を用いた。そのほかの条件は表 6-2 に示す。インピーダンス測定の結果を複素インピーダンスプロット上にプロットしたものを図 6-12 に示す。図中の挿入図は半円の立ち上がり部分を拡大したものである。半円の直径ではなく、半円の立ち上がり部分と実軸との交わる部分が電気伝導率を表していることは、電極間距離を変えた実験を行うことで確認している。その交点から得られる電気伝導率の値も表 6-2 に示している。溶質の濃度に比例とまではいれないが確実に電気伝導度は増加していることがわかる。これらの値は例えばリチウムイオン電池に使われる電解液の伝導率と同程度である。もちろんスズイオンの輸率はわからないが、溶質がイオン化して電気伝導率が上昇するのだと考えるとスズイオンの電解液として機能するのではないかと考えられる。

上述の水溶液を電解液として用い、フォトクロミズムの結果生成された金属の代わりとしてスズの薄い板を、NiO は同じ製膜条件で ITO 基板上に製膜した NiO/ITO 試料を用いて充放電試験を行った。充放電ともに  $5\mu\text{A}$  の定電流で行った。順番としては最初の状態が充電状態であると考えまず放電を行い、次に充電、最後に再び放電を行った。充放電曲線を図 6-13 に示す。電圧が  $0.7\sim 0.8\text{V}$  付近に傾きの緩やかな部分が見られる。化学電池は化学反応を電気エネルギーに変換しているため、その反応が起こっている間はほとんど一定の電圧値を示す。そのためこの部分は何らかの電池反応が起こっていることを示唆している。しかし、電流値が  $5\mu\text{A}$  であり放電時間も短いので容量は非常に少ない。続いて定電圧で充電を行うと  $0.8\text{V}$  を超えるあたりまで電圧上昇が見られその後上昇は非常に緩やかになっ

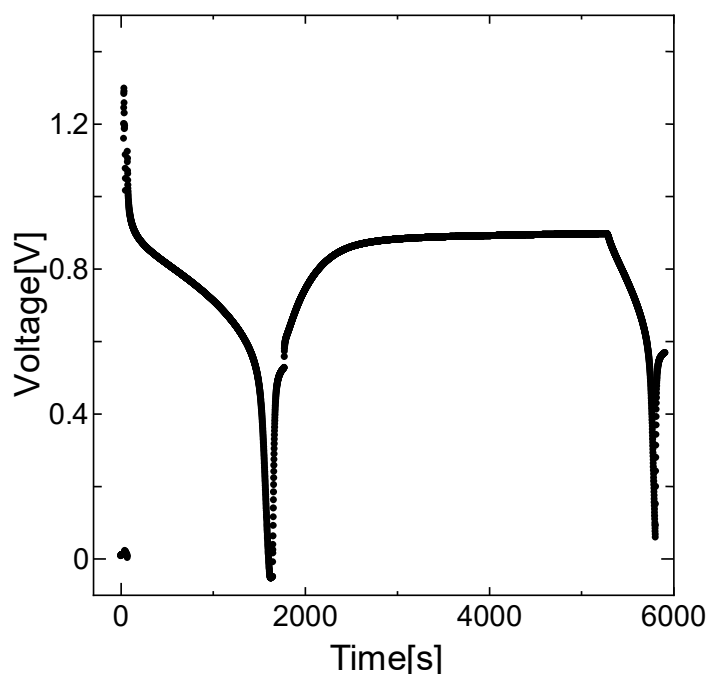


図 6-13 溶液中での定電流充放電曲線

た。可逆的な反応が起きて充電されているのかと思われたが、その後充電完了を意味する急激な電圧上昇は見られず、むしろ収束した。おそらく溶液内の何かが電気分解を起こしているものと考えられる。その後再び放電を行った。2回目の放電でも0.8V付近から電圧低下の緩やかな部分を確認された。しかしながら、1回目と比較して放電時間、つまり容量は半分以下にまで減少していた。

容量が電極に対してどの程度であるか調べるために、放電された電荷量と製膜したNiOの物質量の比較を行った。流れた電荷量は定電流放電なので以下のように計算される。

$$5 [\mu\text{A}] \times 1500 [\text{s}] = 7.5 \times 10^{-3} [\text{C}]$$
$$7.5 \times 10^{-3} [\text{C}] / 96500 [\text{C/mol}] = 7.7 \times 10^{-8} [\text{mol}]$$

一方NiOについては、RBS測定から単位面積当たりの原子数としての膜密度という値が得られているのでこれを用いて物質量を算出する。NiとOで膜密度がやや異なるが、ここではより小さいNiの値を用いる。

$$605.9 \times 10^{15} [\text{atom/cm}^2] / 6.02 \times 10^{23} [\text{mol}^{-1}] = 1.01 \times 10^{-6} [\text{mol/cm}^2]$$
$$1.01 \times 10^{-6} [\text{mol/cm}^2] \times 12/5 [\text{cm}^2: \text{製膜面積}] = 2.42 \times 10^{-6} [\text{mol}]$$

電子とNiOの物質量を比べると電子の方が30分の1以下の値となっている。試料は薄膜なので、未反応の部分が電極上にあるということは考えにくい。そのためNiOが反応にかかわっているとすれば、放電中に流れた電荷は少なすぎると考えられる。

充放電中に起こっている反応を特定するため充放電中の各段階の試料のXRD分析を行った。分析した試料は1回目の放電後、1回目の充電後、2回目の放電後である。製膜後のNiOのXRD結果も合わせて図6-14に示す。測定された試料はすべて別々の個体であり、すべてITO基板上に製膜されているので、ITOからの回折ピークも検出されている。若干のピーク強度の増減は見られるが、定性的にはすべての試料において同じようなピークが確認されている。つまり新たにピークが現れたり、それまであったピークが消滅したりということは起こっていない。薄膜試料なので未反応の部分があることは考えにくいから、これはNiOという試料の主な相である酸化ニッケルの結晶は充放電反応が起こっても変化していないことを示している。つまり今回の実験において酸化ニッケルの結晶は活物質ではなかったということであり、電池反応に寄与していなかったと考えられる。またITO基板がこの電池反応に関与していないことは、NiO/ITOの代わりにITO基板のみを用いた同様の実験により確認済みである。では何が電池反応に関与していたのかという疑問が湧くが、充放電中に起こる変化としてもともとある程度茶色っぽく色がついているNiOがかなり透明に近づいていた。もともと製膜後に少し着色しているのは酸素が化学量論比よりも過剰に含まれているためだと考えられる。その色が薄くなるのであるからこの過剰な酸素が反応に関与していたのではないかと考えられる。結論としてはスズを負極とし、NiOを正極とした際にはそれらが活物質となるような電池反応は確認できなかったということになる。

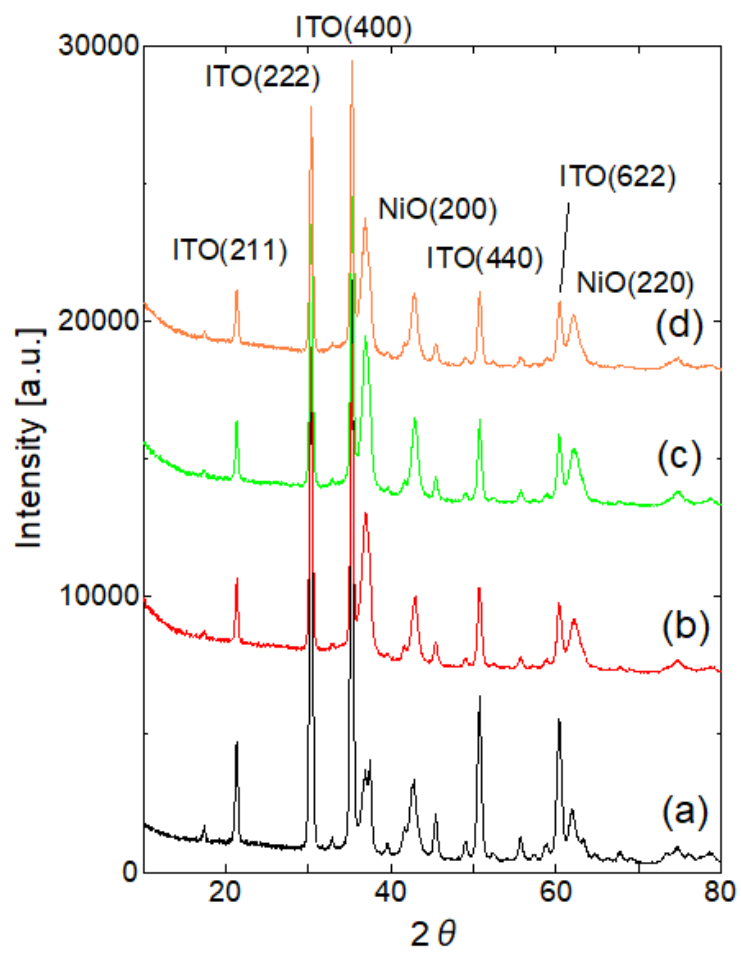


図 6-14 充放電試験の各段階の試料の XRD スペクトル、(a)製膜後、  
(b)初回放電後、(c)初回充電後、(d)2 回目放電後

## 6.5 イオン伝導性の調査

本節では、検討すべき点の 2 つ目である MTO 層が十分なイオン伝導性を有するかどうかという点についてインピーダンス法を用いてその評価を行った結果を述べる。

### 6.5.1 試料作製と組成比

MTO 層はこれまでと同様にスピコート法を用いて作製されたが、今回はイオン伝導性が現れるような条件を探るといふ狙いもあるため、MTO 層中のマグネシウムとスズの比率を変化させるため、溶質のマグネシウムとスズのマール比を 5 : 1, 2 : 1, 1 : 1 と変化させて MTO 層を作製した。スズの比率を高くしないのは、それ以上だとフォトリソグラフィが起らなくなるためである。

各 MTO の組成を測定するために EPMA を使用した。すべての元素に対して標準試料を用いて実際に測定した値から組成比を求めた。第 4 章で示したものを合わせた結果を表 6-3 に示す。溶質のマグネシウムとスズの比率が 5 : 1, 2 : 1 の時は実際の MTO 膜のマグネシウムとスズの比率も等しい結果となったが、1 : 1 のときは少しずれて実際は 1 : 2 の膜となっていた。またすべての試料において全体的に酸素が過剰に含まれているという結果となった。この結果は各元素の価数を  $Mg^{2+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $O^{2-}$  とすると電荷の中性が保たれないので、過酸化物質もしくは超酸化物質を想定しないと説明がつかないように思われる。過酸化物質とは酸素同士の結合によって  $O_2^{2-}$  の状態となっている酸化物質のことを指し、超酸化物質は  $O_2^-$  の状態の酸化物質を指す。

表 6-3 各溶質から作製した MTO 層の実際の組成比

Ratio in the solution (Mg : Sn, molar ratio)	Composition of MTO layer (Mg : Sn : O, molar ratio)
5 : 1	5 : 1 : 17
2 : 1	2 : 1 : 7
1 : 1	1 : 2 : 10

## 6.5.2 インピーダンス測定法

今回イオン伝導性の測定に用いたインピーダンス測定法について説明する[99]。インピーダンス測定法は一般に固体・液体両方のイオン伝導度を求めるのによく用いられる手法である。測定試料に様々な周波数の交流電圧を印加して、それぞれの周波数において試料のインピーダンスを求めそれを等価回路を仮定してイオン伝導度を求めていく。図 6-15(a)に示すように一般的に固体はミクロな視点で見ると多数の結晶粒が集まった構造をしているため、インピーダンス測定時には結晶粒を表すバルクと、結晶粒どうしの間にある結晶粒界の要素が現れる。さらに測定のためには必ず電極を付ける必要があり、その電極と試料との界面の影響を含めた3つが結果に表れることになる。各部は図 6-15(b)に示すような等価回路を仮定して解析を行うことが一般的である。ただし電極界面を表す等価回路は図に示すコ

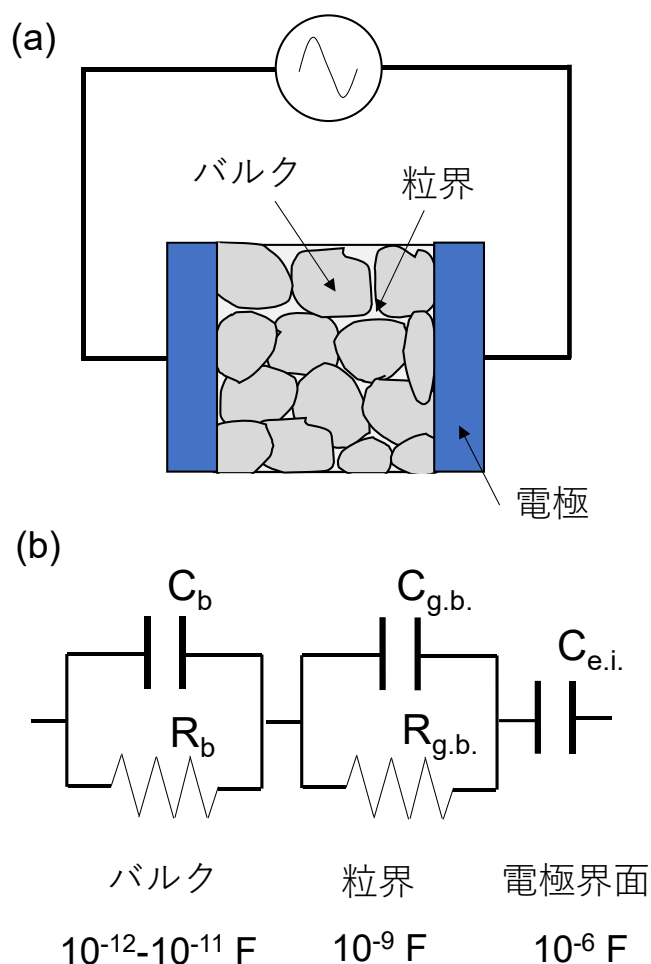


図 6-15 インピーダンス測定の説明 (a)測定試料の概略、(b)代表的な等価回路

ンデンサのみの場合以外に、他と同じ抵抗とコンデンサの並列回路で表されることもある。また電極内に拡散が起こる場合は既存の回路記号ではふるまいを表せないためワールブルクインピーダンスというものを仮定する。各等価回路の下に示す数値は、各等価回路にあるコンデンサのおおよその静電容量である。コンデンサは周波数が低いときは電流を全く通さず、周波数が高いときは電流を素通しする。この電流を通すようになる周波数が静電容量によって変化するので、この静電容量が異なる各部分は適切なデータ処理によって分離が可能となる。インピーダンス測定の結果を解析する際に用いられるプロットの一つに図 6-16 に示す複素インピーダンスプロットがある。これは横軸にインピーダンスの実部を、縦軸にインピーダンスの虚部をプロットしたものである。図に示してあるのは一般的に固体のイオン伝導体を測定した場合に現れる複素インピーダンスプロットである[100]。周波数は図中の点 A が一番高く F が一番低い。周波数の高い方から、点 A から C までの半円がバルク部分に由来しており、点 C から E までの半円が結晶粒界に由来している。これらは図のようにはっきりと区別できる場合もあるが、半円が重なって区別できない場合もある。最後の点 E から F にかけての低周波数領域でインピーダンスの主に虚部が増加しているのが電極界面によるものである。この増加は図のように垂直になるとは限らず実際は傾いていたり、段々になっていたりするがいずれの場合でも低周波数においてインピーダンスは増加する。表 6-4 にそれぞれの挙動が現れる原因を示す。バルクと結晶粒界はイオン伝導と分極の両方の原因によって起こるとされている。つまりイオン伝導性がなくともこれらの半円は表れる。一方で電極界面由来のインピーダンスの増加は可動イオンによってのみ引き起こされる。これより低周波数でのインピーダンスの挙動に着目すれば定性的にイオン伝導性の有無を知ることができる。定量的には半円の直径からイオン伝導度を求める。

また一般的に固体試料のイオン伝導度をインピーダンス法で測定する場合、液体と比べて 1 MHz 以上の高い周波数まで測定する必要がある。それはバルク成分の容量が非常に小さいためであるが、そのため高周波になると現れる測定治具等の寄生容量の影響に注意する必要がある。本研究ではインピーダンス測定のための測定治具を自作したので、その治具を用いてあらかじめ寄生容量の影響を調べた。その結果を図 6-17 に示す。2 つのグラフはともにボード線図で、上は全インピーダンスの周波数特性を、下が位相の周波数特性を示す。確度 5 % (位相変化が 5 °以内) のところでみると抵抗値が 10 Ωでも 2 MHz までは測定可能であることがわかる。念のため測定に用いたチップ抵抗の周波数特性の計算結果を付録に示すが、結果から現れた寄生容量は治具に由来するものであることがわかる。

本測定は周波数 0.01 Hz~2 MHz、電圧 0.01 V の条件で MTO 膜の垂直方向に行った。まずはイオン伝導性の有無を定性的に評価するため、電極面積と膜厚は厳密には規定していない。

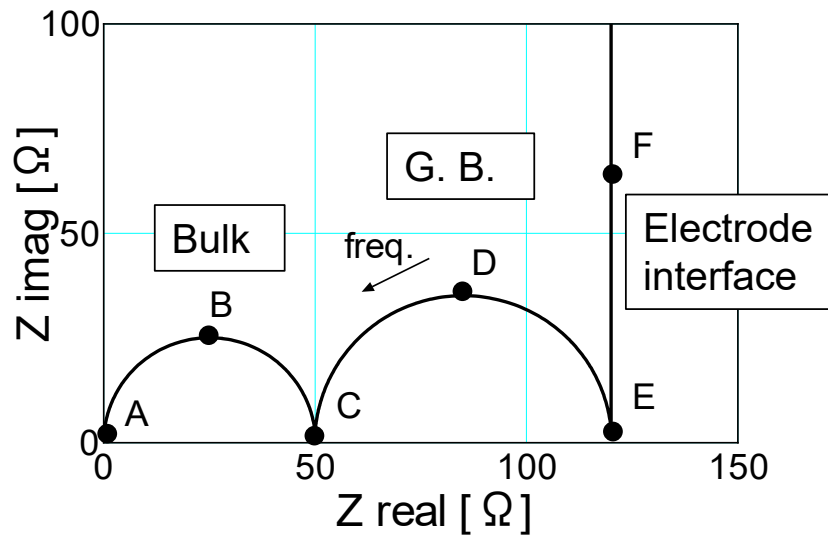


図 6-16 固体のイオン伝導体の代表的な複素インピーダンスプロット

表 6-4 複素インピーダンスプロット上に現れる各部の振る舞いと原因

Element	Bulk	Grain boundary	Electrode interface
Cause	Mobile ion Polarization	Mobile ion Polarization	Mobile ion
Behavior	Semicircle	Semicircle	Increase

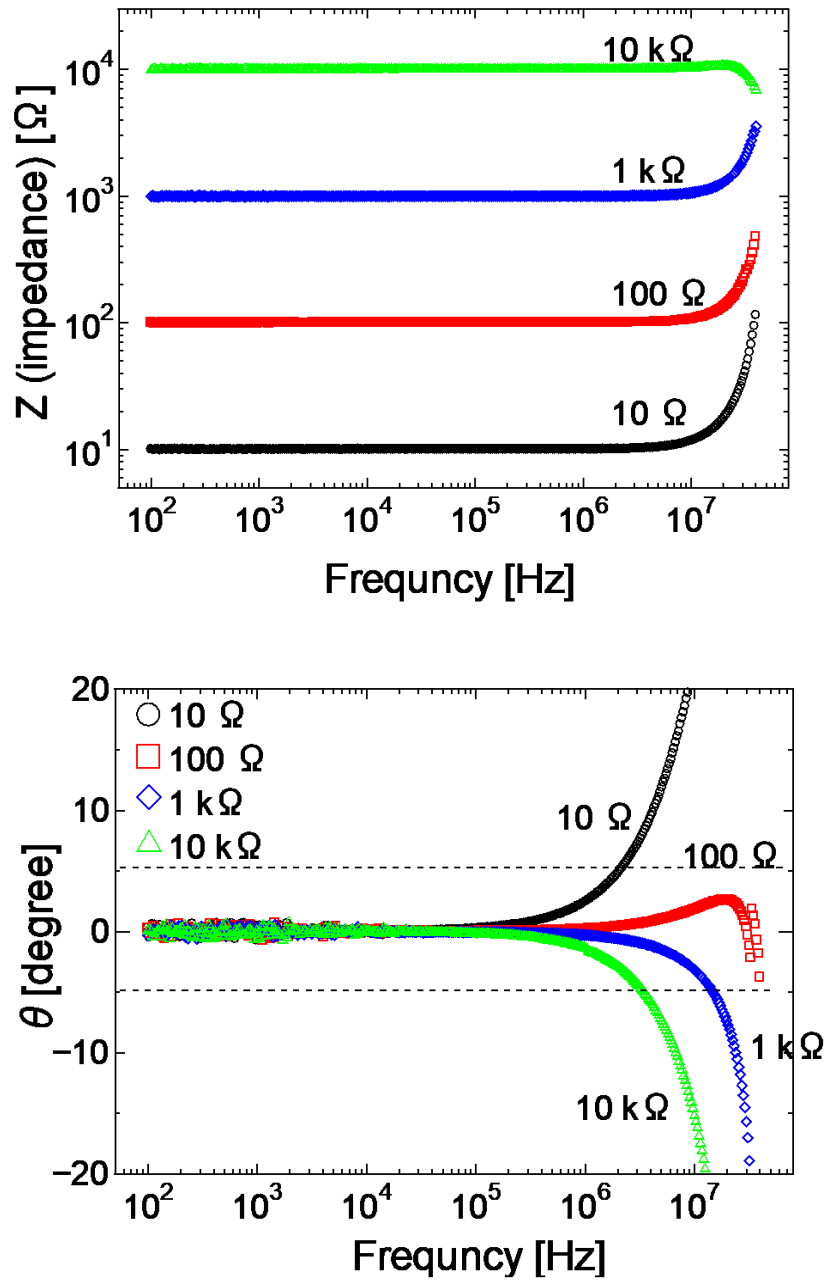


図 6-17 治具の寄生成分測定のパード線図



### 6.5.3 インピーダンス測定の結果

図 6-18 は、インピーダンス測定試料の画像と結果である複素インピーダンスプロットを示している。組成は  $\text{Mg}_5\text{Sn}_1\text{O}_{17}$  で、紫外線照射前の製膜後の状態なので透明である。MTO 膜の垂直方向に対して測定を行ったため、右上は測定のためにあえて製膜していない部分である。通常、バルクと粒界に対応する 2 つの半円が現れるが、結果からは 1 つの半円しか見られていない。これは第 4 章で示したように MTO が低温プロセスで製膜されたため非晶質であり、粒界が存在しないためである。固体のイオン伝導体の代表的なインピーダンスプロットと比べて明らかに低周波の領域におけるインピーダンスの挙動が何も見られない。これはこの試料にはイオン伝導性が無いことを示している。図 6-19 は同じ条件で作製した MTO に紫外線を照射し着色状態にした測定結果である。試料は一面しっかりと着色している。インピーダンス測定の結果からは紫外線照射前と同じく 1 つの半円しか確認されなかった。これは同様に試料が非晶質なためであり、肝心のイオン伝導性にかかわる低周波領域でのインピーダンスの増加は見られなかった。半円の大きさが着色状態では紫外線照射前の半分ほどになっているが、本測定ではまずは定性的にイオン伝導の有無を判断するため電極面積を厳密に設定しておらず、MTO 膜の膜厚が薄く表面粗さが大きいこと、紫外線照射によって膜質が劣化することなどが原因と考えられる。

図 6-20 は MTO の組成比が  $\text{Mg}_2\text{Sn}_1\text{O}_7$  の場合の紫外線照射前の試料画像と複素インピーダンスプロットである。図 6-21 は同じ組成の着色状態を示している。こちらの結果も定性的には先ほど述べたものと全く同じであり、低周波領域でのインピーダンスの増加は確認されず、1 つの半円のみが確認された。つまりこの組成の MTO 膜もフォトクロミズムの有無にかかわらずイオン伝導性は無いと考えられる。紫外線後に半円の形が乱れているのはフォトクロミズムによる MTO 層の膜質の劣化のためだと思われる。

最後の組成比である  $\text{Mg}_1\text{Sn}_2\text{O}_{10}$  の場合の製膜後と着色状態の結果を図 6-22, 6-23 に示す。製膜後の結果はこれまでと定性的に同じであり、この条件の試料もイオン伝導性は無いと考えられる。着色後の試料のインピーダンスプロットからは半円ではなく、点のような結果が見られているが、これは測定試料のインピーダンスが周波数によって変化しない、ただの抵抗で表せることを示している。インピーダンス（抵抗）の値から見てもこれは電極同士が導通しているのだと思われる。導通はフォトクロミズムにより MTO にピンホールができるためだと思われる。このような結果は他の組成比の着色状態の測定時にも見られたのであるが、 $\text{Mg}_1\text{Sn}_2\text{O}_{10}$  においては、導通を防いだ状態で測定をすることができなかった。しかしながら、フォトクロミズムの結果 MTO 層に起こる変化は若干酸化度が変わる程度だと予想しているので、それに従えばほぼ同じ組成比の紫外線照射前の試料においてイオン伝導性が見られなかったのも、それがこの着色状態で急に現れるとは考えにくい。

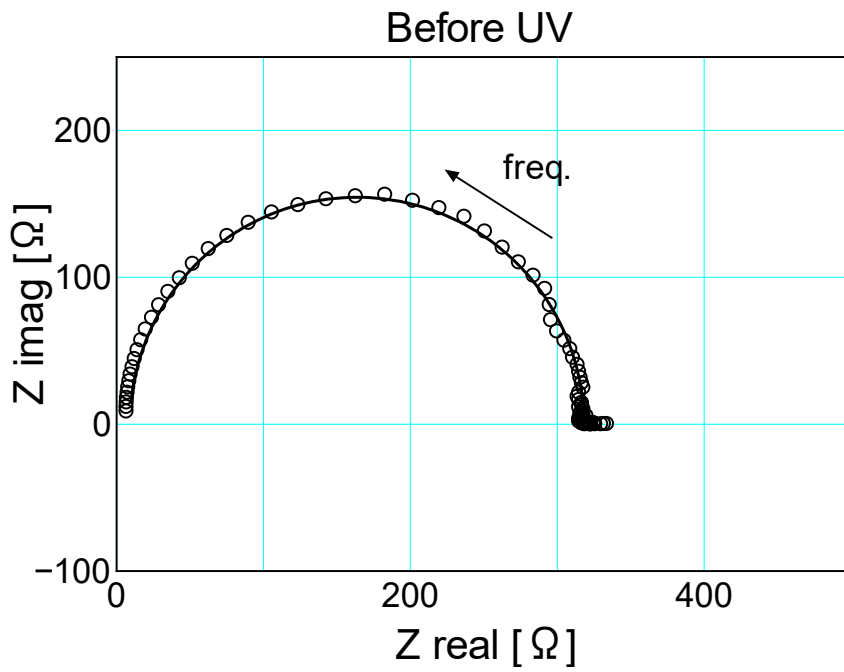
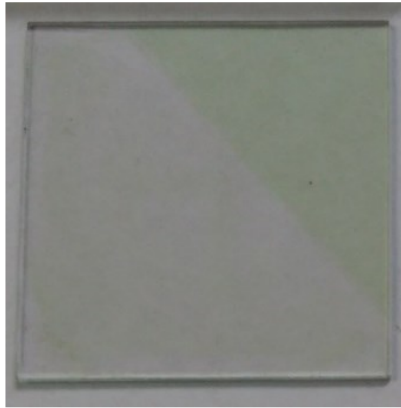


図 6-18 Mg<sub>5</sub>Sn<sub>1</sub>O<sub>17</sub> の紫外線照射前の画像とインピーダンスプロット

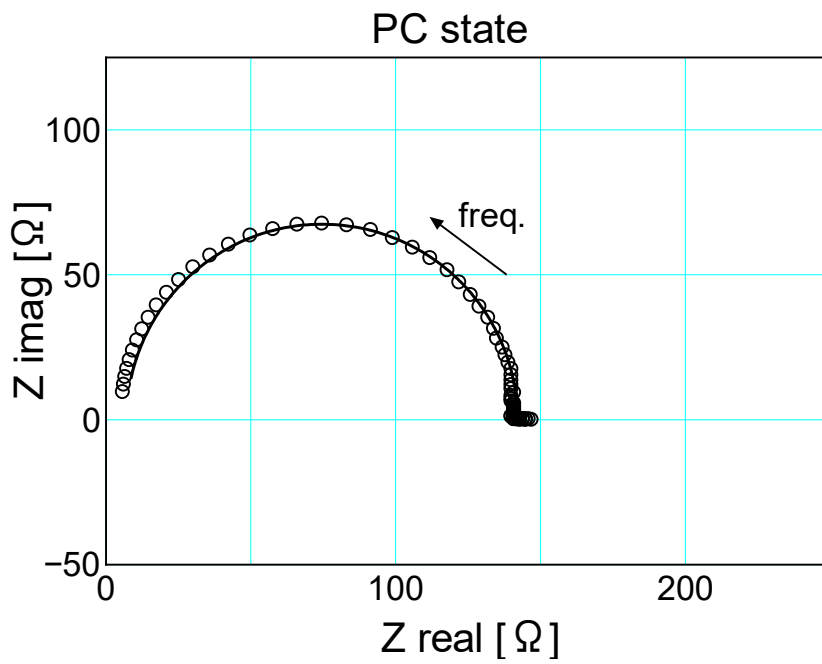
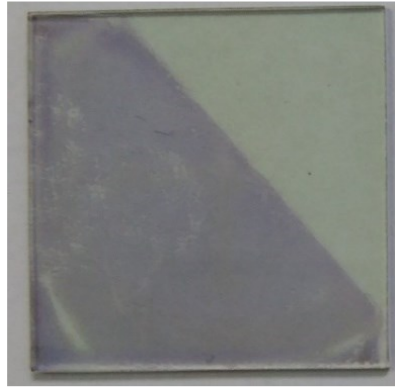


図 6-19  $\text{Mg}_5\text{Sn}_1\text{O}_{17}$  の着色状態の画像とインピーダンスプロット

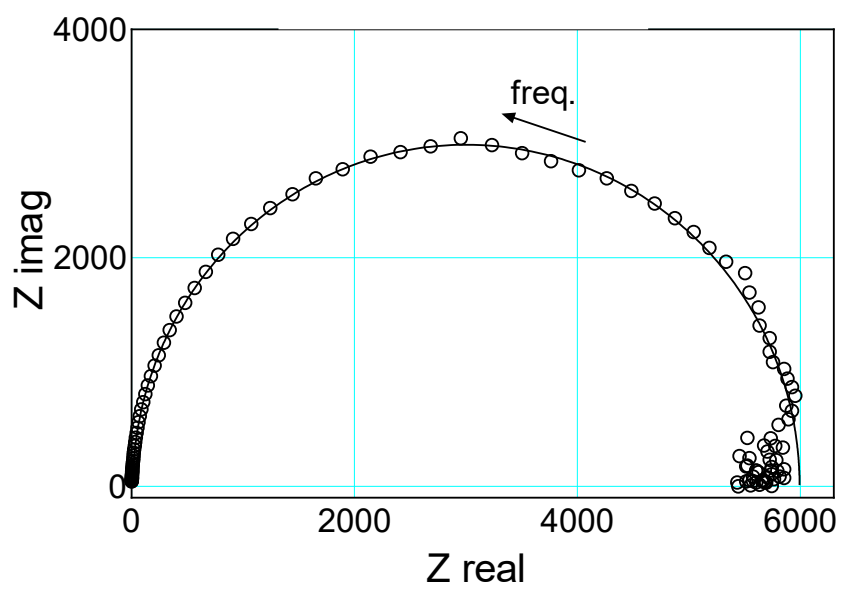


図 6-20  $\text{Mg}_2\text{Sn}_1\text{O}_7$  の紫外線照射前の画像とインピーダンスプロット

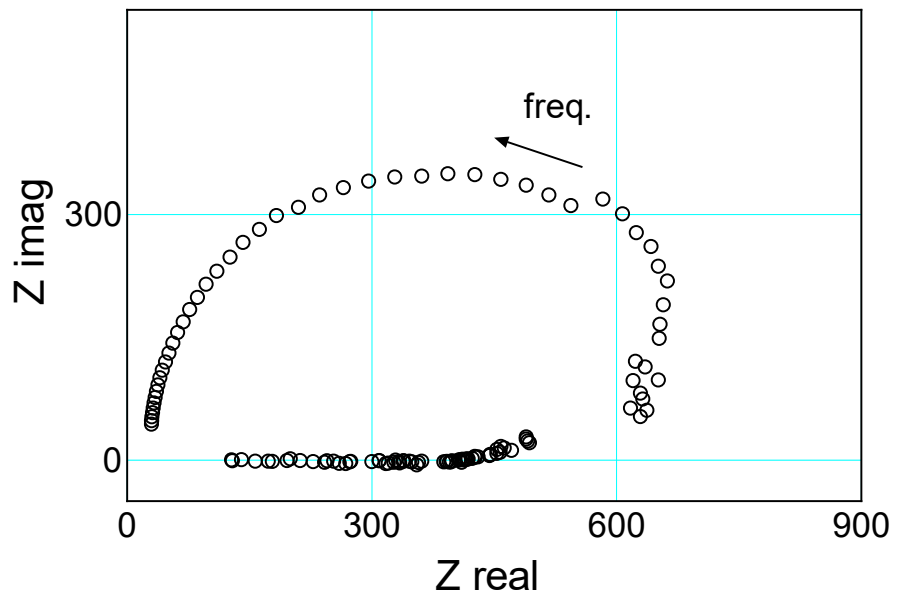
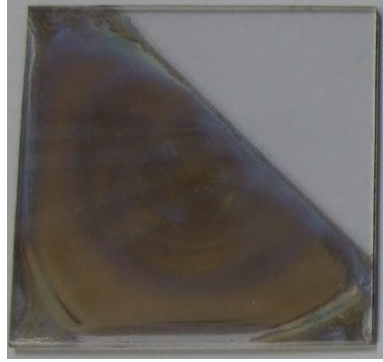


図 6-21 Mg<sub>2</sub>Sn<sub>1</sub>O<sub>7</sub>の着色状態の試料画像とインピーダンスプロット

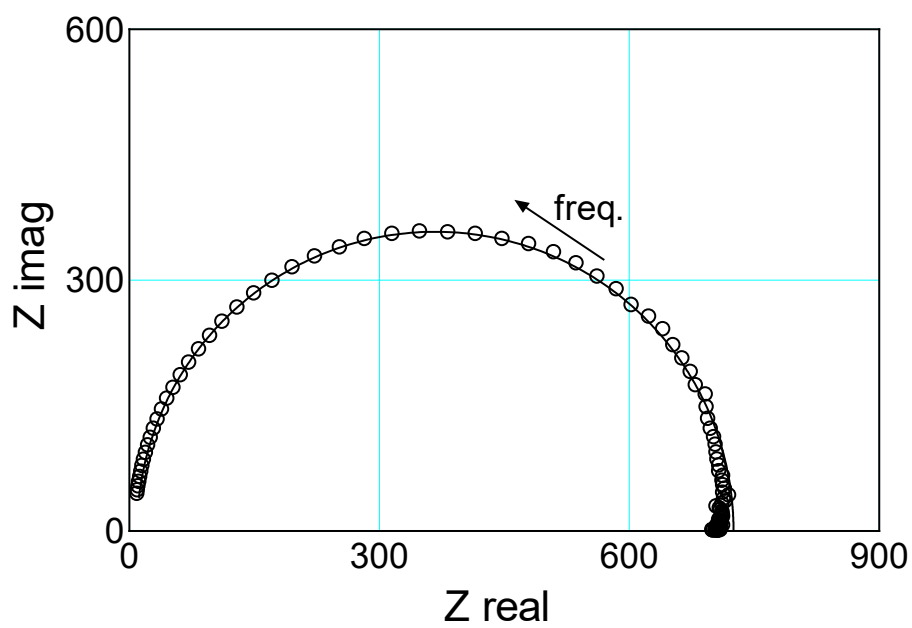


図 6-22 Mg<sub>1</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>10</sub> の紫外線照射前の画像とインピーダンスプロット

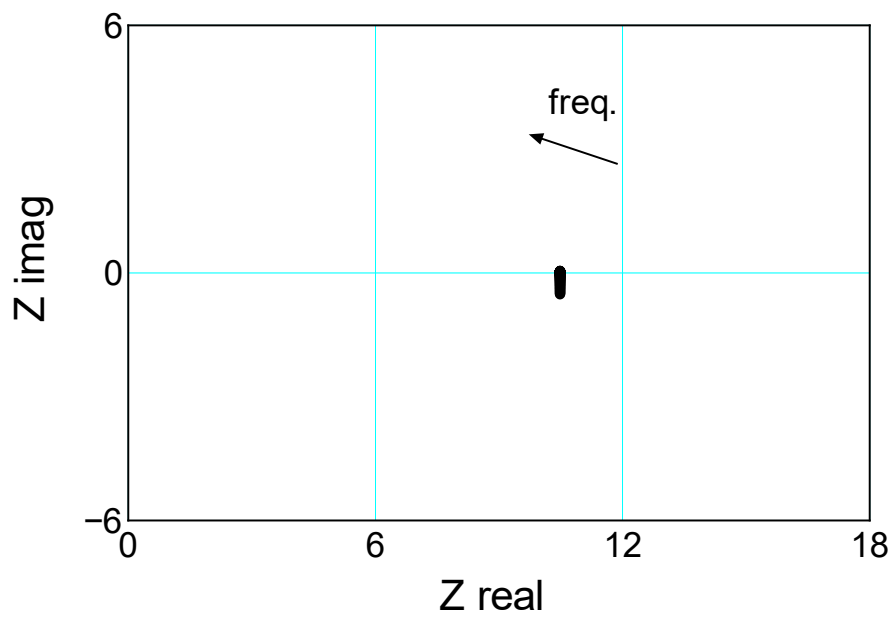


図 6-23  $\text{Mg}_2\text{Sn}_1\text{O}_7$  の着色状態の試料画像とインピーダンスプロット

## 第7章 結論

### 7.1 結論

二層金属酸化物において光照射によって色が変化するフォトクロミズム現象が報告され、さらにフォトクロミズムを示した試料に酸化ニッケルを積層することで蓄電性能を示すことが報告された。この現象は着色と蓄電の関連性という点で学術的に興味深いだけでなく、全固体で薄膜試料のため、安全で小型化が容易な二次電池になりうるという実用的な利点も有している。蓄電性能の前提条件とされるフォトクロミズム現象に関しては、これまでにいくつかの研究は行われていたが、着色状態が詳細に理解されているとは言い難く、このフォトクロミズムが起こる条件や過程といったことも分かっていなかった。それから蓄電性能の発現に必要とされる酸化ニッケルはオゾンによって着色し、そのときにニッケル水素電池等の正極材として使用されている NiOOH (オキシ水酸化ニッケル) が生成されると推測されている。蓄電性能を調べるにあたってこの現象は考慮に入れておくべきだと考えられる。また蓄電性能については全く再現されておらず具体的な性能等は全くわかっていない状況であった。

そこで本研究では、まずフォトクロミズム現象について詳しく調査したのちに、蓄電性能の検討を見据えてオゾンによる酸化ニッケルの着色時の生成物を調査し、その結果とフォトクロミズムとの関連をふまえて蓄電性能について検討を行った。

第4章ではフォトクロミズム現象の調査としてスパッタリングを併用した X 線光電子分光分析 (XPS) を行い、着色状態にある試料の深さ方向の詳細な分析を行った。その結果生成される金属は二層の界面で析出していること、加熱するとそれが再び酸化されて色が消えることが分かった。またフォトクロミズムの条件を調査するために多数の組み合わせの試料を作製して着色の有無を調べた。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、上層の伝導帯下端が下層のそれよりもエネルギー的に高い場合にこのフォトクロミズムが起こるという条件を提案した。この条件を満たす場合、上層の紫外線によって励起された電子が下層側へ移動し還元が起こると考えられる。

第5章では酸化ニッケル膜自体がオゾンガスによって着色する現象について調べた。ここでも主に XPS を用いて分析を行い、その結果着色状態は NiOOH もしくは Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のどちらかに絞られた。そして透過スペクトル等の他の結果も含めて総合的に判断して生成物は NiOOH 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、高温で加熱すると次の着色が薄れる不可逆な変化が生じた。加熱によって色が消えた状態は NiO と NiO<sub>x</sub> (酸素過剰) であると考えられる。最後に消色の際の反応速度についても実験を行った。

第6章では蓄電性能について調査を行った。まずフォトクロミズムを起こし着色状態にある同じ積層構造の試料を作製し充放電試験を行ってみたが、NiOOH も含めて蓄電性能



は確認できなかった。これには MTO 膜にピンホールのような微小な穴があいていることや MTO 層が薄すぎることも原因として考えられる。そこで本研究ではそもそも化学電池として機能するための条件が満たされているのか、そのためには各部分がどのような性質を有していなければならないかという観点から、蓄電性能を有するための仮説を立て、それに従って検討を進めていった。仮説は酸化ニッケルが正極活物質、MTO 層が固体電解質、フォトクロミズムの結果生成された金属が負極活物質として機能すれば蓄電性能が現れるのではないかというものである。この仮説ではフォトクロミズムによって負極が生成されることになり、フォトクロミズムと蓄電の関連性はよく説明されている。検証した点は、正負極間に十分なエネルギー差があり電池反応が起こるのかということと、固体電解質に相当する部分がイオン伝導性を有しているかどうかの 2 点である。結果としては、酸化ニッケルが関与した電池反応は確認できず、本研究で行った範囲では固体電解質に相当する MTO 層のイオン伝導性を確認するには至らなかった。

## 7.2 今後の展望

いかにして蓄電性能を再現するかというのが最大の課題である。蓄電特性に関して本研究では酸化ニッケルが正極活物質、MTO層が固体電解質、フォトクロミズムの結果生成された金属が負極活物質という仮説を立て、それに従って各層を選択し、製膜条件を調節して電池反応を引き出すという「開発」的なアプローチをとった。しかしながら、著者の電池の理解がなかなか深まらず、粗い部分の多い研究だったと思う。特に酸化ニッケルはリチウムイオン電池の正極材としても用いられている材料であり、二次電池として機能するというのであるから、酸化ニッケルと可逆的な反応を起こすイオン、可逆的な反応機構、酸化ニッケル単独での電気化学的調査といったことが行われてしかるべきだと思う。MTO層については他の酸化物に関する既往の研究で製膜時の加熱温度等の条件を調整することでイオン伝導性が現れるという報告もあるのでもう少し条件を振って実験を行うことが上げられる。

しかしながら、本来は電池として機能するという構造を正確に再現することが研究の進め方としては自然だと思う。それができなかった理由は、紫外線の照射によってMTO層に穴があくことと、MTO層を厚くするとフォトクロミズムが起これないためである。前者に関しては何度試行錯誤を繰り返しても克服できなかったのもこれといった案は思いつかない。一方後者に関しては、これは厚くすると見た目にも膜が汚く不透明になってくるのであるが、そこまで試行錯誤をできていないので製膜条件をもう少し検討すれば改善できるかもしれない。フォトクロミズムについてはより多くのことが明らかとなったから、製膜方法を膜厚の調節が容易なスパッタリング等に変えてしまうのもMTO膜を厚くした時の質の向上には有効かもしれない。

また本研究ではあくまでフォトクロミズムを起こす代表的な二層金属酸化物としてMTO/ITOの組み合わせは固定して調査を進めたため、負極をスズと仮定したが、スズの標準電極電位は低くなく、4価のイオンとなる場合もあるので、電圧は低くなり、固体中を移動するのは難しいと思われる。その点下層を酸化亜鉛にしてフォトクロミズムの結果析出する亜鉛を負極とする方が実現性も性能も高くなると思われる。

## 謝辞

本研究は広島大学工学研究科熱工学研究室で行われ多くの方々にお世話になりました。研究を通してお世話になった方々にここでお礼申し上げます。

まず熱工学研究室のスタッフである松村先生、井上先生には日ごろの研究指導やゼミでの議論を通して研究の進め方、結果のまとめ方、発表や議論の仕方など研究を進めるにあたって必要になるたくさんの事柄を教えてくださいました。特に指導教員である井上先生は忍耐強く僕が研究を進めるのを見ていてくださり、突飛な提案をしてもじっくりと話し合っていていただき、そのうえで必要な時には丁寧に助けて下さりました。また研究費の使い方や就活でも大変ご心配とご苦勞をおかけしました。

また私はこの研究室に学部生のころから在籍しており、この研究テーマも修士のころから継続しているものなので、その間に先輩・後輩・留学生とたくさんの研究室のメンバーと出会いました。元来の気難しい性格に加えて、研究が思うように進んでいなかったこともあり気を使わせてしまったこともあるかと思います。いろいろと迷惑をかけたと思いますが、暖かく接していただきありがとうございました。続いて試料の分析の際には大変お世話になりました、広島大学ナノデバイスの佐藤先生、岡田先生、西山先生、広島大学エネルギー変換材料工学研究室出身の新里様にもこの場を借りてお礼申し上げます。

それから本研究を行うにあたり日本学術振興会の特別研究員として採択され、JSPS 科研費 JP16H04279 の支援をいただきました。この場を借りてお礼申し上げます

最後に自分は研究開発の職には就かないことになりましたが、研究室で学んだ知識や経験、方法論は分野が変わっても活かすことができると思います。博士号も含めてそれらを活かして社会でしっかりと仕事をしていきたいと思っています。お世話になった方々には重ねてお礼申し上げます。

# 付録

## 1. MTO/ITO のバンドアライメント

二層の半導体の価電子帯上端 (Valence Band Maximum, VBM) の上下関係と伝導帯下端 (Conduction Band Minimum, CBM) の上下関係を XPS 分析から求めることができる [101, 102]。必要な情報は、それぞれの試料単体での基準となる内殻電子の束縛エネルギーと VBM のエネルギー差、バンドギャップ、および二層を同時に測定して得られる、それぞれの基準となる内殻電子間のエネルギーの差である。今説明のため二つの試料をそれぞれ A, B とし試料 A の基準となる内殻電子のエネルギーを  $E_{CL}^A$ 、VBM のエネルギーを  $E_{VBM}^A$  とすれ

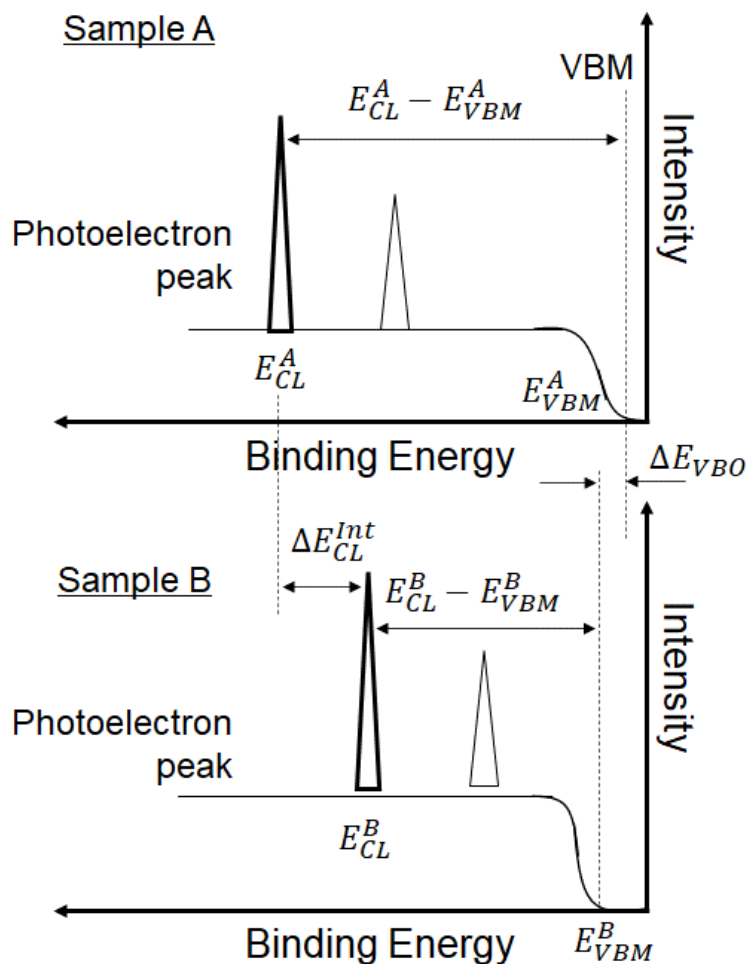


図 1 二層のバンドアライメントを XPS 分析から求める説明

ば、求めたい VBM の差  $\Delta E_{VBO}$  は次のように表される。

$$\Delta E_{VBO} = \Delta E_{CL}^{Int} + (E_{CL}^A - E_{VBM}^A) - (E_{CL}^B - E_{VBM}^B)$$

式中の  $\Delta E_{CL}^{Int}$  はそれぞれの試料の内殻電子のエネルギー差を意味しており、次のように表される。

$$\Delta E_{CL}^{Int} = E_{CL}^{A, Int} - E_{CL}^{B, Int}$$

本測定では MTO と ITO をそれぞれ単独で測定し、さらにスパッタリングを併用することで一度の測定で 2 層を同時に測定しているため、VBM の差を求めるのに必要な情報がすべて得られている。それぞれの VBM の決め方は図 2, 3 を参照していただきたい。その結果  $\Delta E_{VBO} = 0.22 \text{ V}$  となり MTO 層の方が ITO のそれより低い位置にあるという結果となった。次に示すバンドギャップの測定結果も含めた MTO と ITO のバンド関係を図 4 に示す。

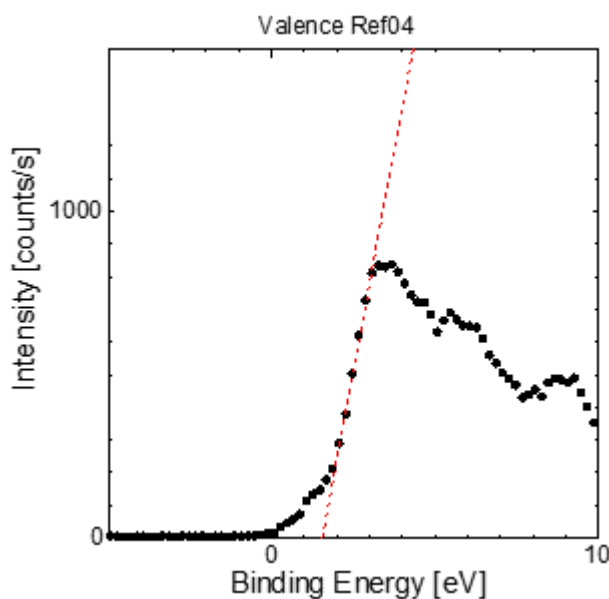


図 2 MTO の価電子帯付近の XPS スペクトルと VBM の決定

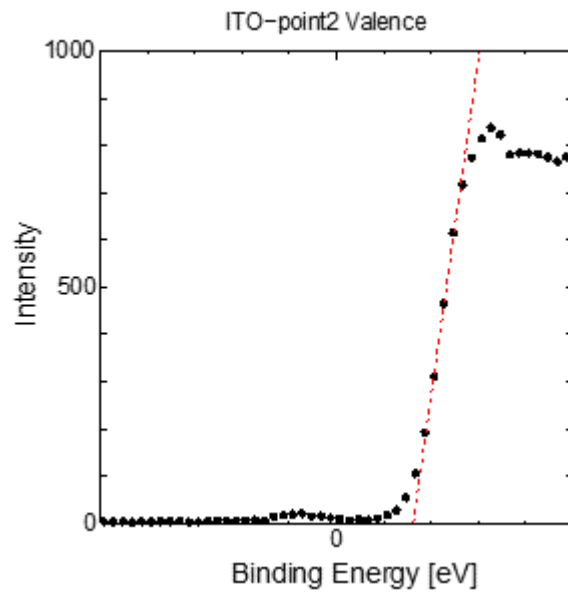


図 3 ITO の価電子帯付近の XPS スペクトルと VBM の決定

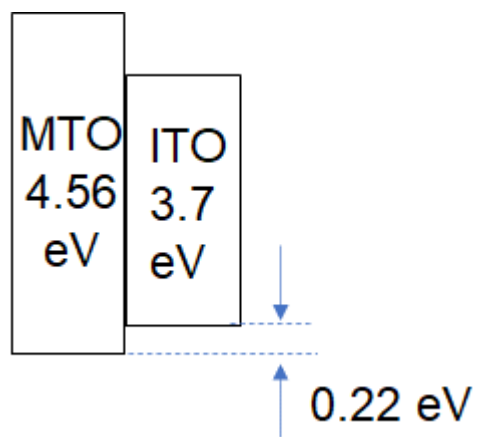


図 4 MTO と ITO のバンドアライメント

続いてバンドギャップの測定方法について説明する。吸収係数や屈折率が膜厚によらないとすれば、膜厚の異なる2つの試料の透過率測定より反射損失が相殺でき、吸収係数は

$$\alpha = \frac{1}{d_1 - d_2} \ln \frac{T_{d2}}{T_{d1}}$$

で与えられる。ここで、 $T_{d2}$ ,  $T_{d1}$  は膜厚  $d_2$ ,  $d_1$  の試料の透過率である。

一般の半導体の吸収端近傍のエネルギーに対する関係は直接遷移と間接遷移に応じて以下のように表される。

$$\alpha(h\omega) = A(h\omega - E)^{1/2}/h\omega \quad \text{直接遷移}$$

$$\alpha(h\omega) = A(h\omega - E)^2 \quad \text{間接遷移}$$

E:光学バンドギャップ、A:定数

一方でMTOはアモルファスであり、アモルファス半導体は特に吸収帯付近で結晶とは違ったエネルギー依存を示す。しかしアモルファス半導体の吸収端近傍の吸収のエネルギー依存は多くの物質で次の式であらわされる。

$$\alpha(h\omega) = A(h\omega - E)^2/h\omega$$

これよりこの式から、 $\sqrt{\alpha h\omega}$ を $h\omega$ に対してプロットすれば直線となり、その直線と $h\omega$ 軸との交点がEとなる。このプロットはTaucプロットと呼ばれている[103]。実際にMTOとITOの吸光度を測定しTaucプロットに直したものを図5,6に示す。MTOの組成比はMg:Sn=2:1であり、MTOのみ6点測定した。その結果MTOのバンドギャップは $4.56 \pm 0.05$  eVであった。ITOのバンドギャップはおよそ3.70 eVであった。

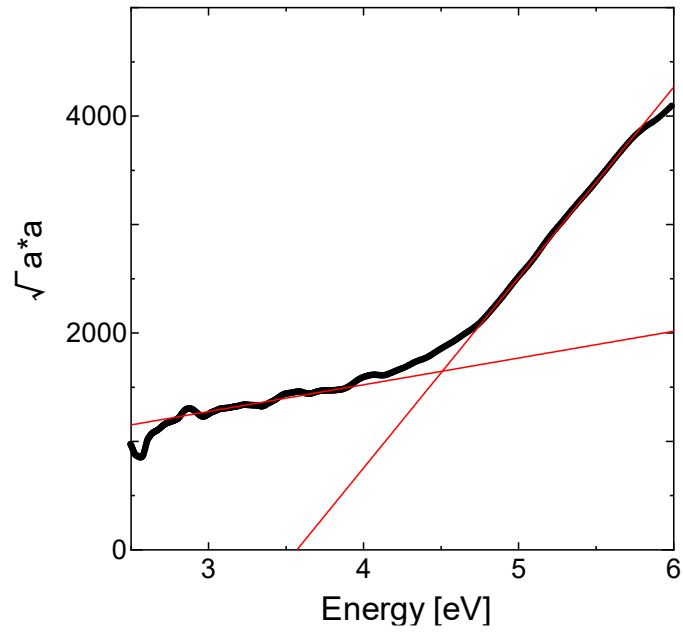


図 5 MTO のバンドギャップを求めるための Tauc プロット

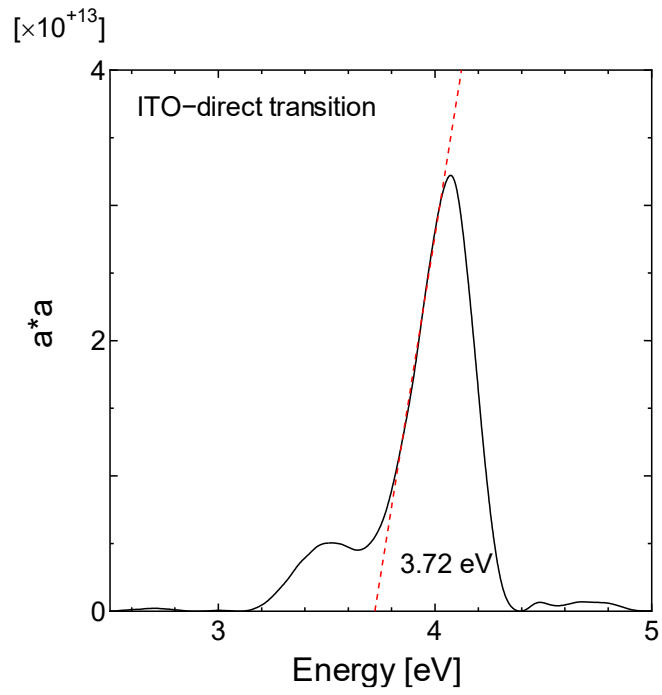


図 6 ITO のバンドギャップを求めるための Tauc プロット



## 2. X線回折測定 (XRD)

ここではX線回折測定 (X-ray Diffraction, XRD) の原理を簡単に説明する。

XRD では試料にX線を照射する。試料に入射したX線の一部は結晶面で散乱される。この時ある結晶面とその下の結晶面で散乱されたX線の行路差は、入射角の補角を $\theta$ 、格子面間隔を $d$ とすると $2d\sin\theta$ となる。これが波長の整数倍の時に回折がおこる。その概念図を図7に示す。

式にすると、 $n\lambda=2d\sin\theta$  (ブラッグの法則)

[ $n$ : 正の整数  $\lambda$ : 波長]

またX線は波長が短く高いエネルギーを持っているため試料の内部まで透過してゆく。そのため測定に必要な膜厚は数nm~、検出深さは数nm~数十 $\mu\text{m}$ となっている。

本研究では作製した試料の結晶に関する情報を得るためと、既往の研究で報告されている金属酸化物を構成している金属元素の金属結晶のピークの確認のための追試として用いた。

この時入射角を小さい角度で固定し、X線の検出深さを抑えて相対的に表面からの回折強度を多く取るような測定方法が薄膜法である。

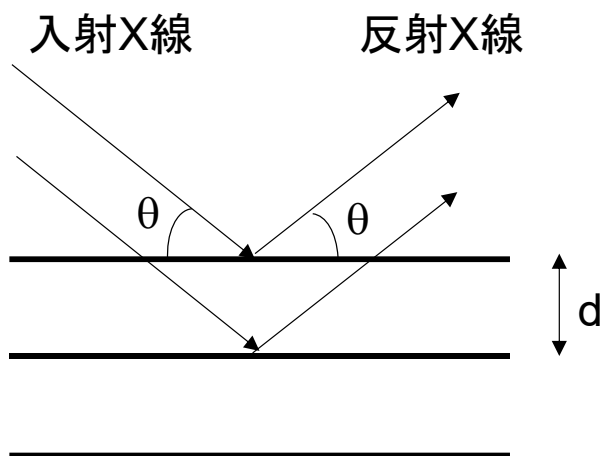


図7 X線の格子面での回折

### 3. インピーダンス測定治具の評価に用いたチップ抵抗の寄生容量評価

インピーダンス測定治具の寄生容量評価のためにチップ抵抗を使用したが、高周波になるとチップ抵抗に含まれる寄生容量の影響も現れてくる。そのため念のためにその影響を計算した。抵抗は高周波になると抵抗とインダクタンス成分が直列に、それらとキャパシタが並列に接続された回路が等価回路として一般に設定される。それに従いメーカーが公表している値を用いて実際に用いた各抵抗値のチップ抵抗の計算を行った結果を図8に示す。明らかにチップ抵抗の寄生成分の影響が現れるのは、治具よりもっと高い周波数からである。

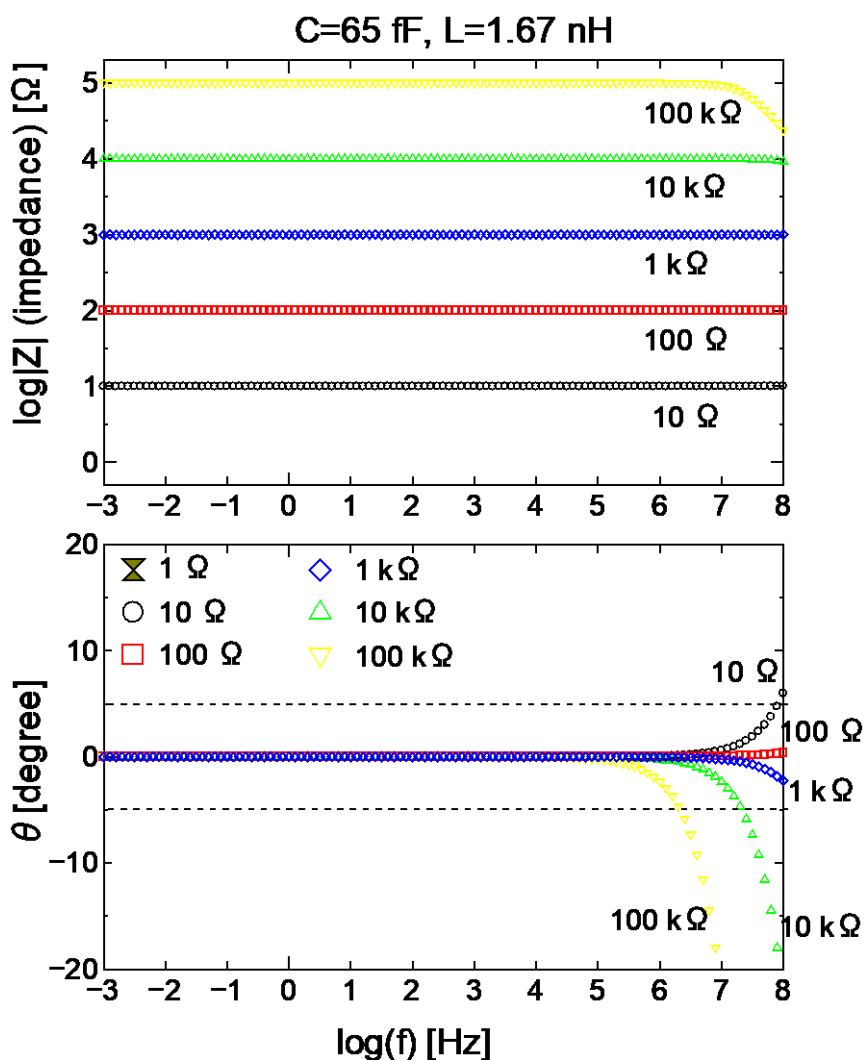


図8 治具の寄生容量に用いたチップ抵抗の周波数特性の計算結果

#### 4. 研究業績

学位審査請求論文も含めた論文と学会発表のリストを示す。

・論文リスト

<第一著者>

H. Takaki, S. Inoue, Y. Matsumura, Coloration–decoloration properties and mechanisms of nickel oxide films, *Chem. Phys. Lett.*, 774, 138624 (2021)

H. Takaki, K. Shinzato, S. Inoue, H. Miyaoka, T. Ichikawa, Y. Matsumura, Understanding the mechanism of photochromism in double-layer metal oxide using X-ray photoelectron spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.*, 739, 136973 (2020)

H. Takaki, S. Inoue, Y. Matsumura, Requirements for photochromism in double-layer metal oxide films, *Chem. Phys. Lett.*, 732, 136620 (2019)

H. Takaki, S. Inoue, Y. Matsumura, Photochromic behavior at the interface of two transparent thin films and the possibility for its use in a high-performance battery, *Chem. Phys. Lett.*, 712, 25-29 (2018)

H. Takaki, S. Inoue, Y. Matsumura, Defects control in the synthesis of low-dimensional zinc oxide, *Chem. Phys. Lett.*, 684, 113-116 (2017)

<第二著者>

Y. Suzuki, H. Takaki, S. Inoue, Y. Matsumura, Change in ionization potential of magnesium tin oxide films before and after photochromism, *AIP Advances*, 11, 085108 (2021)

・学会発表

「学会名、発表タイトル、口頭 or ポスター等の形式、発表年、開催場所」の順番で記載  
<国際学会>

The 2nd Asian Conference on Thermal Sciences, Performance of magnesium and tin oxide as a solid electrolyte, 口頭, 2021, Online

The 5th International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2021), Ionic conductivity of photochromic magnesium and tin oxide, 口頭, 2021, Online

The 9th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Colored state of nickel oxide by ozone exposure and the effect of heating, 口頭, 2020, Online

Advanced Nano and Energy Materials (ANEM2019), Analysis of reduction in depth direction and reversibility of photochromic double layer metal oxide, 口頭, 2019, Perth, Australia

The 3rd International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2019), Reversibility of Photochromism in Two-layer Metal Oxide by UV-irradiation and Heating process, 口頭, 2019, Hiroshima, Japan

The 8th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Mechanism of photochromism phenomenon at the interfaces of metal oxide, 口頭, 2018, Yamaguchi, Japan

The 2nd International Symposium on Fuels and Energy (ISFE2018), Investigation of photochromism phenomenon at the interface of metal oxide and transparent conductive film, 口頭, 2018, Hiroshima, Japan

The ninth JSME-KSME Thermal and Fluids Engineering Conference, Photoluminescence property of low-dimensional zinc oxide, 口頭, 2017, Okinawa, Japan

<国内学会>

第 58 回日本伝熱シンポジウム、マグネシウムと錫の酸化物のイオン伝導性の調査、口頭、2021、オンライン

第 11 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム、オゾンによる酸化ニッケル膜着色のメカニズムと結晶の収縮、口頭、2020、オンライン

熱工学コンファレンス 2020、オゾンによる酸化ニッケル膜の着色における着色状態の分析、口頭、2020、オンライン

第 56 回日本伝熱シンポジウム、金属酸化物界面でのフォトクロミズム発現とその分析、ポスター、2019、徳島

熱工学コンファレンス 2018、金属酸化物界面で起こるフォトクロミズム現象の分析、口頭、2018、富山

第 55 回日本伝熱シンポジウム、フォトクロミック金属酸化物薄膜の合成と構造評価、口頭、2018、札幌

第 54 回日本伝熱シンポジウム、低次元 ZnO ナノ構造体の合成と特性評価、ポスター、2017、大宮

日本機械学会中国四国学生会 第 47 回学生員卒業研究発表講演会、化学気相蒸着法による ZnO ナノロッドの合成と光学特性、口頭、2017、広島

## 参考文献

### 第 1 章

1. T. Watanabe and Y. Katayama, Introduction to Electrochemistry: Understanding the battery (2011), 渡辺正、片山靖共著、電池がわかる電気化学入門、オーム社、2011
2. W. Sun, F. Wang, S. Hou, C. Yang, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Han, R. Hu, M. Zhu, C. Wang, Zn/MnO<sub>2</sub> Battery Chemistry with H<sup>+</sup> and Zn<sup>2+</sup> Coinsertion, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 9775-9778 (2017)
3. C. P. Grey, M. J. Tarascon, Sustainability and in situ monitoring in battery development, *Nat. Mater.*, 16, 45 (2017)
4. K. Takada, R. Kanno, K. Suzuki, Introduction to All-Solid-State-Battery (2019), 高田和典、菅野了次、鈴木耕太、全固体電池入門、日刊工業新聞社、2019
5. M. Irie, K. Sakemura, M. Okinaka, K. Uchida, Photochromism of Dithienylethenes with Electron-Donating Substituents, *J. Org. Chem.*, 60 (25), 8305-8309, (1995)
6. M. Irie, K. Uchida, T. Eriguchi, H. Tsuzuki, Photochromism of Single Crystalline Diarylethenes, *Chem. Lett.*, 24, 899 (1995)
7. H. Sixl, R. Warta, Reaction mechanism of photochromic 2-(2',4'-dinitrobenzyl)pyridine (DNBP) single crystals, *Chem. Phys.*, 94, 147 (1985)
8. S. Takami, L. Kuroki, M. Irie, Photochromism of Mixed Crystals Containing Bisthieryl-, Bisthiazolyl-, and Bisoxazolylolethene Derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 7319 (2007)
9. M. Irie, Diarylethenes for Memories and Switches, *Chem. Rev.*, 100, 1685 (2000)
10. W. H. Armistead and S. D. Stookey, Photochromic Silicate Glasses Sensitized by Silver Halides, *Science*, 144 (361), 150 (1964)
11. P. Choopool, L. Sikong, K. Kooptarnond, Oxalic acid assisted synthesis of the photochromic tungsten trioxide nanostructure, *Journal of Ceramic Processing Research*, 17 (12), 1230-1235 (2016)
12. A. I. Gavriluk. Aging of the nanosized photochromic WO<sub>3</sub> films and the role of adsorbed water in the photochromism, *Applied Surface Science*, 364, 498-504 (2016)

13. Z.H. Chen, Y.A. Yang, J.B. Qiu, J.N. Yao, Fabrication of Photochromic WO<sub>3</sub>/4,4'-BAMBP Superlattice Films, *Langmuir*, 16, 722 (2000)
14. M. Akiyama, H. Yamada, K. Sasaki, Multi color density photochromism in reduced tridymite BaMgSiO<sub>4</sub> by wavelength of irradiation light, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119 (2), 105-109 (2011)
15. M. Akiyama, H. Yamada, K. Sasaki, Photochromism enhancement in reduced tridymite BaMgSiO<sub>4</sub> by Fe-doping, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 119 (5), 338-341 (2011)
16. S. Kanda, T. Akita, M. Fujishima, H. Tada, Facile synthesis and catalytic activity of MoS<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> by a photodeposition-based technique and its oxidized derivative MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> with a unique photochromism, *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, 607-610 (2011)
17. J.N. Yao, K. Hashimoto, A. Fujishima, Photochromism induced in an electrolytically pretreated MoO<sub>3</sub> thin film by visible light, *Nature*, 355, 624 (1992)
18. Y. Shirota, H. Utsumi, T. Ujike, S. Yoshikawa, K. Morisuke, D. Nagahama, H. Nakao, Photochromic amorphous molecular materials and their applications, *Optical Materials*, 21, 249-254 (2002)
19. F. Feng, W. Yang, S. Gao, L. Zhu, Q. Li, Photoinduced reversible lattice expansion in W-doped TiO<sub>2</sub> through the change of its electronic structure, *Appl. Phys. Lett.* 112, 061904 (2018)
20. R. Gao, D. Cao, Y. Guan, D. Yang, Flexible Self-Supporting Nanofibers Thin Films Showing Reversible Photochromic Fluorescence, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 9904 (2015)
21. S. Li, D. Yang, Tuning Light-Driven Motion and Bending in Macroscale-Flexible Molecular Crystals Based on a Cocrystal Approach *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10, 22703 (2018)
22. Y. Ohko, T. Tatsuma, T. Fujii, K. Naoi, C. Niwa, Y. Kubota, A. Fujishima, Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles, *Nat. Mater.*, 2, 29 (2003)
23. K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, TiO<sub>2</sub> Films Loaded with Silver Nanoparticles: Control of Multicolor Photochromic Behavior, *J. Am. Chem. Soc.*, 126 (11), 3664 (2004)

24. J. Okumu, C. Dahmen, A. N. Sprafke, M. Luysberg, G. von Plessen, M. Wuttig, Photochromic silver nanoparticles fabricated by sputter deposition, *J. Appl. Phys.* 97, 094305 (2005)
25. H. Zhang, G. Wang, D. Chen, L. Xiaojun, J. Li, Tuning Photoelectrochemical Performances of Ag–TiO<sub>2</sub> Nanocomposites via Reduction/Oxidation of Ag, *Chem. Mater.*, 20 (20), 6543–6549 (2008)
26. K. Naoi, Y. Ohko, T. Tatsuma, Switchable rewritability of Ag–TiO<sub>2</sub> nanocomposite films with multicolor photochromism, *Chem. Commun.*, 10, 1288 (2005)
27. Q. Qiao, X.T. Zhang, Z.F. Lu, L.L. Wang, Y.C. Liu, X.F. Zhu, J.X. Li, Formation of holographic fringes on photochromic Ag/TiO<sub>2</sub> nanocomposite films, *Appl. Phys. Lett.*, 94 (2009), Article 074104
28. S. Wang, W. Fan, Z. Liu, A. Yu, X. Jiang, Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties, *J. Mater. Chem. C*, 6, 191 (2018)
29. A. Nakazawa, T. Shinoda, Electron moving type coloring display. *ITE technical report*, 31, 13-16 (2007)
30. A. G. Tamirat, W. N. Su, A. A. Dubale, H. M. Chena, B. J. Hwang, Photoelectrochemical water splitting at low applied potential using a NiOOH coated codoped (Sn, Zr) · -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photoanode, *J. Mater. Chem. A*, 3, 5949 (2015)
31. M. Gao, W. Sheng, Z. Zhuang, Q. Fang, S. Gu, J. Jiang, Y. Yan, Efficient Water Oxidation Using Nanostructured · Nickel-Hydroxide as an Electrocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 7077–7084 (2014)
32. J. R. Manders, S. W. Tsang, M. J. Hartel, T. H. Lai, S. Chen, C. M. Amb, J. R. Reynolds, F. So, Solution-Processed Nickel Oxide Hole Transport Layers in High Efficiency Polymer Photovoltaic Cells, *Adv. Funct. Mater.*, 23, 2993–3001 (2013)
33. G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He, Y. Wu, Valence Band-Edge Engineering of Nickel Oxide Nanoparticles via Cobalt Doping for Application in p Type Dye-Sensitized Solar Cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4, 5922–5929 (2012)
34. P. Gupta, T. Dutta, S. Mal, J. Narayan, Controlled p-type to n-type conductivity transformation in NiO thin films by ultraviolet-laser irradiation, *J. Appl. Phys.*, 111, 013706 (2012)

35. F. Odobel, L. L. Pleux, Y. Pellegrin, E. Blart, New Photovoltaic Devices Based on the Sensitization of p-type Semiconductors: Challenges and Opportunities, *Acc. Chem. Res.*, 43, 1063 (2010)
36. S. Seo, I. J. Park, M. Kim, S. Lee, C. Bae, H. S. Jung, N. G. Park, J. Y. Kim, H. Shin, An ultra-thin, un-doped NiO hole transporting layer of highly efficient (16.4%) organic–inorganic hybrid perovskite solar cells, *Nanoscale*, 8, 11403 (2016)
37. M. Zhong, T. Hisatomi, Y. Kuang, J. Zhao, M. Liu, A. Iwase, Q. Jia, H. Nishiyama, T. Minegishi, M. Nakabayashi, N. Shibata, R. Niishiro, C. Katayama, H. Shibano, M. Katayama, A. Kudo, T. Yamada, K. Domen, Surface Modification of CoOx Loaded BiVO<sub>4</sub> Photoanodes with Ultrathin p Type NiO Layers for Improved Solar Water Oxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 5053–5060 (2015)
38. E. Thimsen, A. B. F. Martinson, J. W. Elam, M. J. Pellin, Energy Levels, Electronic Properties, and Rectification in Ultrathin p NiO Films Synthesized by Atomic Layer Deposition, *J. Phys. Chem. C*, 116, 16830–16840 (2012)
39. K.K. Purushothaman, G. Muralidharan, The effect of annealing temperature on the electrochromic properties of nanostructured NiO films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 1195 (2009)
40. S. Pereira, A. Gonçalves, N. Correia, J. Pinto, L. Pereira, R. Martins, E. Fortunato, Electrochromic behavior of NiO thinfilms deposited by e-beam evaporation at room temperature, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 120, 109-115 (2014)
41. J. M. Caruge, J. E. Halpert, V. Bulovic, M. G. Bawendi, NiO as an Inorganic Hole-Transporting Layer in Quantum-Dot Light-Emitting Devices, *Nano Lett.*, 6, 12 (2006)
42. T. T. Nguyen, M. Patel, S. Kim, R. A. Mir, J. Yi, V. A. Dao, J. Kim, Transparent photovoltaic cells and self-powered photodetectors by TiO<sub>2</sub>/ NiO heterojunction, *J. Power Sources*, 481, 228865 (2021)
43. X. Yang, J. Guo, Y. Zhang, W. Liu, Y. Sun, Hole-selective NiO:Cu contact for NiO/Si heterojunction solar cells, *J. Alloys Compd.*, 747, 563-570 (2018)
44. K. Khun, Z.H. Ibupoto, M. Willander, Development of fast and sensitive ultraviolet photodetector using p-type NiO/n-type TiO<sub>2</sub> heterostructures, *Phys. Status Solidi. A*, 210, 2720-2724 (2013)



45. M. Patel, D. Ban, A. Ray, J. Kim, Transparent all-oxide photovoltaics and broadband high-speed energy- efficient optoelectronics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 194, 148-158 (2019)
46. C. Shifu, Z. Sujuan, L. Wei, Z. Wei, Preparation and activity evaluation of p-n junction photocatalyst NiO/TiO<sub>2</sub>, *J. Hazard. Mater.*, 155, 320-326 (2008)
47. A. Azens, L. Kullman, C. G. Granqvist, Ozone coloration of Ni and Cr oxide films, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 76, 147 (2003)
48. R. Noonuruk, W. Techitdheera, W. Pecharapa, Characterization and ozone-induced coloration of Zn<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>O thin films prepared by sol-gel method, *Thin Solid Films*, 520, 2769 (2012)

## 第 2 章

49. N. Terakado, K. Tanaka, A. Nakazawa, Ultraviolet-induced erasable photochromism in bilayer metal oxide films, *Solid State Commun.*, 151, 1285 (2011)
50. L. Liu, S. Yellinek, I. Valdinger, A. Donval, D. Mandler, Important Implications of the Electrochemical Reduction of ITO, *Electrochimica Acta* 176, 1374-1381 (2015)
51. H. Takaki, S. Inoue, Y. Matsumura, Photochromic behavior at the interface of two transparent thin films and the possibility for its use in a high-performance battery, *Chem. Phys. Lett.*, 712, 25-29 (2018)
52. A. Ootomo, S. Inoue, K. Tanaka, K. Tomita, K. Uchino, H. Tanaka, H. Kajiyama, Synthesis of Photochromic ZnSiO Nanocrystals by VHF Plasma CVD Apparatus, *JCREN*, 194-197 (1202)
53. S. Inoue, T. Kawamoto, Y. Matsumura, K. Tomita, K. Uchino, K. Takata, H. Kajiyama, Synthesis of photochromic nanoparticles and determination of the mechanism of photochromism, *AIP Adv.*, 6, 055214 (2016)
54. E. Avendano, A. Kuzmin, J. Purans, A. Azens, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, Changes in the local structure of nanocrystalline electrochromic films of hydrated nickel vanadium oxide upon ozone-induced coloration *Phys. Scr.*, T115, 464 (2015)
55. M.H. Yaacob, J.L. Campbell, A. Wisitsoraat, W. Wlodarski, Gasochromic, Response of Pd/NiO Nanostructured Film Towards Hydrogen, *Sens. Lett.*, 9, 898 (2011)

56. C.-W. Chen, Y. Yamada, K. Yoshimura, Fabrication of nickel oxyhydroxide/palladium (NiOOH/Pd) thin films for gasochromic application, *J. Mater. Chem.*, C 4, 5390 (2016)
57. C.-W. Hu, Y. Yamada, K. Yoshimura, Fabrication of nickel oxyhydroxide/palladium (NiOOH/Pd) nanocomposite for gasochromic application, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 177, 120 (2018)

#### 第 4 章

58. Japan Surface Science Association, X-ray Photoelectron Spectroscopy (1998), 日本表面科学会 編、X線光電子分光法、丸善出版株式会社、1998
59. J.F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, L. D. Bomben, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, Perkin-Elmer Corp., 1995 ISBN 9780964812413.
60. A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana, X-ray photoelectron/Auger electron spectroscopic studies of tin and indium metal foils and oxides, *Anal. Chem.*, 49, 8, 1228-1335 (1977)
61. X. L. Wang, Z. Liu, C. Wen, Y. Liu, H. Z. Wang, T. P. Chen, H. Y. Zhang, Thickness effect of nickel oxide thin films on associated solution-processed write-once-read-many-times memory devices, *Applied Physics A* 124, 454 (2018)
62. M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide *Prog. Surf. Sci.* 79, 47-154 (2005)
63. A. M. Ganose, D. O. Scanlon. Band gap and work function tailoring of SnO<sub>2</sub> for improved transparent conducting ability in photovoltaics, *J. Mater. Chem. C*, 4, 1467-1475 (2016)
64. J. C. Bernede, S. Houari, D. Nguyen, P. Y. Jouan, A. Khelil, A. Mokrani, L. Cattin, P. Predeep, XPS study of the band alignment at ITO/oxide (n - type MoO<sub>3</sub> or p - type NiO) interface *Phys. Status Solidi*. 209 (7), 1291-1297 (2012)
65. J. Olivier, B. Servet, M. Vergnolle, M. Mosca, G. Garry, Stability/instability of conductivity and work function changes of ITO thin films, UV-irradiated in air or vacuum Measurements by the four-probe method and by Kelvin force microscopy *Synth. Met.* 122, 87-89 (2001)

66. Y. Park, V. Choong, Y. Gao, Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 68, 2699 (1996)
67. F. L. Kuo, Y. Li, M. Solomon, J. Du, N. D Shepherd. Workfunction tuning of zinc oxide films by argon sputtering and oxygen plasma: an experimental and computational study, *J. Phys. D-Appl. Phys.* 45, 6, 065301 (2012)
68. M. A. Butler, D. S. Ginley, Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor-Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities, *J. Electrochem. Soc.* 125, 2 (1978)
69. A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, Y. Sakurai, Y. Yoshida, T. Yasuda, Y. Segawa,  $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  as a II-VI widegap semiconductor alloy, *Appl. Phys. Lett.*, 72, 2466 (1998)

## 第 5 章

70. C. G. Granqvist, M. A. Arvizu, I. B. Pehlivan, H. Y. Qu, R. T. Wen, G. A. Niklasson, Electrochromic materials and devices for energy efficiency and human comfort in buildings: A critical review, *Electrochimica acta*, 259, 1170-1182 (2018)
71. L. M. Moroney, R. S. Smart, M. W. Roberts, Studies of the Thermal Decomposition of  $\beta$ -NiOOH and Nickel Peroxide by X-ray Photoelectron Spectroscopy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1 (79), 1769 (1983)
72. S. Deys, S. Bhattacharjee, M.G. Chaudhuri, R.S. Bose, S. Halder, C. Kr Ghosh, *RSC Adv.*, 5, 54717 (2015)
73. S. Han, H.-Y. Chen, C.-C. Chen, T.-N. Yuan, H.C. Shih, Characterization of Ni nanowires after annealing *Mater. Lett.*, 61, 1105 (2007)
74. Y. Waseda and E. Matsubara, X-ray Structure Analysis: Determining the arrangement of atoms (1998), 早稲田嘉夫、松原英一郎、X線構造解析—原子の配列を決める

## 第 6 章

75. D. Ruzmetov, V. P. Oleshko, P. M. Haney, H. J. Lezec, K. Karki, K. H. Baloch, A. K. Agrawal, A. V. Davydov, S. Krylyuk, Y. Liu, J. Huang, M. Tanase, J. Cumings, A. A. Talin,

- Electrolyte Stability Determines Scaling Limits for Solid-State 3D Li Ion Batteries, *Nano Lett.*, 12, 505-511 (2012)
76. C. Yang, K. Fu, Y. Zhang, E. Hitz, L. Hu, Protected Lithium-Metal Anodes in Batteries: From Liquid to Solid, *Adv.Mater.*, 29, 1701169 (2017)
77. J. M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414, 359–367 (2001)
78. K. Nagao, Y. Nagata, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Deguchi, C. Hotehama, H. Tsukasaki, S. Mori, Y. Orikasa, K. Yamamoto, Y. Uchimoto, M. Tatsumisago, A reversible oxygen redox reaction in bulk-type all-solid -state batteries, *Sci. Adv.*, 6, eaax7236 (2020)
79. W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.*, 7, 513 (2014)
80. M. M. Huie, D. C. Bock, E. S. Takeuchi, A. C. Marschlok, K. J. Takeuchi, Cathode materials for magnesium and magnesium-ion based batteries, *Coord. Chem. Rev.*, 287, 15-27 (2015)
81. J. Muldoon, C. B. Bucur, A. G. Oliver, T. Sugimoto, M. Matsui, H. S. Kim, G. D. Allred, J. Zajicek, Y. Kotanie, Electrolyte roadblocks to a magnesium rechargeable battery, *Energy Environ. Sci.*, 5, 5941, 2012
82. M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *Nature*, 451, 652–657 (2008)
83. Md. A. Rahman, X. Wang, C. Wen, High Energy Density Metal-Air Batteries: A Review, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (10) A1759-A1771 (2013)
84. L. Dong, W. Yang, W. Yang, H. Tian, Y. Huang, X. Wang, C. Xu, C. Wang, F. Kang, G. Wang, Flexible and conductive scaffold-stabilized zinc metal anodes for ultralong-life zinc-ion batteries and zinc-ion hybrid capacitors, *Chem. Eng. J.*, 384, 123355 (2020)
85. P. Gu, M. Zheng, Q. Zhao, X. Xiao, H. Xue, H. Pang, Rechargeable zinc–air batteries: a promising way to green energy, *J. Mater. Chem. A*, 5, 7651 (2017)
86. M. Song, H. Tan, D. Chao, H.J. Fan, Recent Advances in Zn-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 28, 1802564 (2018)
87. J. F. Parker, C. N. Chervin, I. R. Pala, M. Machler, M. F. Burz, J. W. Long, D. R. Rolison, Rechargeable nickel–3D zinc batteries: An energy-dense, safer alternative to lithium-ion, *Science*, 356, 415–418 (2017)

88. A. M. Zamarayeva, A. M. Gaikwad, I. Deckman, M. Wang, B. Khau, D. A. Steingart, A. C. Arias, Fabrication of a High-Performance Flexible Silver–Zinc Wire Battery, *Adv. Electron. Mater.*, **2**, 1500296 (2016)
89. K. Braam, V. Subramanian, A Stencil Printed, High Energy Density Silver Oxide Battery Using a Novel Photopolymerizable Poly(acrylic acid) Separator, *Adv.Mater.*, **27**, 689–694 (2015)
90. H. Kim, G. Jeong, Y.-U. Kim, J.-H. Kim, C.-M. Parke, H.-J. Sohn, Metallic anodes for next generation secondary batteries, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 9011 (2013)
91. N. Jayaprakash, S. K. Das, L. A. Archer, The rechargeable aluminum-ion battery, *Chem. Commun.*, **47**, 12610–12612 (2011)
92. Y. Nakayama, Y. Senda, H. Kawasaki, N. Koshitani, S. Hosoi, Y. Kudo, H. Morioka, M. Nagamine, Sulfone-based electrolytes for aluminium rechargeable batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, **17**, 5758
93. D. Wang, X. Gao, Y. Chen, L. Jin, C. Kuss, P. G. Bruce, Plating and stripping calcium in an organic electrolyte, *Nature Mater.*, **17**, 16–20 (2018)
94. C. Wang, D. Wang, Q. Wang, H. Chen, Fabrication and lithium storage performance of three-dimensional porous NiO as anode for lithium-ion battery, *J. Power Sources*, **195**, 7432-7437 (2010)
95. X. Wang, X. Li, X. Sun, F. Li, Q. Liu, Q. Wang, D. He, Nanostructured NiO electrode for high rate Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, **21**, 3571 (2011)
96. Y. Zeng, Y. Meng, Z. Lai, X. Zhang, M. Yu, P. Fang, M. Wu, Y. Tong, X. Lu, An Ultrastable and High-Performance Flexible Fiber-Shaped Ni-Zn Battery Based on Ni-NiO Heterostructured Nanosheet Cathode, *Adv. Mater.*, **29**, 1702698 (2017)
97. J. Liu, C. Guan, C. Zhou, Z. Fan, Q. Ke, G. Zhang, C. Liu, J. Wang, A Flexible Quasi-Solid-State Nickel–Zinc Battery with High Energy and Power Densities Based on 3D Electrode Design, *Adv.Mater.*, **28**, 8732–8739 (2016)
98. J. Yin, Y. Li, F. Lv, Q. Fan, Y.-Q Zhao, Q. Zhang, W. Wang, F. Cheng, P. Xi, S. Guo, NiO/CoN Porous Nanowires as Efficient Bifunctional Catalysts for Zn – Air Batteries, *ACS Nano*, **11**, 2275 – 2283 (2017)
99. M. Itagaki, Electrochemical impedance method-Second edition : Principle, Measurement, Analysis (2011), 板垣昌幸、電気化学インピーダンス法 第二版 原理・測定・解析

100. A. R. C. Bredar, A. L. Chown, A. R. Burton, B. H. Farnum, Electrochemical Impedance Spectroscopy of Metal Oxide Electrodes for Energy Applications, *ACS appl. Energy Mater.*, 3, 66-98 (2020)
101. E. A. Kraut, R. W. Grant, J. R. Waldrop, and S. P. Kowalczyk, Semiconductor core-level to valence-band maximum binding-energy differences: Precise determination by x-ray photoelectron spectroscopy, *Phys. Rev. B* 28, 1965-1977 (1983)
102. B. Kramm, A. Laufer, D. Reppin, A. Kronenberger, P. Hering, A. Polity, and B. K. Meyer, The band alignment of Cu<sub>2</sub>O/ZnO and Cu<sub>2</sub>O/GaN heterostructures, *Appl. Phys. Lett.*, 100, 094102 (2012)
103. J. Tauc, Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si, *Mater. Res. Bull.*, 3, 37-46 (1968)