

令和 5 年 5 月 25 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02086

研究課題名（和文）薄膜界面における光誘起イオン拡散現象の制御と『フォトクロ電池』への展開

研究課題名（英文）Control of Photo-Induced Ion Diffusion Phenomena at Thin Film Interfaces and its Application to "Photochromic Batteries"

研究代表者

井上 修平（Inoue, Shuhei）

近畿大学・工学部・教授

研究者番号：60379899

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,900,000円

研究成果の概要（和文）：フォトクロミック現象により二次電池の機能発現が行われると考えると薄膜界面では化学反応が起こる。これまでの成果から界面ではイオンジウムが還元されることが確認できており、本研究では電池の反応式に基づき薄膜内部でのマグネシウムイオンの拡散障壁に関して検討した。その結果、電極内部での拡散性に関してはリチウムイオン電池におけるリチウムの拡散性に比べてそれほど変わらない結果が得られており本機構の正当性を裏付ける者となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光に誘起される金属酸化物薄膜界面での酸化還元現象に関して学術的な知見が得られた。この現象は積層された薄膜のバンドギャップとイオン化ポテンシャルのバランスが満たされていれば発現する。本研究では下層に希少金属であるインジウムを用いたITO膜が用いられているがこれは実験を簡便に行うためで、検証されたモデルによると非レアアースである亜鉛でも同等の現象が確認できることが期待される。この高性能な二次電池が実現すれば資源に乏しい日本にとってエネルギー問題を解決する一助となる。

研究成果の概要（英文）：Considering that photochromic phenomena are responsible for the functionality of rechargeable batteries, chemical reactions occur at the thin film interface. In this study, the diffusion barrier of magnesium ion inside the thin film was investigated based on the reaction equation of the battery. As a result, the diffusivity inside the electrode is not so different from that of lithium ion in a lithium-ion battery, which supports the validity of this mechanism.

研究分野：マイクロナノ熱工学

キーワード：diffusion photochromism battery

### 1. 研究開始当初の背景

政府は二酸化炭素の削減目標に関して具体的な数値を挙げているが、この数値は現在の技術水準が順調に向上すれば到達できるという値ではなく、最終目標(あるべき姿)からのバックキャストであり技術的な根拠はない。このような状況の中では環境にある未利用な微小エネルギーの獲得や再生可能エネルギーの平準化に頼るしか方法はなく、そのために高性能な蓄電池の実現は必須である。本研究で対象とする新奇なフォトクロミック現象に誘起される高性能な蓄電機能はリチウムイオン電池の10倍以上のエネルギー密度を実現、レアメタルを必要としない点、そして安全性に優れた全固体である点が既存のリチウムイオン電池に比べて傑出している。

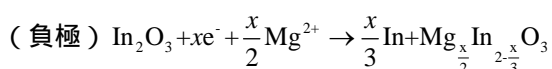
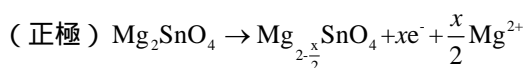
このフォトクロミック電池が報告されたとき光-電気という関係から太陽電池を元にしたモデルが多く報告された。これらは本質的には間違いでありそれゆえ現象をロジカルに説明することができず、得体のしれないものとして多くの研究者が離れていった。申請者は実験の結果から本現象が光化学反応に由来する酸化還元反応であること、還元されたインジウムが金属微粒子として界面付近に析出することでフォトクロミズムを発現することを示した。薄膜内部の様子を図2模式的に示す。マグネシウム・スズ酸化物(MTO)膜側から紫外線を照射すると電子が伝導帯励起される。インジウム・スズ酸化物(ITO)との界面ではITOの伝導帯のエネルギーの方が低く安定なためMTO側からITO側に電子が移動する。この電子に酸化され界面近傍のインジウムは金属インジウムの微結晶として析出する。このようなインジウムが黒く見えることは既往の報告で明らかである。また、MTO側ではマグネシウムが還元されカウンターイオンとなる。準安定晶の存在が本現象には欠かせないもので、例えば400℃を超える熱処理により完全に酸化させるとフォトクロミズムは起こらない。つまり準安定晶であるMTO膜は固体電解質としても機能しており、 $Mg^{2+}$ イオン生成に対する活性化エネルギーとイオン伝導度の変化が重要な要因であると予想される。研究課題の核心はまさにこれで、この準安定晶はどの程度のイオン伝導度を持つのか、マグネシウムの拡散はどの程度か、組成・構造との関係はどうかなど、新たな界面科学への展開(学問)と固定電解質(工学的な応用)としての価値・可能性を明らかにする。なお、インジウムは希少元素であるためレアメタルフリーでは無いように思われるが、発案したモデルに従った金属の組み合わせにより希少元素なしに本現象が起こることを確認できている。マグネシウムイオンの移動にそれほど無理がないことは Gaussian16 による量子化学計算(予備的検討)から示唆されている。本研究の背景をまとめると、この新奇な界面現象はエネルギー問題を解決する高性能な電池を実現し、現象の解明は新たな学問を拓く。そのためには物理的に現象を説明した上で本蓄電池の可能性を広く知らしめる必要がある。

### 2. 研究の目的

フォトクロミック電池は将来的にエネルギー問題を解決する技術の中心になれる。そのためにするべきことは多いが先にも述べた通り、新しい現象であるため「得体のしれないもの」と受け取られており十分な数の研究者がいない。これは学術的な独自性ではあるが技術の発展のためには望ましくはない。本研究ではすべての研究者を納得させるべく新奇な界面現象を実験・理論面からモデルを検証・証明し、工学的応用の可能性を示すことを目的とする。

### 3. 研究の方法

図1に示すようにMTO側から入射させた紫外線により、MTO膜からITO側に電子が移り金属インジウムが析出する。これは図3に示すようにX線回折にて金属インジウムのピークとして確認している。このとき電荷の中性を保つためカウンターイオンとしてMTO中のマグネシウムもしくはスズがITO側に移動することが予想される。空隙の多い準安定晶であること、マグネシウムイオンはリチウムイオンよりも小さいこと、イオン化ポテンシャルが小さいことを考慮するとマグネシウムをカウンターイオンと考えるのが自然である。このため負極側と正極側での光化学反応は次のようになる。



類似の反応はリチウムイオン電池などに代表される化学電池で見られる反応であり、常識を逸脱したものではない。反応により当量比からずれるのも間違いではなく、それにより化学的にエネルギーを蓄えている。なお、この反応は充電に相当する式で、MTOの組成に関しては実験的にフォトクロミズムが確認できた最適値とし、ITO

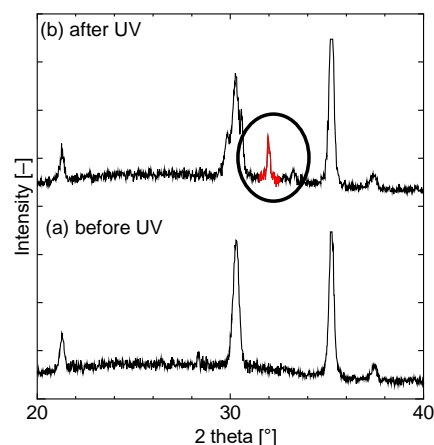


図1 X線回折実験。

に関しては酸化インジウムで近似している。

この機構であるならばいわゆる多価イオン電池であり、マグネシウムイオンが電極材である MTO 中を拡散する必要がある。一般的に多価イオンは電気的な拘束力の強さから拡散性に問題があるとされている。本研究では電極中のマグネシウムイオンの拡散に関して NEB 法を用いた拡散障壁を計算により求め、計算の健全性を確認するためリチウムイオン電池のケースと比較する。また分子動力学法により自己拡散係数を求める。

#### 4. 研究成果

図 2 は MTO 単位胞でのマグネシウムイオンが近傍の欠陥へ拡散するときの障壁を NEB 計算によって求めた。マグネシウムの拡散距離とエネルギーの関係をプロットし、エルミートスプライン補完によって線を描画している。以下、プロット・補完方法は同様に行っている。近傍 Mg 欠陥へのマグネシウムの拡散障壁は、1.49 eV 程度であることが分かった。

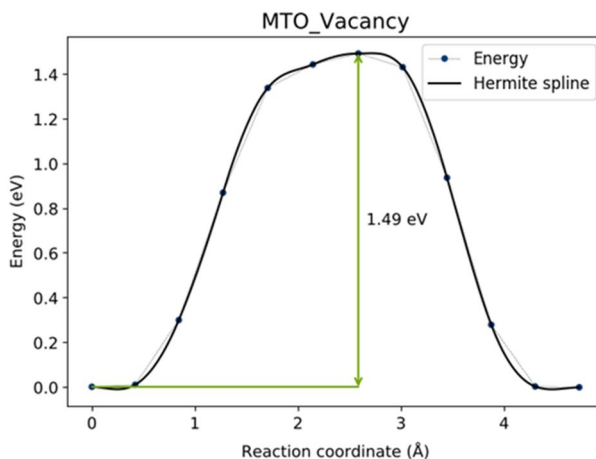


図 2 MTO 単位胞の Mg 欠陥への拡散

次に MTO 単位胞での Mg のホローサイト（いわゆる格子間拡散）を通り抜ける拡散の場合に関してシミュレーションを行った結果を図 3 に示す。

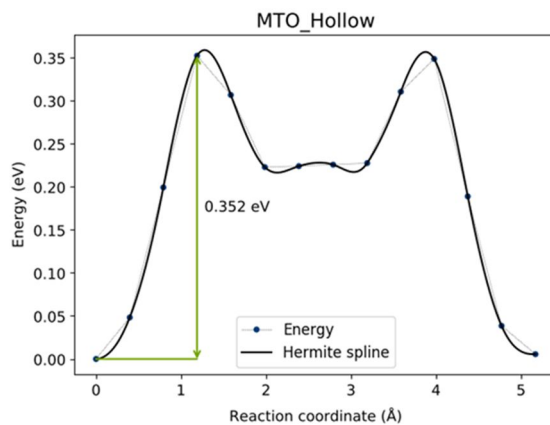


図 3 MTO 単位胞の Mg 格子間拡散

上記の結果より格子間拡散の障壁がかなり小さくなることが確認された。しかしシミュレーション結果を動画にし、拡散の様子を確認すると Mg の移動に伴い全原子が位置を大きく変えることが確認された。これは計算系が単位胞であったため格子間拡散に関する反応障壁を NEB により求めたのではないことが考えられる。今後は単位胞ではなく複数の単位胞を積み重ねた super cell 構造により拡散する Mg 原子の数の割合を小さくして検証する必要があると考えた。

次に分子動力学法により自己拡散係数を求めた。自己拡散係数のアーレニウスプロットにより拡散障壁を求めることが可能で、本来は NEB 法の結果との比較も予定していたが上記の理由により NEB 法との比較は super cell による結果が得られた後に行うこととなった。図 4 は分子動力学法により求めた各系に対するアーレニウスプロットを示している。計算モデルとしては  $Mg_2SnO_4$ 、 $Mg_{1.5}SnO_4$ 、 $Mg_1SnO_4$  を採用しており完全結晶とマグネシウムが少ない系を想定している。格子定数は結晶の値を採用しているためマグネシウム欠損モデルに関してはある程度の空隙を含んでいることになる。また比較のためにリチウムイオン電池のモデルであるコバルト酸リチウムについても同等の条件で計算を行っている。総原子数は組成にもよるがおよそ 1500 ~ 1750 個の間である。本計算は温度範囲を 300 - 1200 K で行っており、ポテンシャルに Pedone 2006Fe3、アンサンブルは NVT、温度制御に関しては Nosé-Hoover を採用し、時間刻みを 1 fs と

した。いずれも熱平衡に到達したあからの値を自己拡散係数として採用している。

MTO に関してはマグネシウムの欠損率が高い、つまり密度が低いほど自己拡散係数が大きくなっており理解しやすいが、一方で傾きが大きくなっていることが分かる。空隙率が高い方が拡散障壁が高い理由に関しては現時点で不明である。これに関しては今後詳細な検討を必要とするため今後の継続課題であると考えている。完全な結晶系で比較すると MTO の方がコバルト酸リチウムよりも拡散係数が小さくなっている。一般的に 2 価のイオンであるマグネシウムは 1 価のイオンであるリチウムなどに比べて電氣的な拘束力が大きいため拡散係数が小さくなることが報告されており、本計算結果とも一致する。しかし傾きに関してはほとんど同じであることから、拡散障壁自体は MTO が 0.488 eV、コバルト酸リチウムが 0.403 eV とほとんど差が無いことが示唆されている。これに関しては新たな発見であり多価イオン電池の低い拡散性が必ずしも価数によるものでないことが示唆されている。

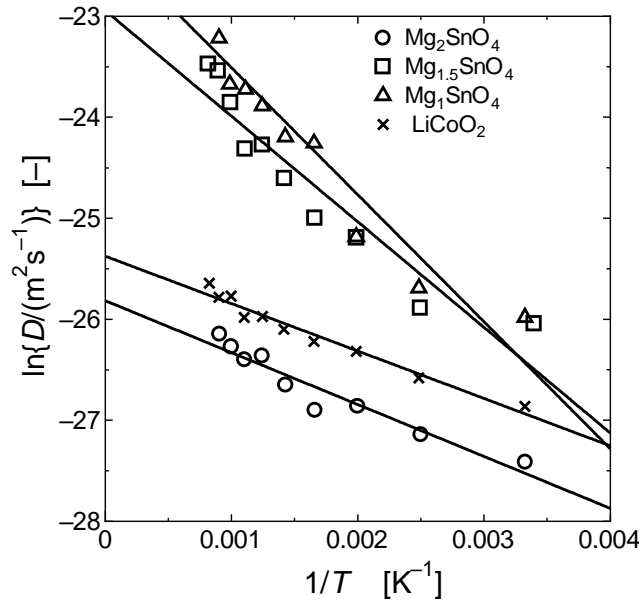


図4 各種計算系のアーレニウスプロット

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Takaki Hidetaka, Inoue Shuhei, Matsumura Yukihiro	4. 巻 774
2. 論文標題 Coloration-decoloration properties and mechanisms of nickel oxide films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Physics Letters	6. 最初と最後の頁 138624 ~ 138624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cplett.2021.138624	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Suzuki Yutaro, Takaki Hidetaka, Inoue Shuhei, Matsumura Yukihiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Change in ionization potential of magnesium tin oxide films before and after photochromism	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 085108 ~ 085108
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0058714	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 高木 秀隆、井上 修平、松村 幸彦
2. 発表標題 酸化ニッケル膜で起こるフォトクロミズム現象
3. 学会等名 日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshinori Aono, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 First-Principles Calculation Based Analysis on Mechanism of Photochromic Materials
3. 学会等名 The 9th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hidetaka Takaki, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Colored state of nickel oxide by ozone exposure and the effect of heating
3. 学会等名 The 9th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 青野圭哲, 井上修平, 松村幸彦
2. 発表標題 フォトクロミック粒子への量子化学的アプローチ
3. 学会等名 マイクロナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高木 秀隆、井上 修平、松村 幸彦
2. 発表標題 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
3. 学会等名 マイクロナノ工学シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yoshinori Aono, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Investigation of Mg ion diffusion in photochromic materials
3. 学会等名 International Symposium on Fuel and Energy 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高木 秀隆、井上 修平、松村 幸彦
2. 発表標題 マグネシウムと錫の酸化物のイオン伝導性の調査
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshinori Aono, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 A First-Principles Approach to the Diffusion Energy of Mg Ions in Magnesium Tin Oxide Crystals
3. 学会等名 International Symposium on Fuel and Energy 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ippei Matsuo, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Fabrication and characterization of nickel oxide thin films with non-stoichiometric composition
3. 学会等名 International Symposium on Fuel and Energy 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hidetaka Takaki, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Ionic conductivity of photochromic magnesium and tin oxide
3. 学会等名 International Symposium on Fuel and Energy 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Hidetaka Takaki, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Performance of magnesium and tin oxide as a solid electrolyte
3. 学会等名 Second Asian Conference on Thermal Science, 2nd ACTS (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yoshinori Aono, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Investigation of the possibility of magnesium diffusion in magnesium tin oxide
3. 学会等名 Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾一平、井上修平、松村幸彦
2. 発表標題 非化学量論組成の酸化ニッケル薄膜の作製及び正孔輸送層としての特性評価
3. 学会等名 第59回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ippei Matsuo, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Fabrication of Non-Stoichiometric Nickel Oxide Thin Films and Characterization as Hole Transport Layers
3. 学会等名 International Symposium on Fuel and Energy 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 松尾一平、井上修平、松村幸彦
2. 発表標題 二層金属酸化物フォトクロミック薄膜の作製条件が 着色特性に与える影響
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Ko Suzuki, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Estimation of Atomic Diffusion Energies in Amorphous Structured Metal Oxides
3. 学会等名 The 9th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2022) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Ippei Matsuo, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura
2. 発表標題 Effect of UV treatment on Photochromic behavior of Bilayer Metal Oxide Thin Film
3. 学会等名 The 9th Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2022) (国際学会)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------