

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)	氏名	橘 智之
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項・2 項該当		
論 文 題 目			
Low-Temperature Synthesis of Copper Sulfide Thin Films Using Copper Formate-Amine Complexes for Electrochemical Reduction of CO ₂ (ギ酸銅アミン錯体を用いた硫化銅薄膜の低温合成と CO ₂ の電気化学的還元特性)			
論文審査担当者			
主 査	教授	矢吹 彰広	
審査委員	教授	島田 学	
審査委員	教授	中井 智司	
審査委員	教授	大下 浄治	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本学位論文では、ギ酸銅アミン錯体に硫黄源を添加したペーストおよびインクを用いて、硫化銅薄膜の低温合成を行い、CO₂ の電気化学的還元への応用に関する研究についてまとめられた。本論文の各章の詳細は、以下の通りである。</p> <p>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、および硫化銅の合成に関する現在の研究背景とその課題が説明された。その上で、上記課題の対策として、ギ酸銅アミン錯体を用いたプリンタブルエレクトロニクスによるスキージ法で硫化銅薄膜を合成する目的が述べられた。</p> <p>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)を用いてペーストを作成・焼成し、硫化銅(CuS)薄膜を合成した結果が説明された。Cuf と S のモル比(S/Cuf=1-1.2)を変化させ、200°C以下で焼成し、CuS 薄膜を一段階で合成した。得られた薄膜は CuS と Cu_{1.8}S の混合物であり、単一組成の CuS 薄膜は、160°C で S/Cuf=1.2 のペーストを焼成することで得られた。結晶子サイズおよび熱分解挙動の解析結果より、CuS 粒子が形成後、一部の硫黄が蒸発し、Cu_{1.8}S へと変化することが確認された。</p> <p>第 3 章では、2 章と同様の原料を用い、添加する S のモル比を小さくし、単一組成の Cu_{1.8}S 薄膜を合成した結果が説明された。S のモル比(S/Cuf=0.5-1.0)のペーストを用いた一段階熱還元法により、混合組成の硫化銅(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。単一組成の Cu_{1.8}S 薄膜は、S のモル比(S/Cuf=0.75)のペーストから 200°Cで合成された。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・結合し、柱状構造を形成した。</p> <p>第 4 章では、銅源として 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 薄膜の結果について説明された。硫黄源を S</p>			

から TA に変化させることで、硫化銅薄膜をより低温で合成できることを明らかにした。異なるモル比(TA/Cuf=0.5, 1.0, 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、Cuf と TA の錯体化により、還元温度が大きく低下した。このインクにヘキサノールを添加し、140°Cで焼成することで、単一組成の CuS 薄膜が合成された。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、主に硫黄源として、S 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の結果について説明された。Cuf, S および OA を用いたペーストの熱分解により硫化銅電極(CuS+Cu_{1.8}S)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い値を示した。合成した硫化銅薄膜の格子間距離を観察・計算より、ナノ粒子には歪みが存在し、その歪み上で C₂H₄ が生成される為だと示唆された。また、2, 3, 4 章で合成した硫化銅薄膜を用いて、CO₂ 還元を行い、その結果を比較した結果、S を用いた CuS と Cu_{1.8}S の混合組成の薄膜が C₂H₄ に対して最も高い選択性を示した。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章を総括し、本論文の結言が述べられた。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（工学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。

備考：審査の要旨は、1,500 字以内とする。