



Title	鉄腐食に伴うイオン分離現象とそれを利用した水中結晶光合成 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	村上, 俊太郎
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14872号
Issue Date	2022-03-24
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/85278">https://hdl.handle.net/2115/85278</a>
Rights(URL)	<a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>
Type	doctoral thesis
File Information	Shuntaro_Murakami_abstract.pdf, 論文内容の要旨



## 学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 村上 俊太郎

### 学位論文題名

鉄腐食に伴うイオン分離現象とそれを利用した水中結晶光合成

(Aqua-ionic splitting phenomena via iron corrosion and application to submerged photo-synthesis)

水中結晶光合成 (SPSC) 法は酸化物半導体作製技術の一つであり、水中における金属の腐食現象を利用しながら光を作用させることで、簡便かつクリーンにナノ構造を持つ酸化物を作製することができる。従来の SPSC 法では適用可能な金属種が亜鉛、銅、鉄の三種類のみと少なく、汎用性の高い技術とは言えなかった。これは純水中において腐食しやすい金属種が限られているためであり、溶液の変更を行うことで新たな金属種への適用が期待できる。そこで我々は SPSC 法への適用例がないタングステンに着目し、クロミズムや可視光応答型光触媒の性質を持つタングステン酸化物の作製を試みた。また SPSC 法は水中の金属腐食現象と強く関連しており、光照射下での腐食現象の知見も求められている。SPSC 法では半導体効果による水の分解反応や、光ラジカル反応が重要な要因となっているため、水中の金属腐食に伴う実質的な水の分解反応について解析を行うことは、SPSC 法の更なる発展につながると予想される。本研究においてはまず、過酸化水素を使用した SPSC 法によってタングステン酸化物を作製すること、水中鉄腐食に伴う水のイオン分離現象を解析することの二項目について取り組んだ。加えて、その二つの技術を融合することで、良好なクロミズムを有する鉄ドーパのタングステン酸化物を作製することを試みた。

本論文は、5つの章で構成されている。

第一章は序論であり、酸化物半導体や既存の作製手法を述べたうえで水中結晶光合成法の利点と腐食現象との関係について述べた。また、タングステン酸化物とクロミズムについて概要を記述し、本研究の目的を述べた。

第二章においては、純水の代わりに過酸化水素を用いた水中結晶光合成法による、タングステン酸化物の作製について検討した。金属タングステンは過酸化水素中で容易に溶解し、その溶液に紫外光を照射することにより、三酸化タングステン  $WO_3$  またはタングステン酸  $H_2WO_4$  の二種類のタングステン酸化物を作製できることを見出した。生成した  $WO_3$  または  $H_2WO_4$  は、従来手法であるアニーリングによって得られた酸化物よりも粒径が小さく、数百ナノメートル程度の細かい粒子であった。 $WO_3$  はフレーク、 $H_2WO_4$  は正方形プレート状であり、既報のタングステン酸化物の形状と一致した。過酸化水素濃度を 15 wt.% 以下に調整することで  $WO_3$  が、25 wt.% 以上に調整することで  $H_2WO_4$  が晶出するため、濃度の調整によって晶出する酸化物種を制御できることが分かった。晶出の際の反応には、紫外光の照射に起因する過酸化水素の分解とヒドロキシラジカルと呼ばれるラジカル種の反応がキーとなっており、紫外光の照射が必須であることを明らかにした。また作製した  $WO_3$  粒子を、電気泳動堆積 (EPD) 法にて ITO ガラス上に塗布し電圧を印加したところ、薄い黄青色から濃青色へと変化したため、このデバイスはエレクトロクロミズムを有することが分かった。

第三章においては、水中鉄腐食に伴う水のイオン分離現象 (AiS) を BTB 溶液によって可視化し、新規な解析を行うことを検討した。鉄試料を導電性を有する塗料にて部分的に防食し、BTB 溶液

と寒天粉末を混合した BTB 寒天ゲルに浸漬することで、水が水素イオンと水酸化物イオンに分離する「水のイオン分離現象」を可視化した。防食処理を行っていない部分からは水素イオンが、防食処理を行っている部分からは水酸化物イオンが生成・拡散している様子が可視化された。また第二章にて扱った、アニーリングによって作製した  $\text{WO}_3$  ロッドを水素検知に活用することで、水素発生の様子も可視化した。これらの事実から鉄腐食に伴う AiS 反応のメカニズムを考察したところ、塗料によるマクロ的な防食効果によって、腐食現象が起こる領域が分けられることで反応が進行することが明らかとなった。得られた BTB 寒天ゲルのカラーパターンから水素イオンの拡散係数測定に挑戦し、色調強度の変化から  $D=1.39 \times 10^{-3}(\text{mm}^2/\text{s})$  という値を得た。この数値を用いて計算機シミュレーションを行うことで、AiS 反応による BTB 溶液のカラーパターンの再現に成功した。章の後半では、媒体をゲルから蒸留水に変更して水のイオン分離現象を起こすことで、SPSC 法に利用可能な、鉄イオンを含むイオン分離水の作製にも成功した。

第四章においては、AiS 反応を活用して作製したイオン分離溶液と、金属タングステンが溶解した過酸化水素水を混合して SPSC 法を適用することで、鉄元素をドーブしたタングステン酸化物  $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}(n=0.33, 1, 2)$  の作製について検討した。SPSC 法で作製した純粋なタングステン酸化物は、エレクトロクロミズムのみを発現する材料であったが、作製した  $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  はフォトクロミズムをはじめ、 $\gamma$ 線や電子ビーム、ヘリウムイオンビームに対してクロミズムを示す汎用性の高い材料であることが分かった。 $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の平均粒径は 4 nm 程度であり、SPSC 法で作製したタングステン酸化物よりも非常に細かいナノ粒子となっていることが確かめられた。クロミズムの反応メカニズム解析は EELS を用いて行い、タングステンと鉄の両イオンの同時酸化還元反応によってクロミズムが発現することを明らかにした。通常のタングステン酸化物におけるクロミズムのメカニズムは、タングステンイオンの酸化還元反応にのみ依存するため、この反応は新規のものであることが分かった。また、作製した  $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  はナノ粒子を含む溶液として存在しているため、ゲルやシート状への加工が容易であり、どの形態でも同様のクロミズムを発現することができた。

第五章は本論文の総括である。本論文では、過酸化水素を使用した SPSC 法によるタングステン酸化物作製についての検討、SPSC 法に関連する水中鉄腐食に伴う水のイオン分離現象の解析、及びその二つの技術をもとにした鉄ドーブのタングステン酸化物の新規作製について研究を行った。そこで筆者は、過酸化水素中に金属タングステンを溶解させて光照射を行う手法により、タングステン酸化物を作製することに成功し、SPSC 法に適用可能な金属種を拡張させた。また水中鉄腐食に伴う水のイオン分離現象を可視化することで、イオン種の拡散係数が可能である他、SPSC 法に適用できるイオン分離水の作製手法を見出した。最後にこれらの技術を組み合わせることで、光や様々な放射線に対してクロミズムを発現する鉄ドーブタングステン酸化物  $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  の新規合成に成功した。作製した鉄ドーブタングステン酸化物は汎用性の高いクロミズムを有するため、検知材料研究分野において様々に活用可能であると考えられる。本研究では、SPSC 法において使用する元素や溶液を変更することにより、適用可能な金属種の拡張や良好な特性を有する材料の作製を行えることを明らかにした。ここで得られた知見は SPSC 法の更なる発展に結びつき、サステイナブルかつクリーンな技術が求められる現代において、有望な手法の一つとなることが期待される。