

ふりがな	そね こうじ																		
氏名	曾根 浩司																		
学位	博士 (工学)																		
学位記番号	新大院博 (工) 第266号																		
学位授与の日付	平成 20年 3月 24日																		
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当																		
博士論文名	「Studies on electrochemical synthesis and electron transfer analysis of new nanocomposite materials composed of metal oxide semiconductors and functional molecules」 (金属酸化物半導体と機能分子から成る新規なナノコンポジット材料の電気化学的合成および電子移動解析に関する研究)																		
論文審査委員	<table border="0"> <tr> <td>主査</td> <td>青木俊樹</td> <td>教授</td> </tr> <tr> <td>副査</td> <td>坪川紀夫</td> <td>教授</td> </tr> <tr> <td>副査</td> <td>田中真人</td> <td>教授</td> </tr> <tr> <td>副査</td> <td>金子隆司</td> <td>教授</td> </tr> <tr> <td>副査</td> <td>山内 健</td> <td>准教授</td> </tr> <tr> <td>副査</td> <td>八木政行</td> <td>准教授</td> </tr> </table>	主査	青木俊樹	教授	副査	坪川紀夫	教授	副査	田中真人	教授	副査	金子隆司	教授	副査	山内 健	准教授	副査	八木政行	准教授
主査	青木俊樹	教授																	
副査	坪川紀夫	教授																	
副査	田中真人	教授																	
副査	金子隆司	教授																	
副査	山内 健	准教授																	
副査	八木政行	准教授																	
<p>博士論文の要旨</p> <p>分子エレクトロニクスおよび光エレクトロニクスは分子デバイス構築の基礎となる分野であるため高い関心が寄せられている。分子エレクトロニクスや光エレクトロニクスを飛躍的に発展させるためには、新規な機能分子の設計・開発に加え、機能分子と高分子、粘土化合物、半導体などの固体材料とのナノコンポジット化が重要であると考えられる。酸化タングステン (<math>WO_3</math>) は安定な n-型半導体であり、また <math>H_xWO_3</math> (青色) / <math>WO_3</math> (無色) の酸化還元に基づくエレクトロクロミック特性を有するため、光触媒、エネルギー変換デバイス、表示デバイスなどへの応用が期待されている。しかし、<math>WO_3</math> と機能分子のナノコンポジット化の研究はこれまでほとんど報告されていない。トリス (2,2'-ビピリジン) ルテニウム (II) 錯体 (<math>[Ru(bpy)_3]^{2+}</math>) は、溶液および固体中での酸化還元および発光特性がよく研究されており、また <math>Ru^{II}</math> (橙色) / <math>Ru^{III}</math> (無色) の酸化還元に基づくエレクトロクロミック特性を有するため、様々な光・電子デバイスへの応用が期待されている。本博士論文研究では、電解溶液中の過酸化タングステン酸 (PTA) から電極基板上に <math>WO_3</math> 膜が還元的に電解析出される反応に着目して、電気化学的手法を用いた <math>WO_3</math> と <math>[Ru(bpy)_3]^{2+}</math> のナノコンポジット化を研究し、<math>WO_3</math> / <math>[Ru(bpy)_3]^{2+}</math> / PSS ナノコンポジット膜の合成および電子移動解析に関する研究成果がまとめられている。</p> <p>第 2 章では、<math>WO_3</math> と <math>[Ru(bpy)_3]^{2+}</math> のナノコンポジット膜の合成、および合成した膜のエレクトロクロミック応答についてまとめられた。電解溶液中にポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) を添加して過酸化タングステン酸 (PTA) と <math>[Ru(bpy)_3]^{2+}</math> の静電的相互作用を制御することにより、<math>WO_3</math> / <math>[Ru(bpy)_3]^{2+}</math> / PSS ナノコンポジット膜を合成することに成功した。この膜のサイクリックボルタモグ</p>																			

ラム (CV) では 0.09 V のフラットバンド電位以下の  $H_xWO_3 / WO_3$  の酸化還元応答に加え、1.03 V に  $Ru^{II} / Ru^{III}$  の可逆的な応答が見られた。また、この膜は -0.5 V で緑色、0.4 V で黄色、1.5 V で無色となり多重エレクトロクロミック応答を示された。

第 3 章では、ナノコンポジット膜中の電荷輸送についてまとめられた。0.4 V から 1.7 V に電位ステップさせたとき、 $Ru^{II}$  から  $Ru^{III}$  への酸化反応は約 0.3 秒で終結し膜中の電荷輸送が非常に高速であることが示された。見掛けの拡散係数がステップ電位に比例して増加したことから、膜中の電荷輸送が膜の導電性に影響されることが示され、 $WO_3$  の伝導帯を經由する電荷輸送機構が示唆された。また、この膜では  $Ru^{II} / Ru^{III}$  の可逆な酸化還元応答が可能であることから  $WO_3$  と  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  の界面でのオーミック接合の形成が示唆された。

第 4 章では、ナノコンポジット膜に混合原子価鉄シアノ錯体プルシアンブルー (PB;  $Fe^{II}-Fe^{III}$ ) を積層した ( $WO_3 / [Ru(bpy)_3]^{2+} / PSS$ ) / PB 二層膜が作製され、PB の酸化還元応答が研究された。二層膜の CV では、 $Ru^{II} / Ru^{III}$  および  $H_xWO_3 / WO_3$  の酸化還元応答が 1.03 V および 0.09 V 以下に示されたが、PB に基づく電気化学応答は観察されなかった。しかし、CV と同時に測定した吸収スペクトル変化では PB に由来する 716 nm 付近の強い吸収帯の増減が観察された。二層膜ではプルシアンホワイト (PW;  $Fe^{II}-Fe^{III}$ ) の酸化および PB の還元がそれぞれ  $Ru^{II} / Ru^{III}$  および  $H_xWO_3 / WO_3$  の酸化還元を介して進行するため、PB のエレクトロクロミック・ヒステリシス特性が誘起されることが示された。

第 5 章では、ナノコンポジット膜に混合原子価鉄-ルテニウム錯体ルテニウムパープル (RP;  $Fe^{III}-Ru^{II}$ ) を積層した ( $WO_3 / [Ru(bpy)_3]^{2+} / PSS$ ) / RP 二層膜が作製され、RP の酸化還元応答が研究された。二層膜の CV では、 $Ru^{II} / Ru^{III}$  および  $H_xWO_3 / WO_3$  の酸化還元応答に加え 0.61 V に新たな酸化還元応答が出現したが、RP に基づく電気化学応答はみられなかった。CV の 0.61 V の酸化波に対応して  $Ru^{II}$  に基づく 470 nm の吸光度が減少したことより、0.61 V で  $Ru^{II}$  が  $Ru^{III}$  へ酸化されることが明らかにされた。ナノコンポジット膜における  $Ru^{II} / Ru^{III}$  の酸化還元電位 (1.03 V) に比べ、0.42 V も負側の電位へシフトすることが示された。この電位シフトは RP の  $[Ru(CN)_6]^{4-}$  部分による  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  の安定化で説明された。この二層膜では PB と同様にルテニウムホワイト (RW;  $Fe^{II}-Ru^{II}$ ) の酸化および RP の還元がそれぞれ  $Ru^{II} / Ru^{III}$  および  $H_xWO_3 / WO_3$  の酸化還元を介して進行するため、RP のエレクトロクロミック・ヒステリシス特性が誘起されることが示された。

第 6 章では、( $WO_3 / [Ru(bpy)_3]^{2+} / PSS$ ) / PB 二層膜の光増感反応についてまとめられた。ナノコンポジット膜へ可視光を照射した場合、定常的な光電流は観察されなかったが、二層膜では定常的なアノード電流が観察された。これと同時に測定した PB に基づく 716 nm の吸光度変化では、光照射により吸光度が増大したことより PW が PB へ酸化されることが示されたが、生成した PW は全体の 10% 程度であった。光電変換効率の光作用スペクトルは 450 nm で最大となり  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  の金属-配位子電荷移動吸収帯と一致したことより、光アノード電流は  $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  の光吸収が関与していることが示された。 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$  の光励起状態から  $WO_3$  の伝導帯への電子移動により  $Ru^{III}$  が生成し、PW から  $Ru^{III}$  への電子移動により PB が生成する機構が示唆された。

#### 審査結果の要旨

電解溶液中の過酸化タングステン酸から  $\text{WO}_3$  膜が還元的に電解析出する反応に着目して、ルテニウム(II)錯体と  $\text{WO}_3$  の複合膜を電解合成する研究が実施された。アニオン性の過酸化タングステン酸とカチオン性のルテニウム錯体間の静電的相互作用により電解溶液中で沈殿が生じるため、複合膜の合成は困難であったが、電解溶液中に高分子電解質を添加してその静電的相互作用を抑制することにより、 $\text{WO}_3 / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / \text{PSS}$  ナノコンポジット膜を合成することに成功した。 $\text{WO}_3 / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / \text{PSS}$  ナノコンポジット膜の合成およびキャラクタリゼーションは種々の分析データに基づき、的確にまとめられている。

このナノコンポジット膜はマルチカラーエレクトロクロミック特性を示すだけでなく、膜中の電荷輸送が  $\text{WO}_3$  の伝導帯を経由して達成されるため、非常に速いルテニウム錯体の電気化学応答を示すことを明らかにした。ナノコンポジット膜中の電気化学特性を研究する中で、 $\text{WO}_3$  と  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  のオーミック接触および  $\text{WO}_3$  の伝導帯を経由する電荷輸送機構は論理的に実証されている。さらに、複合膜の界面特性に着目して、ナノコンポジット膜上に鉄混合原子価錯体膜を積層させた二層膜を合成し、鉄混合原子価錯体膜のエレクトロクロミック・ヒステリシス特性を初めて創出することにも成功した。二層膜の合成およびキャラクタリゼーションは豊富な実験データを用いて的確にまとめられており、二層膜の電気化学特性は分光化学データと組み合わせて定量的に実証されている。

以上のことから、本論文は新規かつ重要な研究成果を多く含むことが認められ、博士論文に十分値するものと認定した。