

論文の要旨

題 目：Low-Temperature Synthesis of Copper Sulfide Thin Films Using Copper Formate-Amine Complexes for Electrochemical Reduction of CO₂
(ギ酸銅アミン錯体を用いた硫化銅薄膜の低温合成と CO₂ の電気化学的還元特性)

氏名 橘 智之

第 1 章では、CO₂ 還元の様々な方法、銅系電極、特に硫化銅を用いた CO₂ の電気化学的還元に関する現在の研究背景と、本論文の目的を述べる。

第 2 章では、銅源として無水ギ酸銅(Cuf)、硫黄源として硫黄粉末(S)、錯化剤としてオクチルアミン(OA)を混合し、自己還元性ペーストを作成・焼成し、合成した硫化銅(CuS, Cu_{1.8}S)膜について述べる。自己還元性ペースト内の Cuf と S のモル比(S/Cuf=1-1.2)を変化させ、200°C以下の焼成により、ワンステップによる CuS 薄膜の低温合成に成功した。各合成条件において、合成された薄膜の組成は CuS と Cu_{1.8}S の混合物であった。CuS 膜は 160°Cでモル比 S/Cuf=1.2 のペーストの焼成により合成に成功した。薄膜の結晶子サイズを分析した結果、焼成により CuS 粒子が形成され、その後 CuS 中の硫黄が蒸発し、Cu_{1.8}S に組成変化したことを明らかにした。さらに、S/Cuf のモル比および焼成温度が合成される硫化銅薄膜の組成に影響を与えたことから、Cu_{1.8}S 単一膜の合成への可能性が示唆された。

第 3 章では、添加する S のモル比を小さくした場合の、Cu_{1.8}S 膜の合成について述べる。S のモル比(S/Cuf=0.5-1.0)の自己還元性ペーストを用いたワンステップ熱還元法により、硫化銅(Cu₂S, Cu_{1.8}S, CuS)薄膜を合成した。合成した薄膜は、S のモル比に応じて、Cu + Cu₂S、Cu₂S + Cu_{1.8}S、または Cu_{1.8}S + CuS の混合物であった。Cu_{1.8}S 膜は、S のモル比(S/Cuf=0.75)のペーストから 200°Cで合成に成功した。薄膜は 10-20 nm の単結晶ナノ粒子からなり、過剰の S で覆われ、それらが凝集・結合することで柱状構造を形成した。柱状構造の形成は、個々のナノ粒子が過剰な S によって結合し、Cufの熱還元中における CO₂、H₂O、アミンの蒸発により形成した。

第 4 章では、銅源として無水ギ酸銅(Cuf)、硫黄源および錯化剤としてチオアセトアミド(TA)を混合し、インクを作成・焼成し、合成した CuS 膜について述べる。硫黄源を硫黄粉末からチオアセトアミドに変化させることで、硫黄粉末から合成された硫化銅薄膜より低温で CuS 薄膜が合成できることを明らかにした。異なるモル比(TA/Cuf=0.5-2.0)のインクの熱特性を分析した結果、モル比(TA/Cuf=1)のインクでは、還元温度が大きく低下した。モル比(TA/Cuf=1)のインクを 140°Cで焼成することで CuS 膜が得られたが、原料である Cuf の残留が観察された。インクにヘキサノールを添加し、熱還元時における液相反応時間を長くすることで、残留物のない CuS 膜の合成に成功した。さらに、Cuf から CuS への熱還元経路を熱重量-質量分析で解析した結果、低温合成は、インクの熱分解時にアセトニトリルとギ酸の生成に起因することを明らかにした。

第 5 章では、硫黄源として、硫黄粉末を用いて合成した硫化銅薄膜の CO₂ の電気化学的還元特性について述べる。ギ酸銅、硫黄粉末およびオクチルアミンを用いた自己還元性ペーストの熱分解により硫化銅電極を合成した。合成した薄膜を CO₂ の電気化学的還元へ応用した結果、CO₂ は CO、CH₄、C₂H₄ に還元され、C₂H₄ に使われた電流割合は、63.5%であり、硫黄源を添加していない Cu 電極を用いた場合より高かった。合成した硫化銅薄膜の格子間距離を観察・計算した結果、粒子には歪みが存在し、その歪み上で C₂H₄ が生成されることが示唆された。

第 6 章では、本研究で得られた結果を総括し、詳述した。