

氏名	LEE KYOUNG MOO
授与学位	博士(工学)
学位記番号	博甲第133号
学位授与年月日	平成26年3月20日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	Electrochemical Properties of Metal Hexacyanoferrate Complexes and Cobalt Oxide Thin Films and Their Application to Electrochromic Devices (ヘキサシアノ鉄酸金属錯体及びコバルト酸化物薄膜の電気化学特性とそのエレクトロクロミックデバイスへの応用)
論文審査委員	主査 教授 阿部 良夫 教授 川村 みどり 准教授 伊藤 英信 教授 渡邊 眞次 教授 平賀 啓二郎 川本 徹 (産業技術総合研究所 研究グループ員)

## 学位論文内容の要旨

エレクトロクロミック (EC) とは、電気化学的な酸化還元反応によって物質の光学的性質が可逆的に変化する現象である。この現象を利用したエレクトロクロミックデバイス (ECD) は、建物や車用の窓ガラス、防眩ミラー、ディスプレイなどに応用することができるため、盛んに研究が行われている。一般的なECDは、基板/透明導電膜/作用電極/電解質/対極/透明導電膜/基板の構造である。対極は作用電極のチャージバランスを合わせるために用いられる。

現在、ECDの材料として金属錯体や遷移金属酸化物、及び有機物などが主に使用されており、第1章ではその詳細を説明する。特に、ヘキサシアノ鉄酸金属錯体 ( $M_x[Fe(CN)_6]_y$ , MHCF) は、安価で、合成プロセスが簡便、ゼオライトのような多孔性構造を持つなどの特徴があり、EC特性や耐久性などが非常に優秀な材料である。MHCFの金属 (M) 部分が鉄のものをプルシアンブルーと言い、青に着色する。これを他の遷移金属に置換したプルシアンブルー類似体は赤や黄色、及び透明など様々な色の表現が可能である。しかし、実用化のためには電気化学、及びEC特性の向上やコストダウンなどの問題がある。そこで、本研究ではナノ粒子化による表面積の増大、及び大量生産に適したマイクロミキサー法の適用、MHCF及び $CoO_x$ 薄膜のECDへの応用を目的とすることを述べる。

第2章では本研究で用いた実験方法について述べる。

第3章ではヘキサシアノ鉄酸亜鉛錯体 (ZnHCF) について述べる。遠心分離法を用いてZnHCF粒子の粒径制御を行い、ZnHCFナノ粒子薄膜を作製した。その結果、粒

径の減少とともに電流密度やサイクル耐性が向上されることが確認された。さらに、FeHCFの対極材料としてZnHCFを用いたECDを作製し、その透過スペクトル及び応答特性が改善されたことを述べる。

第4章ではヘキサシアノ鉄酸銅錯体 (CuHCF) について述べる。マイクロミキサー法を用いて合成したCuHCFを表面修飾することでナノ粒子化ができるが、副反応の発生や水系電解液に溶解するため、重ね塗りが不可能などの問題点があった。そこで、 $\text{Cu}^{2+}$ イオンを挿入し、表面修飾剤と反応させる化学処理を行い、副反応の除去や水系電解液への不溶化ができることを述べる。さらに、表面修飾と化学処理によるFeとCuイオンの量の変化とEC特性との定量性関係を説明する。

第5章では 反応性スパッタリング法を用いて作製した $\text{CoO}_x$ 薄膜について述べる。反応ガスの種類と基板温度の影響について検討した結果、水蒸気を用いて、基板温度 $-20^\circ\text{C}$ で作製した試料が最も良いEC特性を示すことを見出した。これは水蒸気を用いて低温で作製することで、膜密度の低い、アモルファス構造の $\text{CoOOH}$ が形成されたためであることを述べる。

以上の結果を第6章にまとめ、EC材料の新しい作製法を提案されることを述べる。

## 論文審査結果の要旨

電気化学的な酸化還元反応によって可逆的な色変化を示すエレクトロクロミック材料は、電子ペーパーやスマートウィンドウへの応用が期待されているが、安価に大面積の薄膜を作製することが難しい。本論文は、ヘキサシアノ鉄酸金属錯体、及び酸化コバルトのエレクトロクロミックデバイスへの応用をめざし、ナノ粒子化と薄膜化について検討した結果をまとめたものである。

まず、ヘキサシアノ鉄酸金属錯体については、低コストな薄膜作製技術として注目されているプリンティング法に適用可能なナノ粒子インクの作製方法について検討した。その結果、遠心分離法による粒径制御が、移動電荷量の増加やサイクル耐久性の改善に有効である事を明らかにした。さらに、ナノ粒子インクを大量生産可能なマイクロミキサー法の適用を試みるとともに、安定な積層構造を実現するために必要な溶解性制御技術を開発した。また、酸化コバルトについては、水蒸気スパッタ法を用いる事で、電気化学的活性の高いオキシ水酸化物薄膜を作製できることを見いだした。

以上の結果は、ヘキサシアノ鉄酸金属錯体、及び酸化コバルトをエレクトロクロミックデバイスへ応用する上で有用な知見であり、薄膜材料工学の分野に大きく貢献するものである。よって、申請者は北見工業大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認められる。