

京都大学	博士 (工学)	氏名	三浦隆太郎
論文題目	電析を用いた材料プロセッシングにおける能動的浴設計 Studies on the Active Design of Aqueous Electrolytes for the Electrochemical Deposition of Materials		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、水溶液からの電析を用いた材料プロセッシングにおいて、単なる試行錯誤によらない浴設計を活用したいいくつかの研究テーマに取り組んだ内容である。具体的には、<math>\text{Cu}_2\text{O}</math> 薄膜を素地とし、その素地を溶解させることなくさらに電析で <math>\text{CuO}</math> を積層することができる電析浴設計と電析挙動の調査、水素が電析コバルトの結晶形に与える影響を考察するために水素発生が抑制された浴の設計とその電析物の評価、ならびにアルカリ性銅(II)乳酸浴において電位-pH 図を活用した浴設計による電析 <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> の銅(II)乳酸錯体種と配向性や半導体物性の相関の調査、といった熱力学あるいは速度論に基づいた水溶液系の浴設計という観点から幅広い電析研究を遂行した結果をまとめたものであり、序論、3つの章、ならびに結論から構成されている。</p> <p>序論では、水溶液からの電析を用いた材料プロセッシングの概要として、水溶液系の電析プロセスの歴史と実用例などについて述べた。また、目的の材料を電析プロセスによって得るには浴設計が非常に重要であることを過去の研究例をもとに示した。具体的には電析浴に加える添加剤の選択や、特に本論文の第2章のキーワードである水和物溶解体を用いた新規電析浴を活用した電析例や、第3章のキーワードである電位-pH 図を活用した浴設計例について紹介し、水溶液を用いた材料プロセッシングにおける浴設計の重要性について強調した。</p> <p>第1章では、<math>\text{Cu}_2\text{O}</math> を電析素地として用いたときにその素地を溶解させずに <math>\text{CuO}</math> 電析できる電析浴の設計と、それを実際に用いた <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> 上への <math>\text{CuO}</math> 電析について調べた結果を述べている。多層膜電析の際に必要な浴設計の指針の一つとして、上層の電析浴が下層を溶解(腐食)しないことが必要である。そのための浴設計を、次世代の光水素電極として期待されている <math>\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}</math> 積層薄膜の電析による作製を例に実証している。熱力学データベースから、一価の銅イオンと錯体を形成しにくく、二価の銅イオンと錯体を形成しやすく、かつ比較的安価で汎用性のある配位子を探索した。下層である <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> の溶液中での安定性は浸漬試験をすることで確かめた。その結果モノエタノールアミン(MEA)、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン(Tris)、トリメチレンジアミン(TMDA)が適切な配位子候補として見出され、実際に <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> を溶解させることなく <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> 上へ <math>\text{CuO}</math> 電析させることに成功した。一方、一価の銅イオンと容易に錯形成するため、適さないと考えられたアンモニアが配位子の場合についても <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> 上への <math>\text{CuO}</math> 電析を試みたが、電析後素地の <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> に割れや密着性の低下が見られ、アンモニアは <math>\text{Cu}_2\text{O}</math> 上への <math>\text{CuO}</math> 電析浴には適さないことを実証した。以上から、多層膜を電析する際の浴設計のアプローチとして、本手法の有用性が示されている。</p> <p>第2章では、水素発生が抑制された水溶液から単体コバルト(Co)を電析し、電析膜の結晶形と水素共析について調べた結果を述べている。結晶形と水素発生や水素共析の相関を考察するには、水素発生が抑制された電析浴を用いて比較する必要がある。ここでは水溶液系でありながら水素発生抑制能が高いと期待される水和物溶解体(超濃厚水溶液)に着目してそこからのCo電析を行った。Coの電析電流効率は-0.8V以上の電位で99%以上であり、水素発生が実際に抑制されていることがわかった。しかし、得られた電析Coは電流効率から考えても非常に多い水素を共析していた。さらに、超濃厚水溶液から得られた電析Coは、fcc相を伴っていた。fcc-Coの共析は、室</p>			

温だけでなく、50、75、100 °C といった高温の水溶液から得られた電析 Co においても見られた。室温での超濃厚水溶液からの電析 Co の共析水素量は過去の報告における通常の水溶液から電析した hcp 単相の Co への共析水素量と比べてほとんど変わらないこと、また、高い温度では水素共析量が減少するのにもかかわらず fcc 相の割合がほとんど変わらないことが明らかとなった。このことから、超濃厚水溶液を用いた電析では、fcc-Co の形成には必ずしも多量の水素発生が必要ではなく、fcc-Co の形成には水素以外の要因が関与していることが示唆された。超濃厚水溶液では電析物に水素が取り込まれやすい理由として、プロトンの拡散が非常に遅いため、Co 上での水素発生を律速する Volmer-Heyrovsky 機構が起こりにくくなっていると考察した。高い電流効率にもかかわらず水素は比較的多量に共析するという、超濃厚水溶液を用いた Co 電析における特異な挙動を明らかにし、水素と電析 Co の結晶形に関する新しい知見を得ている。

第 3 章ではアルカリ性銅(II)-乳酸錯体水溶液における錯体種の電析  $\text{Cu}_2\text{O}$  へ与える影響を明らかにするために、電位-pH 図をもとに過電圧を統一した  $\text{Cu}_2\text{O}$  電析条件を設計し、錯体種と配向性、半導体特性の相関を調べた。低 pH で得られる電析  $\text{Cu}_2\text{O}$  の配向性は  $\langle 100 \rangle$  優先配向であったのに対し、pH 10 を境とした高 pH 側ではこれが  $\langle 111 \rangle$  優先配向に変化した。また、配向性と同様に、pH 10 付近を境に比抵抗やキャリア密度にも大きな変化がみられたことから、それらと錯体種との間に強い相関があることが明らかになった。錯体種と半導体特性の相関は、以下のように考察している。銅(II)-乳酸錯体種の対称性による Cu(II)種の還元されやすさと、浴の pH (OH<sup>-</sup>活量)、および  $\text{Cu}_2\text{O}$  電析反応を通じた OH<sup>-</sup>の局所的な供給が、 $\text{Cu}_2\text{O}$  のキャリアをもたらす Cu<sup>+</sup>の欠損の多寡に影響をおよぼし、キャリア密度や導電性が変化したとの機構である。また、電析の際の電流密度と得られる  $\text{Cu}_2\text{O}$  の配向性にも関連性が見られた。銅(II)-乳酸錯体種によって電析  $\text{Cu}_2\text{O}$  のキャリア密度や導電性が変化し、それが電流密度を決定し、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の熱力学的な結晶形態に影響を与える。その結果、結晶成長の過程で基板と鉛直な方向に速い成長方位を向けている結晶粒以外は淘汰されて配向性が決まると考察した。すなわち、銅(II)-乳酸錯体種が直接的に電析  $\text{Cu}_2\text{O}$  のキャリア密度や比抵抗に影響し、間接的に電流密度や配向性を支配したと考えられる。

結論では、本論文で述べた研究成果について総括するとともに、工学的な意義について総括している。

氏名	三浦隆太郎
----	-------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、電析を用いる材料プロセスを構築するにあたり、単純な試行錯誤によらない能動的な浴設計を活用した3つの研究成果をまとめたものであり、序論と3つの章および結論から構成されている。

序論では水溶液からの電析を用いた材料プロセッシングの応用例を述べるとともに、電析プロセスにおける浴設計の重要性について具体例を交えながら説明している。

第1章では、 $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜を素地とし、その素地を溶解させることなくさらに電析で  $\text{CuO}$  を積層することができる電析浴設計と、実際の電析挙動を調べた結果を述べている。熱力学データベースから、一価の銅イオンよりも、二価の銅イオンに対して錯形成しやすく、かつ安価で汎用性のある配位子を探索している。その結果、アミン系の3つの配位子を候補として見出すとともに、実際の  $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$  積層膜形成に成功している。

第2章では、水溶液からの単体コバルトの  $\text{Co}$  電析について、電析膜の結晶形 ( $\text{hcp}$  相や  $\text{fcc}$  相) と水素共析の相関について調べた結果を述べている。結晶形と水素発生や水素共析の相関を考察するには、水素発生が抑制された電析浴との比較が重要であり、ここでは水溶液でありながら水素発生が抑制可能な系として水和物融体を活用した電析浴を設計している。その結果、水和物融体からは、高い電流効率で  $\text{Co}$  を電析できることを実証した。一方で、得られる電析  $\text{Co}$  の結晶形や水素共析量を調べ、高い電流効率にもかかわらず水素共析量は必ずしも低減されていないという、超濃厚系の  $\text{Co}$  電析における特異な挙動を明らかにしている。

第3章では、アルカリ性の銅(II)-乳酸錯体水溶液からの  $\text{Cu}_2\text{O}$  電析において、存在し得る2つの銅(II)錯体種が配向性や半導体特性へ与える影響を調べた結果を述べている。配向性や半導体特性を比較検討するためには析出過電圧を統一した上で議論することが好ましい。本研究では、新たに描かれた電位-pH 図で、錯体種との相関についての知見を得ており、錯体種が電析  $\text{Cu}_2\text{O}$  の配向性や半導体特性に直接的あるいは間接的にどのような影響をおよぼすのか詳細に考察している。

結論では、本論文で得られた研究成果を総括している。

以上、本論文では、熱力学あるいは速度論に基づいた水溶液系の浴設計という観点から幅広い電析研究を遂行した結果を述べ、それぞれにおいて課題の解決に至っている。これらの結果はまた、新規な学術的知見もともなっており、学術上、實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、令和5年2月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。