



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_review.pdf, 審査の要旨



## 学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士(工学) 氏名 村上 俊太郎

審査担当者 主査教授 渡辺 精一  
副査教授 上田 幹人  
副査教授 柴山 環樹  
副査准教授 沖中 憲之

## 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、鉄の三種類程度と少なく、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。そこで本研究では 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。

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  $\text{WO}_3$  またはタングステン酸  $\text{H}_2\text{WO}_4$  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  $\text{WO}_3$  または  $\text{H}_2\text{WO}_4$  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。 $\text{WO}_3$  はフレーク、 $\text{H}_2\text{WO}_4$  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  $\text{WO}_3$  が、25 wt.% 以上に調整することで  $\text{H}_2\text{WO}_4$  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。

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。

これらの研究結果は、環境低負荷なナノ材料創製技術に関して新たな知見を与えるものであり、材料工学の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。