

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2015

課題番号：25709011

研究課題名(和文) ノンレアアースナノ粒子の蓄電機構と熱緩和プロセスの解明

研究課題名(英文) Energy storable mechanism and thermal reduction process of non-rare earth nano particles

研究代表者

井上 修平 (Inoue, Shuhei)

広島大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60379899

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は金属酸化物ナノ粒子が蓄電性を発現する条件を、粒子の大きさと組成を分別し分析することである。電気移動度分球装置(DMA)を用いプラズマ中で合成されるナノ粒子を分級し大きさ・組成による影響を調べた。数100 nm以下の大きさでは大きさによる顕著な違いは見られなかった。一方組成分析と構造分析からナノ結晶の構造を決定し、その構造を元にDFT計算を行った。シリコン原子の固溶によりバンドギャップ間にトラップ準位が形成されること、酸素欠陥によりある組成のナノ粒子のイオン化ポテンシャルが大きく変化することで量子的な井戸が形成されることが予測された。この結果についてはジャーナルに投稿中である。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the mechanism of photochromic nano particles work as a battery, I screened particles size and composition directly from plasma CVD reactor by using differential mobility analyzer. As for the particle size, I do not find particular effects on this phenomenon. On the other hand, as for the composition, I found dominant composition ratio and determined its crystal structure by XRD. Then, I calculated using density functional calculations and proposed mechanism. Electrons are held in the trap levels formed by solid solution of silicon atom into the lattice, and oxygen defects invite drastic change of ionization potential of a certain nano crystals. These phenomena are considered to result in forming quantum well and hold electrons stably.

研究分野：マイクロナノ熱工学

キーワード：フォトクロミズム ナノ結晶 熱緩和

1. 研究開始当初の背景

近年、電力消費量の増加に伴い再生可能エネルギーの利用や蓄電技術に注目が集まっている。現在最も一般的な二次電池としてはリチウムイオン電池が挙げられるが、材料に希少金属を用いることや液漏れの恐れがあることから今後の安定的な供給に疑問が残る。一方、ノンレア金属を原料とした新規で高性能な二次電池の可能性が報告されており、既往の研究によると、Zn, Si, Sn, Mg等の遷移金属の酸化物合金に紫外線を照射することによりフォトクロミズムを起こし色が黒く変色し、そのときにバンドギャップ中に生成されるトラップ準位により蓄電性能を示すことが明らかとなっている。さらに、この現象は可逆性を持つ反応であることが報告されており、熱によりバンドギャップ中にトラップされた電子を放出することが可能である。レア金属を用いず、リチウムイオン電池をはるかに凌ぐエネルギー密度を持つことから注目されている。

2. 研究の目的

これまででは、ペースト焼成法によるバッチ生産のみでしか行われていなかったが、プラズマ CVD を用いた連続プロセスの合成においてもフォトクロミズムを観察することに成功した。しかし、どのような組成・結晶構造がフォトクロミズムを起こしているかが明らかになっていないため、再現性も乏しく、基板上的ごく一部でしかフォトクロミズムを起こすことが出来なかった。そこで本研究においては、まず、ガス流量を調節してフォトクロミズムを起こすサンプルを合成し、フォトクロミズムを起こしている基板の表面形態、組成比、結晶構造を走査型電子顕微鏡 (SEM)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、電子線マイクロアナライザ (EPMA)、粉末 X 線回折 (XRD) を用いることにより薄膜の構造がフォトクロミズムに及ぼす影響を分析し、そのメカニズムを明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

実験装置の概要と実験条件を (Fig. 1, Table 1) に示す。上下に取り付けた電極間に高電圧を印加することによりプラズマを発生させ、そこへ原料ガスを導入し電離させることにより、基板の上に金属酸化物を堆積させた。この時、原料ガスは事前に混ぜておき、一つのポートから導入を行った。合成した試料を紫外線照射器に入れ、直接紫外線を照射してフォトクロミズムが発現するかどうかの確認を行った。その後、大気下で電気炉により 200 °C の加熱を行い、着色現象の可逆性の確認を行った。フォトクロミズム発現箇所の有無のより試料を取り分け各種分析機器を用いて分析を行った。

また XRD の結果をもとにリートベルト解析を行いナノ粒子の構造決定を行った。この構造を元に DFT 計算を行うことでナノ粒子の電

Table 1 Experimental condition.

圧力	2 Torr
出力	150 W
O[Si(CH ₃) ₃] ₂ , (HMDSO)	0.1~1 sccm
(C ₂ H ₅) ₂ Zn, (DEZn)	0.1~1 sccm
Ar	100 sccm
O ₂	20 sccm

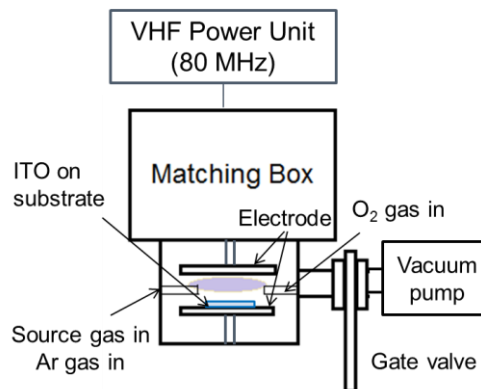


Fig. 1 Plasma chemical vapor deposition system.

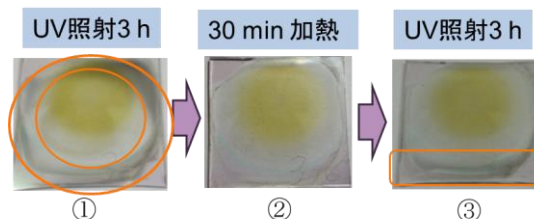


Fig. 2 Photochromic response to UV radiation.

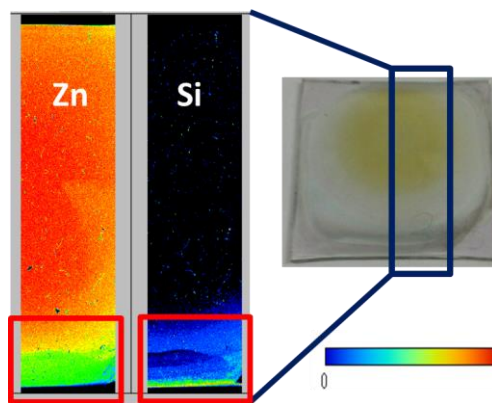


Fig. 3 EPMA analysis.

子状態及び酸素欠陥がイオン化ポテンシャルに与える影響を調べた。

4. 研究成果

成膜した基板に紫外線を照射しフォトクロミズムの確認を行った。Fig. 2 ①に示すように基板右上部が黒く着色していることが分かる。その後 200 °C で加熱することにより色が消失し (Fig.2 ②), 紫外線の再照射により再びフォトクロミズムが発現することが確認された (Fig.2 ③)。この時, 再照射によりフォトクロミズムを起こす領域が変化しており, 加熱による薄膜中の酸素含有量つまり結晶構造を考えるならば酸素欠陥量に変化したか, 加熱温度は低いものの結晶構造が変化したことが可能性として考えられる。次に, Fig. 3 に示す EPMA による組成比の分析から, フォトクロミズム現象は組成比で Si:Zn=1:2-1:10 程度で見られることが分かった。基板の端に向かうにつれて Si 量が増加しており, ちょうど良い組成比のところのみフォトクロミズムが起きていることが分かる。Fig. 4 に SEM による表面形態の様子を示す。基板の中心部分の Zn の割合が非常に多いところでは, ZnO がナノロッド状に成長している様子が確認されたが, 基板の端の方のフォトクロミズムが確認出来る場所においては図に見られるような薄いフィルム状に成長していることが確認された。既往の研究において, モリブデンを添加していくとこのように ZnO の成長形態が変化する報告がなされており (3), 本研究でも同様の現象が起き, Si 量の違いによる成長形態の変化が起きたものであると考えられる。Fig. 5 に XRD の結果を示す。これをもとに結晶構造の同定を行ったところ, フォトクロミズム発現周囲で ZnO の結晶構造をとっていることが分かった。また, 200 °C に保持した状態での XRD のスペクトルからは強度の変化は見られず, 先に予測した加熱による大きな結晶構造の変化はないものと考えられる。このことから, 加熱/再照射によるフォトクロミズムの発現領域の変化は酸素欠陥によるものである可能性が高いと考えられる。また, フォトクロミズムが起きている場所では, フォトクロミズムを起こさない場所に比べて, ZnO 由来のピークの強度が非常に小さくなっている傾向が確認された。これは単純に, フォトクロミズムが起きている場所が基板の端のため, 膜厚が薄いということも理由として挙げられるがそれ以外の可能性として SiO₂ のピークが検出されなかったことから, Si が ZnO の結晶構造中に置換もしくは固溶されている可能性を検討した。そこで, Light Stone 社の “Endeavour” により XRD のスペクトルから結晶構造の同定を行った。EPMA により得られた組成比を元に結晶構造を最適化したところ, 綺麗な結晶構造を再現することに成功した。この結果から, ZnO ベースの結晶構造に Si が結晶構造の間に潜り込んでいるような構造をしており, 固溶体を形成している可能性が極めて高い。

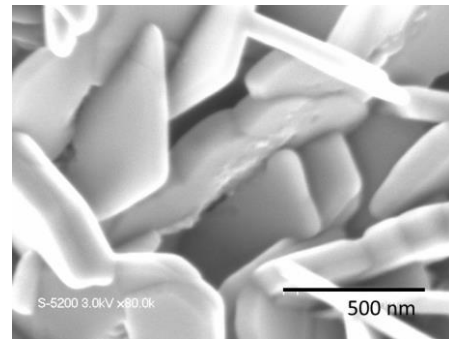


Fig. 4 SEM による表面形態の観察

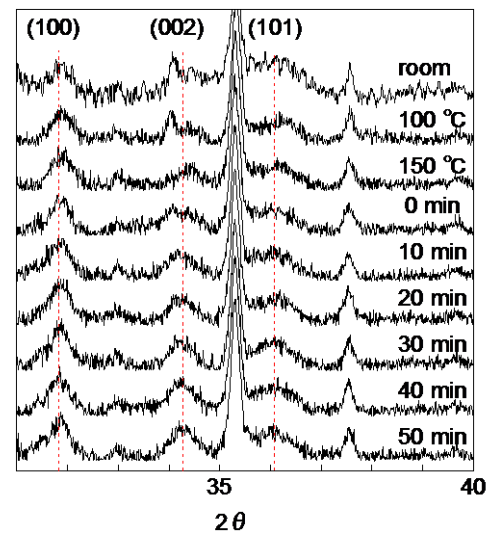
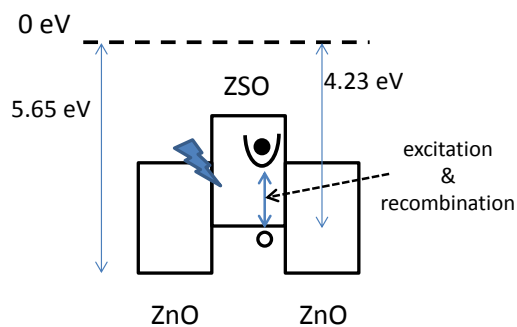
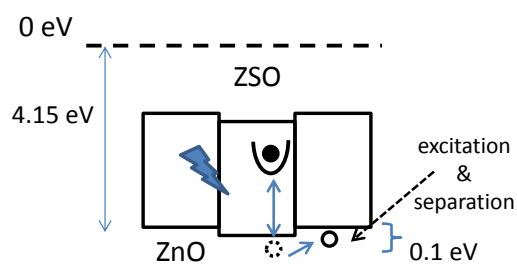


Fig. 5 XRD spectra.

Figure 6 に DFT 計算の結果を元にした本ナノ粒子の蓄電メカニズムを示す。ZnO と ZnSiO のイオン化ポテンシャルを比較すると ZnO の萌芽大きい (a) のような位置関係となる。図中の長方形がバンドギャップを表しており下側短辺の下部が価電子帯, 上側短辺の上部が伝導帯を示している。ZnSiO 結晶ではシリコンの固溶によるトラップ準位がバンドギャップ中に形成されており, 光に誘起された電子がこの準位に補足される。しかしこのままではすぐにホールと再結合し蓄電には至らない。しかしナノ粒子に酸素欠陥がある場合, ZnO のイオン化ポテンシャルが大きく減少することが示唆されている。一方, ZnSiO に関してはほとんど変わらないことが DFT より予測されており, その結果 (b) のような位置関係となる。このとき電子励起により生じたホールはエネルギー的に安定な ZnO 側へ移動するため電子とホールの分離が起こり安定的に存在できることが予想される。DFT 計算によるとこのときの ZnO と ZnSiO のイオン化ポテンシャルの差が 0.1 eV 程度である。このことは 300 °C 程度の熱エネルギーにより可逆的に現象が変化することと矛盾はしない。以上のことより, 酸素欠陥によるイオン化ポテンシャルの変化が一つの重要な要素であ



(a) 酸素欠陥なし



(b) 酸素欠陥あり

Fig. 6 蓄電メカニズム

ることが考えられ、今後この点を重点的に調べていくことが実用化への道であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌・論文] (計1件)

1. Shuhei Inoue, Takahiro Kawamoto, Yukihiro Matsumura, Kentaro Tomita, Kiichiro Uchino, Keiji Takata, Hiroshi Kajiyama, "Synthesis of photochromic nanoparticles and determination of the mechanism of photochromism", AIP Advances 6(5), 055214 (2016). (査読有)

[学会発表] (計9件)

1. Shuhei Inoue, Toshiki Matsui, Yukihiro Matsumura, "Crystal and electronic structure of photochromic nano particle", JCREN2015, 2015年12月5日, 愛媛大学, 愛媛県松山市.
2. Shuhei Inoue, Takahiro Kawamoto, Toshiki Matsui, Yukihiro Matsumura, Keiji Takata, Kentaro Tomita, Kiichiro Uchino, Hiroshi Kajiyama, "Synthesis and analysis of photochromic nano particles", EMN Fall 2015, 2015年11月17日, Las Vegas (USA).
3. Shuhei Inoue, Toshiki Matsui, and Yukihiro Matsumura, "Synthesis of Photochromic Nano Particle and its Characteristics",

ANM2015, 2015年7月21日, Avairo (Portugal).

4. 松井 聡記, 井上 修平, 松村 幸彦, "レーザーアブレーションによる MgSnO 薄膜の合成とフォトクロミズムの発現" 第52回日本伝熱シンポジウム, 2015年6月3日, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市.
5. 川本貴裕, 井上修平, 松村幸彦, 高田啓二, 内野喜一郎, 梶山博司, "亜鉛シリコン酸化物の粒径及び組成とフォトクロミズム発現の関係" 2015年6月4日, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市.
6. 松井 聡記, 井上 修平, 松村 幸彦, "レーザーアブレーションによる MgSnO 薄膜の合成とフォトクロミズムの発現", 日本機械学会 中国四国学生会第45回学生員卒業研究発表講演会, 2015年3月5日, 近畿大学, 広島県東広島市.
7. Toshiki MATSUI, Shuhei INOUE, Yukihiro MATSUMURA, "Synthesis of MgSn nano particle and its photochromic response", JCREN2014, 2014年12月22日, Kanchanaburi (Thailand).
8. Takahiro Kawamoto, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura, Keiji Takata, Kentaro Tomita, Kiichiro Uchino, Hiroshi Kajiyama, "Size separation and photoresponsivity of zinc-silicon oxide nanoparticle", JCREN2014, 2014年12月22日, Kanchanaburi (Thailand).
9. Shuhei Inoue, Atsushi Otomo, Yukihiro Matsumura, Keiji Takata, Kentaro Tomita, Kiichiro Uchino, Hiroshi Tanaka, Hiroshi, Kajiyama, "Synthesis of Photochromic Zinc-Silicon-Oxide nano particle", ICSS2013, 2013年12月16日, Las Vegas (USA).

[その他]

ホームページ等

<http://home.hiroshima-u.ac.jp/~hpthermo/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

井上 修平 (INOUE SHUHEI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 60379899