

氏 名	ち がね まさ や 千 金 正 也
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3591 号
学位授与の日付	平 成 13 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Nickel Oxide and Manganese Oxide Thin Film: Novel Preparation Method from Aqueous Solution and Characterization of Electrochromic Properties (ニッケル酸化物薄膜およびマンガン酸化物薄膜：水溶液からの新規調製法とエレクトロクロミズムの特性解析)
論文調査委員	(主 査) 教 授 西 本 清 一 教 授 小 久 見 善 八 教 授 垣 内 隆

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属酸化物薄膜の多くはエレクトロクロミズムを示し、多様な固体材料への応用が期待されている。本論文は、弱アルカリ・アンミン錯体水溶液の定電位電解酸化によるニッケル酸化物薄膜ならびにマンガン酸化物薄膜の新規な電位選択的調製法および化学的浸漬成長法を開発し、これらの薄膜構造とエレクトロクロミズム特性を解析した結果をまとめたもので、序章、本文5章、および結論から成っている。

序章では、ニッケル酸化物薄膜およびマンガン酸化物薄膜の調製法とエレクトロクロミズムの特性解析に関する研究の歴史的背景を説明し、本論文の研究目的を示すとともに各章の概要をまとめている。

第1章では、ネサガラス基板を作用極としてニッケルアンミン錯体水溶液を種々の電位で定電位電解酸化した結果、0.6—0.75 V vs Ag / AgCl および 0.75—1.5 V vs Ag / AgCl の電位領域でそれぞれニッケル酸化物構造の異なる薄膜が析出することを見いだしている。これら2つの電位領域で電位選択的に調製した薄膜について、低角度入射 X 線回折法 (LAXRD) および X 線光電子分光分析法 (XPS) を用いて構造特性を解析し、低電位領域および高電位領域で析出した膜はそれぞれ γ -NiO_x / α -Ni(OH)₂ および β -NiOOH / β -Ni(OH)₂ 間の構造変化に基づくエレクトロクロミズムを示すことを明らかにしている。

第2章では、ニッケルアンミン錯体水溶液の定電位電解酸化によってニッケル酸化物薄膜を析出させた後、そのまま浸漬放置して薄膜を成長させる新しい薄膜調製法を開発し、電析薄膜中に生じた Ni³⁺ が関与する薄膜の化学的な浸漬成長機構を提案している。また、浸漬成長させた薄膜は低電位領域で電析した薄膜と同様に層状の水酸化ニッケル構造から成り、各層間でニッケルイオンの価数の増減と表面水酸基の酸塩基解離が起こるとともに、アルカリ水溶液中に共存するカチオンの挿入と排出が起こってエレクトロクロミズムを示すことを明らかにしている。

第3章では、第1章で見いだした定電位電解酸化による電位選択的薄膜調製法をマンガンアンミン錯体水溶液に適用し、低電位領域 (0.2 V) で Mn₃O₄ (ハウスマン鉱) または γ -Mn₃O₄、高電位領域 (1.2 V) で Mn₇O₁₃ · 5 H₂O または α -MnO₂ から成る薄膜を調製することに成功している。これら2種類のマンガン酸化物薄膜はいずれも酸化還元によるエレクトロクロミズムを示すことを明らかにし、マンガンイオンの2価と4価における価数変化と表面水酸基の酸塩基解離を含む機構を提案している。

第4章では、定電位電解酸化による電位選択的電析と浸漬による薄膜成長を併用して調製したマンガン酸化物薄膜の構造特性を解析した結果、電析膜中および自然電位が電析直後の1.2 V から約0.15 V に低下するまでの浸漬初期に成長する薄膜中に酸化状態のマンガンイオン Mn³⁺ あるいは Mn⁴⁺ が存在し、これらが後続の薄膜成長を促進することを明らかにしている。また、原子間力顕微鏡を用いて薄膜の表面形態を観察し、浸漬時間とともに突起状構造の Mn₃O₄ (ハウスマン鉱) あるいは γ -Mn₃O₄ から成る薄膜が成長することを見いだしている。

第5章では、ニッケルアンミン錯体水溶液の定電位電解酸化で析出する β -NiOOH / β -Ni(OH)₂ 間変換型の層状ニッケ

ル酸化物薄膜をエレクトロクロミズム層とし、均一架橋したポリエチレンオキシド誘導体とアルカリ水溶液から成る複合型ポリマー電解質を用いた固体エレクトロクロミズム素子の構築を試み、高い着色効率と良好なコントラストを示すとともに、反復可能なエレクトロクロミズム特性を得ることに成功している。

結論では、本論文で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アンミン錯体水溶液の定電位電解酸化において、電位を制御することにより複数種のニッケル酸化物薄膜またはマンガン酸化物薄膜を調製し、さらに電解後に浸漬放置して薄膜を成長させる新しい薄膜調製法を開発するとともに、この方法で調製した各種薄膜のエレクトロクロミズム特性を解析した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. ニッケルアンミン錯体水溶液の定電位電解酸化において、2つの特定電位領域でニッケルの酸化数および結晶構造の異なる薄膜が生成することを見だし、電位選択的薄膜調製法を確立した。また、低電位領域および高電位領域で調製した薄膜のエレクトロクロミズム特性は、 $\gamma\text{-NiO}_x / \alpha\text{-Ni(OH)}_2$ および $\beta\text{-NiOOH} / \beta\text{-Ni(OH)}_2$ 間の構造変化に起因することを明らかにした。

2. 定電位電解酸化で調製したニッケル酸化物薄膜をニッケルアンミン錯体水溶液に浸漬放置して薄膜を成長させる浸漬法を見だし、この方法で調製した薄膜のエレクトロクロミズム特性は、 $\gamma\text{-NiO}_x / \alpha\text{-Ni(OH)}_2$ 間で起こる層状物質の構造変化に伴う層間へのカチオンの挿入と排出によって発現することを明らかにした。

3. 電位選択的調製法と浸漬法をマンガンアンミン錯体水溶液に適用してマンガンの酸化数と結晶構造の異なる各種マンガン酸化物薄膜を調製し、これらの薄膜のエレクトロクロミズム特性はマンガン酸化数の増減による表面水酸基の酸塩基解離平衡を伴って発現することを明らかにした。

4. 定電位電解酸化で調製したニッケル酸化物薄膜、および均一架橋したポリエチレンオキシド誘導体とアルカリ水溶液から成る複合型ポリマー電解質を用いた着色効率の高い固体エレクトロクロミズム素子の構築に成功した。

以上、本論文は、着色効率の高い固体エレクトロクロミズム素子の構築を目的として、水溶液における定電位電解酸化プロセスと薄膜の化学的浸漬成長プロセスの併用によるニッケル酸化物薄膜およびマンガン酸化物薄膜の新規調製法を開発し、薄膜構造とエレクトロクロミズム特性を解析評価したもので、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成13年2月5日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。