

論文内容要旨 (和文)

平成31年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 津田 勇希



論 文 題 目 Electrochemical self-assembly of CuSCN/Organic dye hybrid thin films
(CuSCN/有機色素ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化)

ワイドバンドギャップを有するp型無機半導体であるCuSCNはしばしば太陽電池のホール輸送層として用いられる材料であり、カソード電解析出によって、直接溶液から薄膜として析出することが報告されている。さらには、CuSCN電析浴に特定の有機色素を添加することで両者が自発的に複合化した、“CuSCN/有機色素ハイブリッド薄膜電気化学的自己組織化現象”が確認されている。この電気化学的自己組織化現象は、無機成分・有機成分両者の化学に従った反応であるので、単独では発現し得ない、協奏的新機能を期待することが出来る。CFRPのように単に無機成分と有機成分を混合したハイブリッド材料や、有機金属化合物のように混合して新たな材料となるような、分子レベルでの混合物とも異なる。電気化学的自己組織化したハイブリッド薄膜は、無機成分・有機成分それぞれが単体で維持したまま、化学的相互作用によって複合化が起こっている。本博士論文では、その電気化学的自己組織化現象における、形成原理・CuSCN/有機色素の複合化メカニズム・有機色素導入メカニズムの解明を目的とした。

本博士論文は以下の九章により構成される。第一章の緒言では、電解析出技術・無機有機ハイブリッド材料の歴史と発展についてまとめ、第二章では、以降の論文内容の土台となるCuSCNの電解析出反応について、電気化学的な解析に取り組んだ。第三章では、CuSCN/有機色素ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化現象におけるCuSCNの有機色素選択則を調べるために、9種の異なる構造を持った有機色素との複合化に取り組んだ。CuSCN/有機色素複合化現象は、硬い酸は硬い塩基と、柔らかい酸は柔らかい塩基と結合して安定化する法則、所謂HSAB則に従った複合化機構と、カチオンの部分的な置換反応によるものであることを実験的に解明した。これにより、どのような構造を持った色素がCuSCNと複合化するかを予想することが可能となった。第四章では、有機色素がCuSCNと複合化することによるCuSCNの結晶成長に与える影響および、複合化状態を議論した。スチルバゾリウム色素であるDASTとCuSCNとの複合膜において、浴中のDAST濃度が低い条件では、DASの拡散が律速する導入機構で複合化が起こり、CuSCNの粒内にDASが取り込まれた複合膜が得られ、高濃度条件においては、CuSCNの生成が色素導入を律速する表面反応が色素導入反応を律速し、両者が相分離したユニークなナノ構造を持つ複合膜が得られることを見出し、複合化構造の作り分けが可能となった。さらには、最高濃度DAST添加時には、 β -CuSCNから α -CuSCNへの相転移が確認された。第五章では、第四章で議論したCuSCN/DASハイブリッド薄膜における、色素導入機構の解明に取り組んだ。拡散律速導入反応は、レビッチ式により記述し、表面反応律速導入反応は、電極表面の平衡反応を考えることで、色素導入反応を物質の拡散現象・電極表面の平衡反応・化学安定度等の物理化学現象を統合した解釈に成功した。第六章では、DASと異なる置換基を有するスチルバゾリウム色素を用いることで、第五章で示した色素導入機構の確からしさを確認した。置換基の違いから生じる色素分子内の双極子モーメントの大きさが異なり、それによりCuSCNとの親和性に差が生じ、親和性の高低に依存して、CuSCNとスチルバゾリウム色素との結合安定度が変移することを明らかにした。第七章、第八章では、応用展開として、CuSCN/有機色素ハイブリッド薄膜電析の機能材料創出への多様性と可能性を示した。第七章では、カチオン性色素ニュートラルレッド(NR)とCuSCNの複合膜を電気化学的に還元し、金属Cu/NRハイブリッド薄膜に変遷させ、 CO_2 還元電極触媒への展開を検討した。NRを添加していないピュアなCuSCNを還元したCu薄膜とCuSCN/NR複合膜を還元したCu/NR薄膜の二酸化炭素下での電気化学的特性を調べたところNR

が存在している複合膜は電位サイクルを重ねるごとに二酸化炭素の還元電流と思われる電流の立ち上がりが見られ、低電位側にシフトしているというユニークな挙動が確認された。第八章では有機分子であるTCNIとTCNQ間で電荷移動 (CT) が起こるようなCuSCN/TCNI/TCNQ複合膜の作製に取り組み、複合膜の機能の取り出しを目指した。TCNIとTCNQはそれぞれどちらもCuSCNと複合化することを確認し、さらに両者が混在化でCuSCNと複合化したところ、単なる重ね合わせの吸収スペクトルではなく、有機分子間でのCTによる光吸収が確認された。第九章では本研究を総括し、無機有機複合化現象が物質輸送、化学安定度と平衡、反応動力学といった通常の物理化学の概念に従っており、それらの複合的モデルによって定量把握し制御可能な材料合成手段であるという結論を記した。本博士論文は、無機有機ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化現象の形成原理の理解を飛躍的に推し進めた内容である。

論文内容要旨 (英文)

平成31年度入学 大学院博士後期課程

物質化学工学 専攻

氏 名 津田 勇希



論 文 題 目 Electrochemical self-assembly of CuSCN/Organic dye hybrid thin films

The wide bandgap p-type inorganic semiconductor CuSCN is often used as a hole transport layer in solar cells, and it has been reported that it can be directly deposited as a thin film from solution by cathodic electrodeposition. Furthermore, the electrochemical self-assembly (ESA) of CuSCN/organic dye hybrid thin films has been observed by adding specific organic dyes to the CuSCN electrodeposition bath, resulting in spontaneous hybridization of the two materials. This electrochemical self-assembling phenomenon is a reaction based on the chemistry of both inorganic and organic components, and therefore can be expected to provide new functions that cannot be achieved independently. This is different from hybrid materials such as CFRP which is simply a mixture of inorganic and organic components or organometallic compounds which can be mixed to form new materials. In electrochemically self-assembled hybrid thin films, the inorganic and organic components remain individual but are hybridized by chemical interactions. In this thesis, I aimed to clarify the formation principle, complexation mechanism of CuSCN/organic dyes, and the mechanism of incorporating organic dyes in the electrochemical self-assembly phenomenon.

This Ph.D. thesis is composed of the following nine chapters. In Chapter 1, the history and development of electrodeposition technology and inorganic-organic hybrid materials are reviewed, and Chapter 2 is devoted to the electrochemical analysis of the electrodeposition reaction of CuSCN which is the basis for the contents of the following thesis. In Chapter 3, we investigate the organic dye selectivity of CuSCN in the electrochemical self-assembly of CuSCN/organic dye hybrid thin films by hybridizing CuSCN with nine different organic dyes. The complexation of CuSCN with organic dyes with different structures was experimentally clarified, and it was found that the complexation mechanism was based on the so-called HSAB rule in which a hard acid combines with a hard base and a soft acid with a soft base and also on the partial substitution reaction of cations and Cu(I). This study enabled us to predict the structure of the dye that complexes with CuSCN. In Chapter 4, I discussed the effect of the hybridization of organic dye with CuSCN on the crystal growth of CuSCN and the hybridization state. In the case of the hybrid thin films of CuSCN and stilbazolium dye DAST, when the concentration of DAST in the solution is high concentration conditions, the dye loading is limited by diffusion of DAS molecules and then obtained hybrid structures which DAS molecules is occluded into CuSCN crystal grains. On the other hand, at high concentration of DAST, the dye loading reaction is limited by surface formation resulting in a composite film with a unique nanostructure in which the two are phase-separated, achieving the creation of different composite structures such occluded or phase-separation hybrids. Furthermore, a phase transition from β -CuSCN to α -CuSCN was observed when the highest concentration of DAST was added. In Chapter 5, the mechanism of dye loading in the CuSCN/DAS hybrid thin films as discussed in Chapter 4 was elucidated. The diffusion limited loading reaction was described by the Levitch equation while the surface reaction limited loading

reaction was considered as an equilibrium reaction on the electrode surface. Thus, the dye loading reaction was successfully interpreted by integrating physical chemistry phenomena such as material diffusion, equilibrium reaction on the electrode surface, and chemical stability. In Chapter 6, I confirmed the certainty of the dye-loading mechanism shown in Chapter 5 by using a stilbazolium dye with a different substituent from DAS. The difference of substituent gives effect to the magnitude of dipole moment and affinity with CuSCN. Therefore, it should be changed the stability of hybridization with CuSCN depending on each stilbazolium dyes and it confirmed. Chapters 7 and 8 show the diversity and potential of CuSCN/organic dye hybrid thin film prepared by electrodeposition for the creation of functional materials as an application development. In Chapter 7, the cationic dye neutral red (NR) and CuSCN composite films were electrochemically reduced to metallic Cu/NR hybrid thin films, and their application to CO₂ reduction electrocatalysts was investigated. When the electrochemical characteristics of the Cu thin film obtained by reducing pure CuSCN without NR and the Cu/NR thin film obtained by reducing the CuSCN / NR composite film under carbon dioxide were investigated. The case of Cu/NR hybrid film was found unique phenomena that the rising current expecting CO₂RR current shifting to low potential depending on potential cycles. In Chapter 8, we attempted to fabricate CuSCN/TCNI/TCNQ hybrid films in which charge transfer (CT) occurs between organic molecules between TCNI and TCNQ for extracting the functions of the hybrid films. I found that both TCNI and TCNQ can be hybridized with CuSCN respectively. Furthermore, CuSCN/TCNI/TCNQ hybrid films was obtained when both organics add into CuSCN deposition bath. This hybrid thin film shows the absorption spectra that not just superposition spectra, it observed CT-induced optical absorption between organic molecules. Chapter 9 summarizes this work and concludes that the inorganic-organic hybridization phenomenon follows the usual physical chemistry concepts of mass transport, chemical stability and equilibrium, and reaction kinetics. This Ph. D. thesis dramatically advances our understanding of the formation principles and phenomena of electrochemical self-assembly of inorganic/organic hybrid thin films.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 4 年 2 月 9 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 吉田 司

副査 岡田 修司

副査 増原 陽人

副査 松嶋 雄太



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	専攻・分野名 物質化学工学専攻 氏名 津田勇希		
論文題目	Electrochemical self-assembly of CuSCN/Organic dye hybrid thin films (CuSCN/有機色素ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化)		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 4 年 1 月 18 日～ 令和 4 年 2 月 9 日
論文公聴会	令和 4 年 2 月 9 日	場 所	工学部 11 号館未来ホール
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 4 年 2 月 9 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文は、p 型無機半導体である CuSCN と有機色素のハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化現象について、その原理解明と制御手段の確立に取り組んだ。第 1 章では材料やハイブリッド薄膜電析と応用の歴史を概観し、本研究課題の意義を解説した。第 2 章では、CuSCN の電解析出を支配する物質輸送過程を定量的に解明した。第 3 章では、色素複合化の選択律を系統的な実験により明らかにした。HSAB 則に従うソフト性の高い Lewis 塩基性官能基を有する色素の Cu(I) サイトへの配位や、カチオン性色素の Cu(I) イオンへの置換が複合化の化学原理であることを証明した。第 4 章では、ジメチルアミノスチルバゾリウム(DAS)色素と CuSCN の複合化について、浴中 DAS 濃度が組成、ナノ構造、結晶成長に与える影響を詳細に調べ、低 DAS 濃度域では、拡散律速で CuSCN 結晶粒中に導入され、ある濃度以上になると表面反応によって色素導入が規制され、ナノスケールで無機有機が相分離した複合膜を形成する反応機構のスイッチングとハイブリッド構造の作り分けが起こることを突き止めた。第 5 章では、CuSCN/DAS ハイブリッド形成の物理化学モデルを構築し、色素導入スイッチングの定量的記述を果たした。レビッチモデルで記述される拡散律速導入に対し、高 DAS 濃度域では CuSCN:DAS=2:1 の錯体表面濃度が膜成長過程で不変であり、その安定度定数によって膜組成が支配されることを明らかにし、機構変化の境界を記述する数理モデルを完成させた。第 6 章では、電子供与性/求引性の異なるメトキシ基とシアノ基を有する MTS, CNS スチルバゾリウム色素を用いた製膜分析実験を通じて、前記モデルの普遍性を証明すると共に、界面錯安定度によるスイッチング現象の定量表現に成功した。第 7 章では、ニュートラルレッド(NR)とのハイブリッド膜電析と CO₂ 還元電極触媒への応用に取り組み、機能材料創出への多様性と可能性を示した。第 8 章では本研究を総括し、無機有機複合化現象が物質輸送、化学安定度と平衡、反応動力学といった通常の物理化学概念に従い、それらの複合で定量把握制御可能な材料合成手段であると結論を得ている。本研究は、無機有機ハイブリッド薄膜の電気化学的自己組織化現象の理解を飛躍的に高める内容と成果で、研究テーマには新規性・独自性があり、自ら研究を計画・遂行するための専門的知識を基に、研究背景・目的が正しく述べられていた。学位論文の構成は適切で、体裁も整っており、記述が論理的で、設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられていた。また、本研究の内容の一部は申請者が 5 報の国際学術誌と 20 件の国際会議において発表している。これらを総合し、合格と判断した。なお、本論文は研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して口頭により最終試験を行った。最終試験は学位論文を中心とした 45 分の口頭発表、ならびに 40 分の質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分であり、博士として必要とされる専門知識および研究能力を十分に備えているものと判断し、合格と判定した。