



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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.k14872
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/94573
Type	doctoral thesis
File Information	Shuntaro_Murakami.pdf



学位論文

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

令和三年度博士論文

北海道大学 大学院 工学院 材料科学専攻

村上 俊太郎

目次

第1章 序論

1.1	初めに	1
1.2	酸化物半導体	2
1.2.1	酸化物半導体の概要	2
1.2.2	酸化物半導体の製造方法	3
1.2.2.1	ハイドロサーマル法/ソルボサーマル法	3
1.2.2.2	パルスレーザーデポジション法	3
1.2.2.3	化学気相蒸着法	4
1.2.2.4	ゾルーゲル法	4
1.3	水中結晶光合成(SPSC)法	5
1.3.1	水中結晶光合成法の概要	5
1.3.1.1	酸化亜鉛ナノ構造体	5
1.3.1.2	酸化銅ナノ構造体	6
1.3.1.3	酸化亜鉛・酸化銅ヘテロ構造体	6
1.3.2	水中結晶光合成法と腐食	7
1.4	水中鉄腐食現象と水の分離	7
1.4.1	水中鉄腐食現象	7
1.4.2	水の分離	8
1.5	タングステン酸化物とクロミズム	9
1.5.1	クロミズムの概要	9
1.5.2	タングステン酸化物	10
1.6	本論文の目的と概要	12
1.7	参考	13

第2章 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

2.1	緒言	22
2.2	実験方法	23
2.2.1	SPSC 法によるタングステン酸化物作製	23
2.2.2	アニーリングによる三酸化タングステン作製	23
2.2.3	EPD 法による WO_3 薄膜作製とエレクトロクロミック特性	24

2.3	結果と考察	25
2.3.1	タングステン酸化物の晶出と過酸化水素濃度	25
2.3.2	タングステン酸化物の表面・構造解析	27
2.3.3	WO ₃ 及び H ₂ WO ₄ 形成メカニズムと光照射の影響	29
2.3.4	エレクトロクロミック特性評価	31
2.4	小括	34
2.5	参考	35

第3章 鉄腐食に伴う水イオン分離現象

3.1	緒言	49
3.2	実験方法	50
3.2.1	試料と前処理	50
3.2.2	鉄腐食に伴う AiS 現象の可視化	50
3.2.3	水素検知	51
3.2.4	拡散係数測定	52
3.2.5	AiS 現象の計算機シミュレーション	52
3.2.6	AiS 反応による水イオン自発分離	54
3.3	結果と考察	54
3.3.1	BTB 寒天ゲルによる AiS 現象の可視化	54
3.3.2	WO ₃ による水素発生検知	55
3.3.3	AiS 現象の反応メカニズム	56
3.3.4	水素イオンの拡散係数の算出	58
3.3.5	シミュレーションによる AiS 可視化像の再現	59
3.3.6	AiS 現象を利用した水分解	60
3.4	小括	61
3.5	参考	62

第4章 水イオン分離現象と水中結晶光合成法による材料創製

4.1	緒言	76
4.2	実験方法	77
4.2.1	Fe-WO ₃ ·nH ₂ O (n=0.33, 1, 2) の合成	77
4.2.2	フォト・ラジオクロミック実験	78

4.2.3 Fe-WO ₃ ·nH ₂ O (n=0.33, 1, 2)の特性評価	79
4.3 結果と考察	79
4.3.1 クロミズムの性能	79
4.3.2 Fe-WO ₃ ·nH ₂ O (n=0.33, 1, 2)の構造・組成解析	81
4.3.3 SPSC 法による Fe-WO ₃ ·nH ₂ O (n=0.33, 1, 2)の形成メカニズム	82
4.3.4 EELS 解析によるクロミック反応時の Fe-W 両イオンの価数調査と 反応メカニズム	83
4.3.5 脱色反応に与える溶存酸素の影響	85
4.3.6 Fe-WO ₃ ·nH ₂ O のフォトクロミック反応における波長閾値と バンドギャップ	86
4.3.7 クロミック反応中の動的調査	87
4.4 小括	88
4.5 参考	89
第5章 総括	108
謝辞	112
研究業績目録	113

第 1 章

序論

1.1 初めに

地球温暖化をはじめエネルギー・資源量の枯渇・環境問題など、我々の社会を取り巻く問題は多く存在し、将来を見据えた省エネルギー化や技術革新が求められている。それを実現するためには人工光合成や環境発電など、高効率かつ環境にやさしいエネルギー変換システム開発が必要である。こうした技術の開発・研究は地球規模の重要課題であると同時に、包括的に産業界の成長を導く役割を果たす。こうした背景のもと材料科学の分野においても、環境にやさしく持続可能なエコマテリアル及び作製技術そのものの革新が求められている。エコマテリアルとは、製造時の必要エネルギーや二酸化炭素の排出量が少なく、環境負荷の小さい材料のことである。半導体、とりわけ酸化物半導体は光触媒や太陽電池への応用が試みられており、地球上に豊富に存在し比較的安価であるほか、材料としての安定性も高いものも多く、エコマテリアルとしての利用が期待されている。筆者らは、酸化物半導体を作製するための新しいグリーンサステイナブルな技術として、水と光のみを用いる水中結晶光合成(SPSC)法を提唱しており、本手法を活用した材料創製は、上述の問題にアプローチできると考えられる。そこで本論文ではまず、酸化物半導体の一種であるタングステン酸化物について、SPSC 法による作製と基礎的調査を行った。次に、SPSC 法で重要な反応過程のひとつである、水中の鉄腐食現象に伴う「水イオン分離現象」についての解析を行った。最後に、これら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新規のナノ材料創製について検討した。

1.2 酸化物半導体

1.2.1 酸化物半導体の概要

半導体は我々の身の回りの電化製品やモビリティの内部に使用されており、センサーや制御システムの部品として組み込まれている¹。物質には電気を通す性質を持つ「導体」と、電気を通さない性質を持つ「絶縁体」²とが存在しているが、半導体は文字通りその中間の性質を備えた物質である。導体は基本的には金属のことを指し、ガラス・ゴム・プラスチック等は絶縁体の一種である。半導体には、ケイ素・ゲルマニウム等の元素半導体や、リン化ガリウム・ヒ化ガリウム等の化合物半導体が存在するほか、トランジスタ・ダイオードなどの素子単体や、集積回路を総称したものを示すこともある。半導体の中でも、酸化物半導体とは文字通り酸化物からなる半導体のことである。通常酸化物は二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化カルシウムなど、バンドギャップが3 eVより大きく絶縁性を示すものが多い。なおかつ他元素のドーピングが困難であるために、電気的特性を向上させることが難しい。一方で酸化亜鉛³や酸化スズ⁴、酸化インジウム⁵等、高いキャリア密度と移動度を示す酸化物も存在し、そういった性質を持つ化合物半導体のことを酸化物半導体⁶⁻⁹と呼ぶ。酸化物自体は粉や錆びとして我々の身近に存在しており、それらを光デバイスや電子デバイスとして活用するイメージは少ないのかもしれない。酸化物半導体が着目され始めたのは2000年代初頭であり、技術の発展に伴って高品質な酸化亜鉛が得られるようになったことから、紫外発光ダイオード等への応用が注目を浴びるようになった⁹。元素半導体と異なり酸化物半導体はヒ素やリンなどの有害な元素を使用していないため安全であり、自由エネルギーの観点から考えても安定である。また酸化物は半導体以外にも様々な性質を示すため、新しい機能材料としても期待されている。

1.2.2 酸化物半導体の製造方法

酸化物半導体の作製方法に関する研究は、当研究グループも含め現在盛んに行われている。以下に既存の主な半導体作製方法の概要を示す。

1.2.2.1 ハイドロサーマル法 / ソルボサーマル法

ハイドロサーマル (Hydrothermal synthesis, 水熱合成) 法とは、高温高压(100℃, 1 気圧以上)の熱水下で行われる化合物の合成法である^{10,11}。天然のゼオライトや他鉱物等も、天然の水熱条件下で生成されたものとして知られている。高温かつ加圧された熱水には、常温常圧下では水に溶けない物質も溶解するため、様々な物質の合成や結晶成長が可能になる。通常のセラミックスの合成は固相法により行われるが、温度域が 400℃～1200℃程度を要求することが多い。一方、水熱合成法は 100℃～400℃程度の温度域で合成が可能となるため、比較的低温環境下で目的物を得ることができる。人工水晶やゼオライトの合成が有名だが、酸化チタン・酸化マンガン・酸化タングステン等、半導体の性質を有するセラミックス合成の報告例も多数存在する。また、使用する試薬や pH を調整することによって、生成物の形状、サイズ、組成を容易に変化させることが可能なため、我々の研究分野において広く使われている手法である。ソルボサーマル (solvothermal synthesis) 法とは、溶媒が水以外の場合の名称である¹²。

1.2.2.2 パルスレーザーデポジション法

パルスレーザーデポジション (Pulsed Laser Deposition : PLD) 法とは、真空チャンバー内に設置した原料ターゲットに外部からレーザー光を照射することにより、ターゲットから原子を引き剥がし、基板に薄膜を形成する成膜方法である¹³。パルス数を変更することにより用意に膜厚の制御が可能、ターゲットと同じ組成比の薄膜を容易に作製できるなどのメリットがある。PLD 法は室温でも適用可能である他、原子層レベルで製膜制御を行うことができるため、無機物の合

成だけでなく有機物の合成にも活用され始めている。真空蒸着法では調節できるパラメータが基板温度と真空度に限られることに対し、PLD 法はそれらに加えてレーザー波長・フルーエンス、雰囲気ガス(圧力・ガス種)等のパラメータも独立して変更することが可能である。広範囲のパラメータ調整ができる PLD 法は、機能性材料の合成法として有望な手法となっている。

1.2.2.3 化学気相蒸着法

化学気相蒸着(Chemical Vapor Deposition : CVD)法とは、原料ガスを高温下、プラズマ・熱・レーザー等を利用して化学反応を誘起し、基板表面に成膜・堆積させる手法である¹⁴。化学反応を起こさせるエネルギー源によって 3 種類に大別され、熱 CVD、プラズマ CVD、光 CVD にカテゴライズできる。様々な材料の微粒子・薄膜が作製できるメリットがある。原料ガスの組合せにより全く新しい構造や組成の薄膜を作成でき、エレクトロニクスデバイス分野で盛んに利用されているほか、コーティングや材料形成にも用いられている実用技術である。CVD 法は酸化物半導体を始めとして、強誘電体、アモルファスカーボン・シリコン、フラーレンやカーボンナノチューブなどのナノ構造体等、様々な材料作製に適している。

1.2.2.4 ゼルーゲル法

ゼルーゲル法とは溶液から出発して多孔質ゲル、ガラス、セラミックス、有機無機ハイブリッド、ナノコンポジットを作製する材料合成方法である¹⁵⁻¹⁷。高温環境を要求する従来の手法(溶融法・焼結法)に対して比較的低温で合成することが可能である。またファイバー、コーティング膜、粒子など様々なナノ構造体を作ることができるというメリットを持つ。この手法では主に酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコン等の無機酸化物や有機分子がメインターゲットであ

り、出発材料が溶液であるためドーピングも容易に行うことができる。金属酢酸塩や金属アルコキシド溶液中で加水分解と重合反応を引き起こし、溶液をゾルに変化させたのちにゲル化させる。その後ゲルに加熱処理等を行うことで目的物が得られるという仕組みである。

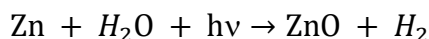
1.3 水中結晶光合成(SPSC)

1.3.1 水中結晶光合成法の概要

先に酸化物半導体の主な合成手法を記したが、ここでは当研究グループで提唱され研究が進められている技術である、水中結晶光合成（Submerged Photo-Synthesis of Crystallites）法について述べる。SPSC 法は水又は水溶液中で金属原料に光を照射することによって金属ナノ酸化物を作製する手法であり、水中で起こる金属の腐食現象に光を作用させ、それらの相互作用によって成される材料作製技術である^{18,19}。上述した既存の酸化物半導体やナノ構造体の作製方法は、高温高圧または真空環境を必要とする場合や、強酸・強アルカリのような毒性の強い薬品の使用を要求することが多い。そのため不純物の影響を受けやすく、プロセスが複雑などのデメリットが存在する。それゆえ、常温常圧下、低環境負荷、なおかつ低コスト実行可能である本手法のメリットは大きい。SPSC 法は常温大気圧下の水溶液又は金属材料に対し、光を照射する操作のみで完結する。そのためプロセスが非常に簡潔であり、目的材料への不純物の侵入を限りなく抑えることができる。それゆえ既存の方法が抱える課題を解決し得る新たなグリーンテクノロジーであると言えよう。当研究グループでは、本手法を活用した金属酸化物作製を数例実現させてきた。ここでは酸化亜鉛、酸化銅及び酸化亜鉛・酸化銅へテロ構造体の作製について記載する。

1.3.1.1 酸化亜鉛ナノ構造体

任意サイズの亜鉛板に液中プラズマ放電処理を行うことで、亜鉛板状に酸化亜鉛層を形成する。この酸化亜鉛層はプラズマ処理によって表面が酸化することで得られるが、溶液中の放電の効果によってナノ～マイクロオーダーの細かい凹凸を持っている。この試料を純水中に浸漬させ、波長 365 ナノメートルの紫外光を照射することによって、ナノロッド・ナノフラワー状の酸化亜鉛ナノ構造体を得られた^{20,21}。また、紫外光照射時間が結晶サイズ・形状に影響を与えており、長時間の照射によって結晶が粗大化し、先端がフラットな形状になることを確認している。酸化亜鉛ナノ構造体作製の際の反応式は以下に示される。酸化亜鉛の形成には水素ガスの発生が伴うことが表されているが、ガスクロマトグラフィーによってこの事実を確認している。



1.3.1.2 酸化銅ナノ構造体

酸化亜鉛ナノ構造体と同様の手法によって、酸化銅ナノ構造体も得られることが明らかとなっている。酸化銅はナノフラワー状の構造が主として形成される^{22,23}。銅板に液中プラズマ処理を施すことで酸化銅層が得られるが、その層上に種結晶である酸化銅ナノバンプスが形成される。その部分に紫外光が作用することで、ナノバンプスを中心として様々な方向に結晶が成長し、ナノフラワー状の構造体を得られる。本手法により作製した酸化銅ナノ構造体はアンチバクテリア特性を有することが確認された。

1.3.1.3 酸化亜鉛・酸化銅ヘテロ構造体

ヘテロ構造体とは主として異なる半導体同士が接合して作られた構造体である。半導体には p タイプと n タイプが存在し、p-n、p-p、n-n 接合の 3 種がある。接合によって整流性や光起電力効果に特異性が見られるほか、バンドギャップ

の歪み等も起こるため、ヘテロ構造体は盛んに研究されている。亜鉛・銅ナノ構造体をそれぞれ形成した金属板を接触させ、従来の水中結晶光合成法と同様に水中に浸漬する。それに対し紫外光を照射することで酸化銅上に酸化亜鉛が形成したナノ構造体を得られる。この手法は水中で別種の金属同士を接触させたときに起こる「ガルバニック腐食」を利用したものであり、ガルバニック SPSC 法²⁴と呼ばれる。得られた構造体に光を照射すると、ヘテロ構造ではないものに比べて高い起電力を実現でき、新たな光機能デバイス作製手法として期待されている。

このように、水中結晶光合成法は従来手法と比較して簡便な手法でありながら、様々な機能性材料の作製を実現させてきた。SPSC 法では、水中で起こる(光)腐食現象と照射された光そのものの相互作用が非常に重要な働きをしている。

1.3.2 水中結晶光合成法と腐食

基本的に水中結晶光合成法では、金属板状に酸化物層を形成する過程で液中プラズマ処理を行うため、表面に微細な凹凸が作られる。そのため表面の凹凸には多数の隙間が存在することとなり、隙間腐食が起こりやすい環境となっている。隙間に侵入した溶液では酸素濃度が低くなることで、酸素の濃淡による濃淡電池が形成され、隙間部での腐食が進行しやすくなる。上述したガルバニック水中結晶光合成法では、異種金属同士の電位差によって生じる腐食を利用している。腐食は基本的には自発的に進行し、外部から特別な操作を行う必要ないため、本手法は簡便かつ簡潔に行うことが可能となっている。

1.4 水中鉄腐食現象と水の分離

1.4.1 水中鉄腐食現象

腐食とは金属等の固体材料が周囲環境の物質と化学的・電氣的に反応して、表面から劣化・損傷を起こし、金属としての特性が失われていくことをいう。水分が存在する場合の腐食を湿食、高温気体中で生じる腐食を乾食というが、腐食の大部分を占めるものが湿食である。水中における金属腐食は電気化学的反応に基づいて進行し、アノード部とカソード部の形成に伴う酸化還元反応によって引き起こされる。アノード部では金属が溶け出すことで金属イオンとなって溶液中に移行する。一方カソード部では金属溶解に伴う電子を受け取ることで、溶液中の pH に依存して水素発生、水生成、水酸化物イオン生成反応のいずれかが起こる。とりわけ鉄の腐食現象は良く知られたものであり、赤さびや黒さびなど様々な酸化物・水酸化物が形成される^{25,26}。当研究グループでは、SPSC 法を活用した鉄酸化物についての報告をすでに行ってきた。そこでは主に水中で酸化物に光を作用させた際の半導体効果、及び生成する電子－正孔対による水分解による形成メカニズム解析に重点を置いている。SPSC 法は水・物質・光の三作用による手法であるが、これまでは物質と光の相互作用を中心に扱ってきた。腐食はいわば水・物質の相互作用のことであり、腐食に対する考察を深め知見を増やす必要がある。

1.4.2 水の分離

水の電気分解とは、水に電圧を加えることで負極では還元反応により水素が発生し、正極では酸化反応によって酸素が発生する現象である^{27,28}。この現象はおよそ 200 年前から知られている。水の電気分解を活用することで極めて高純度な水素を得ることが出来るが、その利用は小規模なものにとどまっており、水の電気分解による水素の製造量は全世界の水素生産量の約 4%にすぎない。水の電気分解では電気エネルギーの投入が必要となるが、再生可能エネルギーを用いることによってクリーンなエネルギー源と見なすことが出来る²⁹。典型的な

水の電気分解装置はアノード、カソード、電源、電解液から構成されている。電圧を印加すると、負極に電子が流れ、水素イオンと電子の反応によって水素ガスが発生する³⁰。電解のバランスを保つため、正極側の水酸化物イオンが電子を放出し、負極側に電子が流れる。また、水素イオンと水酸化物イオンが存在する状態、すなわち水がそれらにイオン分離した状態を作ることが出来、これはアルカリイオン水を作製する際の状態とほぼ同じである。水のイオン分離では反応式($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$)のように水を水素イオン及び水酸化物イオンに分離する。一方で水の電気分解の反応式は($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$)のように表される。水の電気分解に必要な電圧が 1.23 V に対し、水イオン分離に必要な電圧が 0.83 V なため、後者の現象の方が低エネルギーで起こすことが可能である。この現象と水中鉄腐食現象に対し類似性を見出した。イオン分離後、アノード側は酸化水となりカソード側は還元水となる。作製した水溶液を直接材料創製に活用できるほか、イオンの拡散係数測定に応用できる可能性がある。水中結晶光合成法の理解のため、鉄腐食とそれに伴うイオン分離現象の解析を行う必要があると考えた。

1.5 タングステン酸化物とクロミズム

1.5.1 クロミズムの概要

クロミズム³¹⁻³³は、物質の蛍光や色などの光学特性が外部刺激によって可逆変化する現象を指し、フォトクロミズム(光)³⁴⁻³⁶、サーモクロミズム(熱)、エレクトロクロミズム(電気)³⁷、ガスクロミズム(気体)など様々に分類される。またクロミズムを発現する材料をクロミック材料、その際に起こる反応をクロミック反応という。クロミズムを有する材料の多くが有機化合物^{38,39}であるが、酸化チタン、酸化モリブデン、酸化タングステンなど遷移金属の無機酸化物やアルカリハライドでも発現することが知られている。中でも酸化タングステン(WO_3)薄膜は、1972年に S.K.Deb⁴⁰によってエレクトロクロミズムが報告されて以降、スマート

ウィンドウやセンサー等の応用に向け研究開発が進められている。

1.5.2 タングステン酸化物

タングステン酸化物は酸化物半導体の一種であり、上述したようなクロミズムという特性を持つほか、可視光応答性の光触媒材料として注目を浴びており⁴¹、様々な分野において研究が進められている^{42,43}。タングステン酸化物には様々な組成が存在するが、最も安定な酸化物は三酸化タングステン WO_3 である。ほかに低級酸化物として $\text{W}_{20}\text{O}_{58}$ 、 $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ 、 WO_2 、 W_3O 等が存在する。また WO_3 の水和物としてタングステン酸(H_2WO_4 , H_4WO_5)と呼ばれる物質も存在し、工業的に利用されているのは三酸化タングステンやタングステン酸である。三酸化タングステン(WO_3)は、ペロブスカイト結晶 ABX_3 の A サイトのイオンが欠落した、歪んだ酸化レニウム(ReO_3 , BX_3)型の結晶構造を持つ黄色の物質である。W 原子を中心として 6 個の O 原子が配位した WO_6 で表される八面体をつくり、その八面体の頂点が共有され繋がった構造を持つ WO_3 の結晶構造は温度に依存し、 740°C 以上では正方晶系、 $330\sim 740^\circ\text{C}$ では斜方晶系、 $17\sim 330^\circ\text{C}$ では単斜晶系、 $-50\sim 17^\circ\text{C}$ では三斜晶系をとり、室温では単斜晶が安定である。 WO_3 の構造はペロブスカイト構造の A サイトが欠落した構造をとるため、A サイトに様々な元素 M^+ を受け入れることができる。その際、タングステンブロンズ構造(MWO_3)を形成し、青色に着色することが知られている。一般的に WO_3 を利用したエレクトロクロミック膜は、酸化インジウムスズやフッ素ドープ酸化スズなどの導電性のある透明電極をガラスなどに成膜し、その上に WO_3 薄膜をのせたデバイスとして用いる⁴⁴⁻⁴⁶。この膜を硫酸などの電解質液中に対極と共に浸漬し、電圧を印加すると導電性膜から電子が、電解質液から水素イオンが注入され、 WO_3 はタングステンブロンズ H_xWO_3 を形成する。水素イオンの量によって x の値は変化する。このとき、 H_xWO_3 の形成と同時に、電子によるタングステンイオンの還

元($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$)が起こり、吸収波長の変化によって青色に着色する。このようなエレクトロクロミック膜は、電圧を逆に印加すると酸化($W^{5+} \rightarrow W^{6+}$)による消色反応が起こるため、透明と着色状態を電圧のかけ方によって容易に変更することができる。クロミック材料の特徴として、一つの外部刺激に特化した材料が多く、応用範囲を狭める原因となっている。タングステン酸化物はクロミズムを発現する物質として有望であるが、汎用性の高いものの知見は少ない。物性を改善する手法としては酸化物への他元素ドーピングが有効な手段であり、作製手法の最適化によっても高性能化が見込まれる。

1.6 本論文の目的と概要

本論文の目的は大きく二つあり、酸化物半導体を作製する技術である水中結晶光合成法を軸に、水中鉄腐食に伴う水のイオン分離現象の解析と、タングステン酸化物をベースにしたクロミック検知材料の新規創製を目指した。イオン分離現象及び水中結晶光合成法を組み合わせることで、報告例の少ない鉄ドーピングタングステン酸化物を作製し、その物質が持つクロミズムについて詳細に調査した。なお、タングステン酸化物の基礎的な研究及び水素イオン検知応用についても検討した。

本論分は5章で構成され、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論であり、酸化物半導体の作製手法とその問題点を紹介したうえで、当研究グループにて提唱している水中結晶光合成(SPSC)法について触れ、プロセス内における金属腐食現象の重要性について述べている。またタングステン酸化物の持つクロミズムについて概要と発展性について述べた。

第2章は、過酸化水素を使用した SPSC 法による WO_3 及び H_2WO_4 の作製を試み、アニーリングによって作製したタングステン酸化物との比較を行ったうえで、エレクトロクロミックデバイスへの応用性について検討した。

第3章は、水中鉄腐食に伴う水イオン分離現象(AiS)について、BTB 溶液を使用した可視化(カラーパターン)を利用して解析を行い、それを利用した水素イオンの拡散係数測定や計算機シミュレーションについて検討した。

第4章は、SPSC 法によるタングステン酸化物作製手法と、AiS 現象を利用した水分解反応を組み合わせることで、鉄元素をドーピングしたタングステン酸を作製し、その物質の持つ多様なクロミズムについて調査した。

第5章は総括である。

1.7 参考

- 1 Mills, A. & Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **108**, 1-35 (1997).
- 2 渡辺, 正, 末益, 崇 & 浅田, 雅 金属/絶縁体ヘテロ接合電子デバイス. *応用物理* **63**, 124-131 (1994).
- 3 Hewlett, R. M. & McLachlan, M. A. Surface Structure Modification of ZnO and the Impact on Electronic Properties. *Advanced Materials* **28**, 3893-3921 (2016).
- 4 Hong, Y. J., Yoon, J.-W., Lee, J.-H. & Kang, Y. C. A New Concept for Obtaining SnO₂ Fiber-in-Tube Nanostructures with Superior Electrochemical Properties. *Chemistry – A European Journal* **21**, 371-376 (2015).
- 5 Regoutz, A. *et al.* Electronic and surface properties of Ga-doped In₂O₃ ceramics. *Applied Surface Science* **349**, 970-982 (2015).
- 6 Zhang, J., Qin, Z., Zeng, D. & Xie, C. Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration. *Physical Chemistry Chemical Physics* **19**, 6313-6329 (2017).
- 7 Petti, L. *et al.* Metal oxide semiconductor thin-film transistors for flexible electronics. *Applied Physics Reviews* **3**, 021303 (2016).
- 8 Troughton, J. & Atkinson, D. Amorphous InGaZnO and metal oxide semiconductor devices: an overview and current status. *Journal of Materials Chemistry C* **7**, 12388-12414 (2019).
- 9 Xue, F. *et al.* p-Type MoS₂ and n-Type ZnO Diode and Its Performance Enhancement by the Piezophototronic Effect. *Advanced Materials* **28**, 3391-3398 (2016).
- 10 Yao, S., Qu, F., Wang, G. & Wu, X. Facile hydrothermal synthesis of WO₃ nanorods for photocatalysts and supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds* **724**, 695-702 (2017).

- 11 Kolhe, P. S., Mutadak, P., Maiti, N. & Sonawane, K. M. Synthesis of WO₃ nanoflakes by hydrothermal route and its gas sensing application. *Sensors and Actuators A: Physical* **304**, 111877 (2020).
- 12 Wang, Y. *et al.* Simultaneous Synthesis of WO_{3-x} Quantum Dots and Bundle-Like Nanowires Using a One-Pot Template-Free Solvothermal Strategy and Their Versatile Applications. *Small* **13**, 1603689 (2017).
- 13 Boyadjiev, S. I. *et al.* Characterization of PLD grown WO₃ thin films for gas sensing. *Applied Surface Science* **417**, 218-223 (2017).
- 14 Vernardou, D. *et al.* Low Pressure CVD of Electrochromic WO₃ at 400° C. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, H579-H582 (2015).
- 15 Annanouch, F. E. *et al.* Aerosol-Assisted CVD-Grown WO₃ Nanoneedles Decorated with Copper Oxide Nanoparticles for the Selective and Humidity-Resilient Detection of H₂S. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 6842-6851 (2015).
- 16 Wen-Cheun Au, B., Chan, K.-Y. & Knipp, D. Effect of film thickness on electrochromic performance of sol-gel deposited tungsten oxide (WO₃). *Optical Materials* **94**, 387-392 (2019).
- 17 Leitzke, D. W. *et al.* Electrochemical properties of WO₃ sol-gel thin films on indium tin oxide/poly(ethylene terephthalate) substrate. *Thin Solid Films* **683**, 8-15 (2019).
- 18 Zhang, L., Jeem, M., Okamoto, K. & Watanabe, S. Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods. *Scientific Reports* **8**, 177 (2018).
- 19 Zhang, L., Jeem, M., Okamoto, K. & Watanabe, S. Fabrication of Iron Oxide Nanoparticles via Submerged Photosynthesis and the Morphologies under Different Light Sources. *ISIJ International* **59**, 2352-2358 (2019).
- 20 Jeem, M. *et al.* A pathway of nanocrystallite fabrication by photo-assisted growth in pure

- water. *Scientific Reports* **5**, 11429 (2015).
- 21 Jeem, M. *et al.* Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via Submerged Illumination. *Nano Letters* **17**, 2088-2093 (2017).
 - 22 Nishino, F. *et al.* Formation of CuO nano-flowered surfaces via submerged photo-synthesis of crystallites and their antimicrobial activity. *Scientific reports* **7**, 1063-1063 (2017).
 - 23 Mizuno, J. *et al.* Light and Shadow Effects in the Submerged Photolytic Synthesis of Micropatterned CuO Nanoflowers and ZnO Nanorods as Optoelectronic Surfaces. *ACS Applied Nano Materials* **3**, 1783-1791 (2020).
 - 24 Takahashi, Y., Hiraiwa, K., Jeem, M., Zhang, L. & Watanabe, S. Galvanic-submerged photosynthesis of crystallites: Fabrication of ZnO nanorods@ Cu-surface. *Applied Surface Science* **489**, 313-320 (2019).
 - 25 Sarin, P., Snoeyink, V. L., Lytle, D. A. & Kriven, W. M. Iron Corrosion Scales: Model for Scale Growth, Iron Release, and Colored Water Formation. *Journal of Environmental Engineering* **130**, 364-373 (2004).
 - 26 Yang, F., Shi, B., Gu, J., Wang, D. & Yang, M. Morphological and physicochemical characteristics of iron corrosion scales formed under different water source histories in a drinking water distribution system. *Water Research* **46**, 5423-5433 (2012).
 - 27 Stojić, D. L., Marčeta, M. P., Sovilj, S. P. & Miljanić, Š. S. Hydrogen generation from water electrolysis—possibilities of energy saving. *Journal of Power Sources* **118**, 315-319 (2003).
 - 28 Trasatti, S. Water electrolysis: who first? *Journal of Electroanalytical Chemistry* **476**, 90-91 (1999).
 - 29 Dunn, S. Hydrogen futures: toward a sustainable energy system. *International Journal of Hydrogen Energy* **27**, 235-264 (2002).

- 30 de Souza, R. F., Padilha, J. C., Gonçalves, R. S., de Souza, M. O. & Rault-Berthelot, J. Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device. *Journal of Power Sources* **164**, 792-798 (2007).
- 31 Lang, F., Wang, H., Zhang, S., Liu, J. & Yan, H. Review on Variable Emissivity Materials and Devices Based on Smart Chromism. *International Journal of Thermophysics* **39**, 6 (2017).
- 32 Wang, L. *et al.* Luminescent Chromism of Boron Diketonate Crystals: Distinct Responses to Different Stresses. *Advanced Materials* **27**, 2918-2922 (2015).
- 33 Florea, L., McKeon, A., Diamond, D. & Benito-Lopez, F. Spiropyran Polymeric Microcapillary Coatings for Photodetection of Solvent Polarity. *Langmuir* **29**, 2790-2797 (2013).
- 34 Julià-López, A., Ruiz-Molina, D., Hernando, J. & Roscini, C. Solid Materials with Tunable Reverse Photochromism. *ACS Applied Materials & Interfaces* **11**, 11884-11892 (2019).
- 35 Kayani, A. B. A. *et al.* UV Photochromism in Transition Metal Oxides and Hybrid Materials. *Small* **17**, 2100621 (2021).
- 36 Lu, H. *et al.* Visible colorimetric dosimetry of UV and ionizing radiations by a dual-module photochromic nanocluster. *Nature Communications* **12**, 2798 (2021).
- 37 Tong, Z., Liu, S., Li, X., Zhao, J. & Li, Y. Self-supported one-dimensional materials for enhanced electrochromism. *Nanoscale Horizons* **3**, 261-292 (2018).
- 38 Perrier, A., Maurel, F. & Jacquemin, D. Single Molecule Multiphotochromism with Diarylethenes. *Accounts of Chemical Research* **45**, 1173-1182 (2012).
- 39 Abdollahi, A., Roghani-Mamaqani, H. & Razavi, B. Stimuli-chromism of photoswitches in smart polymers: Recent advances and applications as chemosensors. *Progress in Polymer Science* **98**, 101149 (2019).
- 40 Deb, S. K. Optical and photoelectric properties and colour centres in thin films of tungsten

- oxide. *Philosophical Magazine* **27**, 801-822 (1973).
- 41 Aliasghari, H., Arabi, A. M. & Haratizadeh, H. A novel approach for solution combustion synthesis of tungsten oxide nanoparticles for photocatalytic and electrochromic applications. *Ceramics International* **46**, 403-414 (2020).
- 42 Cong, S., Geng, F. & Zhao, Z. Tungsten Oxide Materials for Optoelectronic Applications. *Advanced Materials* **28**, 10518-10528 (2016).
- 43 Li, R. *et al.* Enhanced Coloration/Bleaching Photochromic Performance of WO₃ Based on PVP/PU Composite Matrix. *ChemistrySelect* **4**, 9817-9821 (2019).
- 44 Xia, Z.-j. *et al.* Enhanced Electrochromic Properties by Improvement of Crystallinity for Sputtered WO₃ Film. *Coatings* **10** (2020).
- 45 Zhang, X. *et al.* Preparation and performances of all-solid-state variable infrared emittance devices based on amorphous and crystalline WO₃ electrochromic thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **200**, 109916 (2019).
- 46 Chang, C.-M. *et al.* Fabrication of WO₃ electrochromic devices using electro-exploding wire techniques and spray coating. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **223**, 110960 (2021).

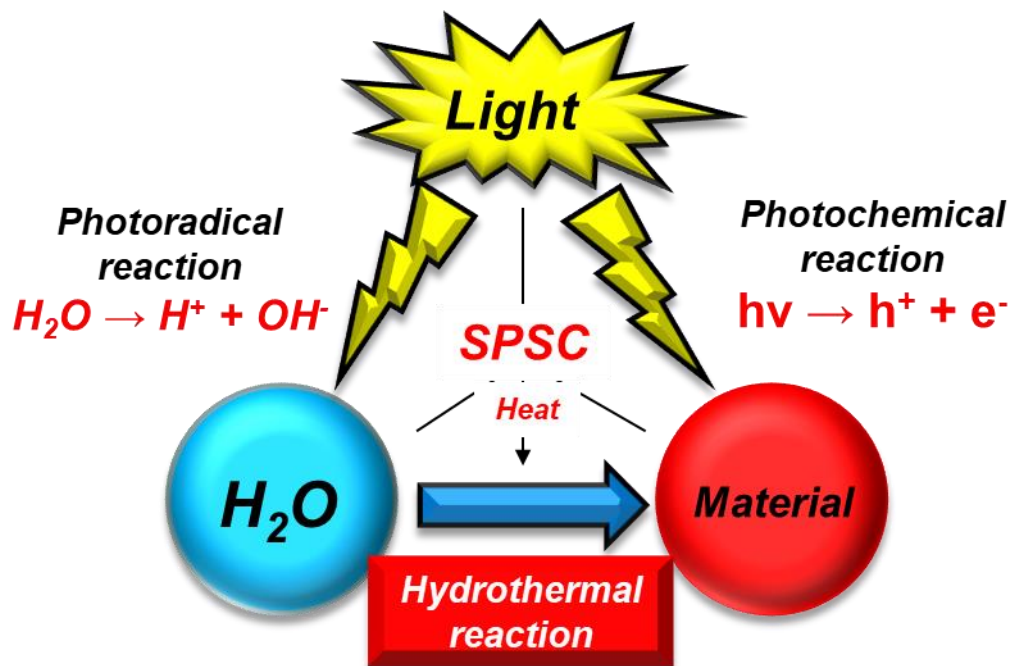
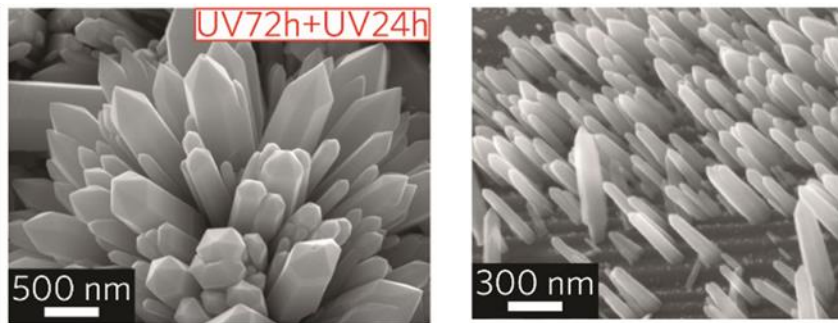


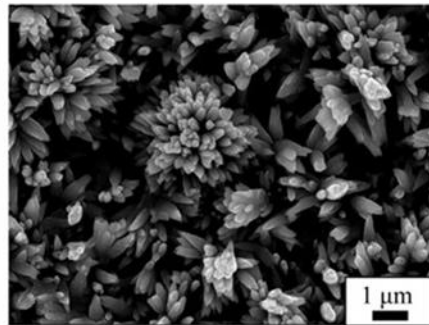
Fig. 1.1 Schematic diagram of the SPSC method.

Metal oxides are obtained by the interaction of light, material, and water.

a



b



c

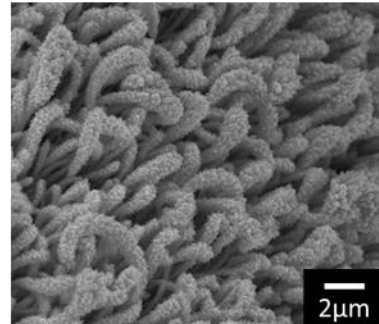


Fig. 1.2 Metal nano-oxides fabricated by the SPSC method²⁰⁻²⁴.

a, ZnO nanoflowers(left) and nanorods(right).

b, CuO nanoflowers.

c, ZnO/CuO hetero-structure.

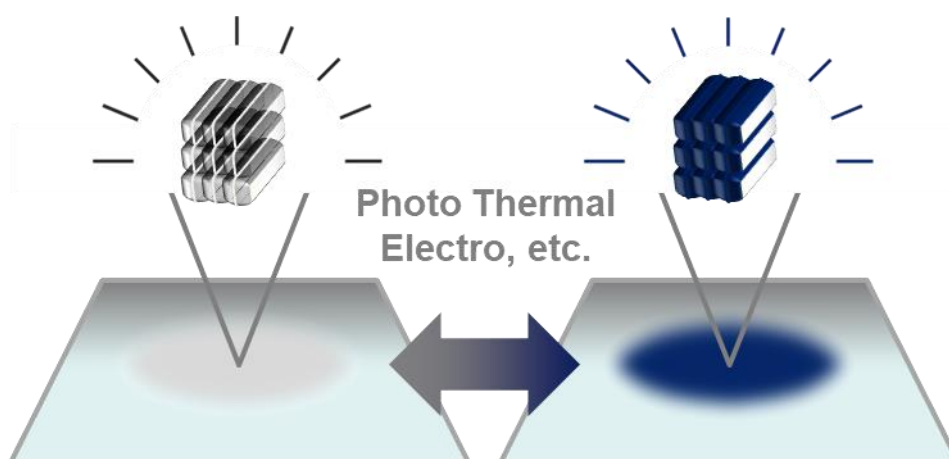


Fig. 1.3 Schematic diagram of chromic reaction.

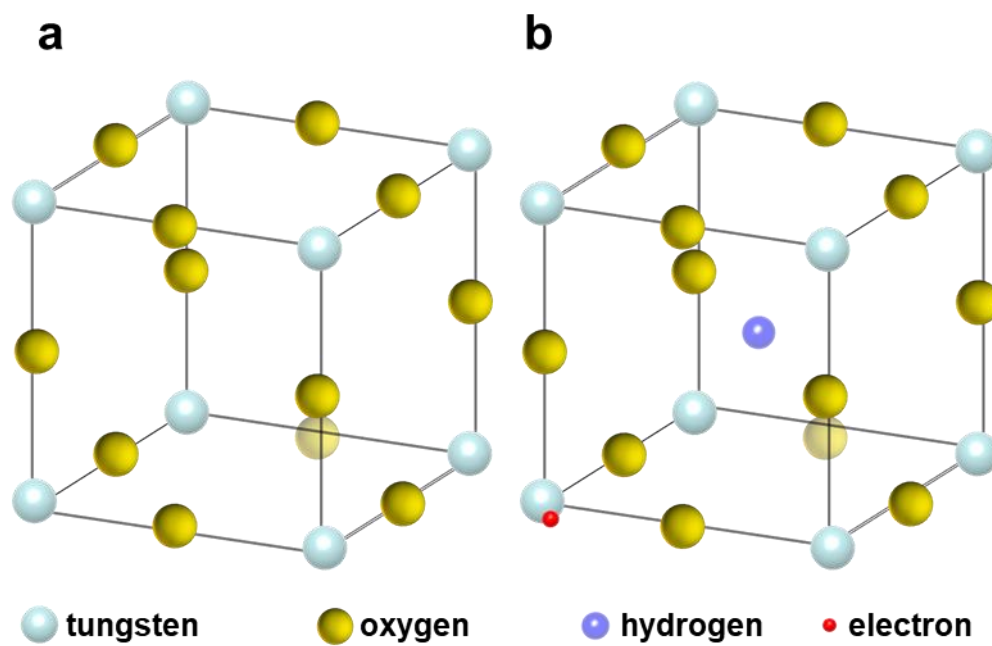


Fig. 1.4 Illustration for crystal lattice.
a, WO_3 with distorted rhenium structure.
b, H_xWO_3 after chromic reaction.

第 2 章

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

2.1 緒言

タングステン酸化物はいくつかの種類が存在するが、三酸化タングステンやタングステン酸等は工業的に広く用いられている¹。近年ではスマートウィンドウ^{2,3}やセンサー材料⁴として活用されているが、それはクロミズム^{5,6}という性質のためである。タングステン酸化物の作製手法としてはスパッタリング法やハイドロサーマル法などが挙げられるが、高温・高圧環境が必要であることに加え、プロセスが煩雑になりやすい特徴を持つ。一方で、当研究グループで掲げている水中結晶光合成(SPSC)法においては、水中の金属に光を作用させるという簡便な処理のみで、酸化亜鉛や酸化銅、酸化鉄等の金属酸化物を得ることができるメリットがある。上記の金属種が適用可能な理由としては、水中での腐食現象を起こしやすいためであると考えられる。一方でタングstenは、水中において腐食しにくい金属として知られており、金属板やプラズマ処理を施した試料を水中に浸漬し、それに対し光照射を行う従来の SPSC 法では、タングステン酸化物の作製は実現できていなかった。しかしタングstenは、過酸化水素に対しては容易に腐食する特徴を持つ⁷。また過酸化水素は波長 400nm 以下の光の照射によって、ヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)と呼ばれる活性酸素種に分解する。ヒドロキシラジカルは SPSC 法において酸化物形成にかかわる重要な物質であるため、過酸化水素を活用することはプロセス自体にも有益であると推測される。

本章においては、過酸化水素を使用した SPSC 法によるタングステン酸化物の作製について検討した。タングステン酸化物には三酸化タングsten WO_3 及びタングsten酸 $\text{WO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ が含まれるが、基本的にそれらを混合して使用することはないため、作り分けの可否についても調査し、従来手法で作製した酸化タングstenとの比較を行った。また作製したタングsten酸化物が持つクロミズ

ムについて、基礎的な調査を行った。

2.2 実験方法

2.2.1 SPSC 法によるタングステン酸化物作製⁸

Fig. 2.1a に SPSC 法によるタングステン酸化物作製法の概略図を示す。超音波洗浄器を用いて、タングステン薄片(99.95 %, Nilaco, Japan)500mg をアセトン(99.5%, KANTO CHEMICAL, Japan)中で洗浄を行い乾燥させた。過酸化水素(35 %, KANTO CHEMICAL, Japan)と蒸留水を混合することで、5～35%の濃度範囲の過酸化水素水を得た。それぞれの濃度の過酸化水素水 20mL に対し洗浄済みのタングステン薄片を浸漬させ、室温で約 48 時間かけて溶解させた。タングステン薄片を溶解させた溶液を W/H₂O₂ と記載する。用意した W/H₂O₂ に UV 発生装置(100 W, $\lambda=365$ nm, Analytik JenaUS UVP B-100AP)を用いて UV 照射を 24～72 時間行い、タングステン酸化物を晶出させた。晶出した物質を遠心分離させ蒸留水で洗浄したのち、真空乾燥機にて乾燥させた。

UV 照射によって晶出した試料のナノ構造は、走査型電子顕微鏡:SEM (JEOL, JSM-7001FA 15kV)および透過型電子顕微鏡:TEM (JEOL, JEM-2000FX)を用いて観察した。TEM 観察においては、乾燥済みの粉末試料を数 mL のエタノール中に分散させ、得られた懸濁液を銅製の TEM グリッド上に滴下・保持したものを観察した。試料の構造解析・同定には X 線回折:XRD (Rigaku MiniFlex600)および X 線光電子分光:XPS (JEOL, JPS-9200)を用いた。酸化物の光学特性解析には紫外可視分光:UV-Vis (Jasco V-770 Spectrophotometer)を用い、バンドギャップ測定も併せて行った。また、過酸化水素へのタングステン薄片の溶解前後、および UV 照射時の晶出前後の pH 測定を行った。

2.2.2 アニーリングによる三酸化タングステン作製

Fig. 2.1b にアニーリングによるタングステン酸化物作製法の概略図を示す。直

径が 2 mm であるロッド状のタングステン(99.5 %, Nilaco, Japan)を、ダイヤモンド刃を取り付けた金属用ラボカッター(MARUTO, MC-122)を用いて切断し、アセトン中にて超音波洗浄後、乾燥させた。得られたロッド状のタングstenは同直径で、長さが約 25mm であった。次いで用意したロッド状のタングstenをマッフル炉(Denken, KDF S70)にて 800°Cの温度で 2 時間アニーリングし、同サイズの酸化タングstenを得た。以下この方法で得られたロッド状の酸化タングstenを WO₃ ロッドと呼ぶ。寸法が 15×15×1 mm で、両面にフッ素ドーパ酸化スズ(FTO)を大気下気相化学成長(CVD)法により 100 nm の厚さで成膜したガラス基板(株式会社 SPD 研究所)を用意した。次いで、RF スパッタリング装置(JEOL 型番:JEC-SP360R SPUTTERING SYSTEM)を用いて、Table 2.1 に示す条件で、タングsten薄膜を 200~300 nm の厚さで成膜した。得られたタングsten薄膜を電気マッフル炉(Denken, KDF S70)を用いて、大気中雰囲気で 800°Cの温度で 2 時間アニーリングし、酸化タングsten薄膜を形成した。以下この方法で得られた酸化タングsten薄膜を WO₃ フィルムと呼ぶ。作製した WO₃ ロッドおよびフィルム共に走査型電子顕微鏡 FE-SEM(JEOL JSM-7001FA)を用いて表面解析を行った。

2.2.3 EPD 法による WO₃ 薄膜作製とエレクトロクロミック特性

電気泳動堆積法(Electrophoretic deposition : EPD)は、溶媒中に分散させた粉末を電圧の印加により、アノード電極もしくはカソード電極にコーティングさせる手法である。この手法は、粒子を分散させた溶液に 2 本の電極を差し込電圧の印加をすることで、帯電した粒子が放電する電極に向かって移動し電極に析出するという原理で行われる。EPD の利点として、電極は導電性を持つものであればあらゆる材料が使用でき、絶縁性のものであっても表面に導電性のメッキを施すことにより使用出来ることである。また、析出速度が速く、装置器具が簡便であるという利点がある。粒子の帯電性が EPD によるコーティングの均一性に

大きく影響する。そこで粒子に安定した帯電性を持たせるために、溶媒にアセトンを用いる場合ヨウ素を添加することがある。それらの触媒作用により水素イオンが発生し、それが粒子表面に吸着することで粒子が正に帯電する。よって、負に帯電した電極に粒子が安定して堆積することになる。

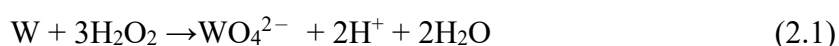
EPD によるエレクトロクロミックデバイスの作製手法の概略図を Fig. 2.2 に示す。アセトン 50mL 中に SPSC 法にて作製した WO_3 50mg、ITO 粉末 50mg(MITSUBISHI MATERIALS ELECTRONIC CHEMICALS, Japan)、ヨウ素粉末 20mg(99.0%, Wako, Japan)を混合し、超音波を 20 分照射・分散させることで EPD 用の分散液を得た。作製した溶液に電極として $1 \times 1\text{cm}$ の ITO 基板(MITSUBISHI MATERIALS ELECTRONIC CHEMICALS, Japan)を 2cm の距離で設置し、ポテンショガルバナスタッド(Metrohm Autolab., PGSTAT126N, AUT85378)により電圧を印加して EPD を行った。電圧の強さは 4~6V、印加時間を 10s~600s の間で変化させ最適な条件を探った。その後、EPD によってコーティングされた ITO 基板を電気マuffle 炉にて 300°C 、2 時間アニールし、エレクトロクロミックデバイスを作製した。作製したデバイスの表面観察を SEM によって行った。その後作製したエレクトロクロミックデバイスをカソードに、アノードに白金電極を用い、1M の LiClO_4 溶液中で 2V の電圧を印加し、デバイスの色変化を確認した。また色の変化が起きたものに関しては、UV-Vis によって電圧印加前後の透過率を調査した。

2.3 結果と考察

2.3.1 タングステン酸化物の晶出と過酸化水素濃度

20mL の過酸化水素にタングステン 500mg を完全に溶解させるためには、濃度が 8%以上(10%以上が望ましい)必要であることが分かった。濃度が最大濃度である 35%の場合、完全溶解に約 30 時間を要した。タングステンが完全溶解して得られた溶液は無色透明であった。一方で過酸化水素の濃度が 8%未満の場合

はタングステンが溶け残り、その表面に黄色生成物が付着していた。なお 96 時間以上放置した場合でも、一定以上の溶解が進むことはなかった。過酸化水素濃度 15,35%におけるタングステンの溶解前、および溶解開始 48 時間後の pH を測定したところ Table 2.2 のようになった。タングステンが溶け残った場合を含め、すべての条件において pH の低下が確認された。タングステンが過酸化水素に溶解する反応式は(2.1)のように表される。pH の低下は、タングステンと過酸化水素の反応によって生成する H^+ イオンが原因であると考えられる(2.1)。



W/H_2O_2 へ UV 照射を行ったところ、気体生成とともに黄色粉末状の生成物が確認された。肉眼で晶出物を確認したところ、晶出物には過酸化水素濃度によって 2 種類存在しており、それぞれ緑がかった黄色と明るい黄色の物質であった。それらの XRD 分析結果が Fig. 2.3 であり、試料の外観も併せて示す。Fig. 2.3a より、緑がかった黄色の晶出物が WO_3 であり、Fig. 2.3b より明るい黄色の晶出物が H_2WO_4 であることが分かった。そこで、過酸化水素濃度を 10%から 35%まで 5%刻みに調整し、それぞれの晶出物を調査したところ、おおよそ濃度が 15%以下の範囲では WO_3 が晶出し、25%以上の範囲では H_2WO_4 が晶出することが分かった。濃度が 15%から 25%の範囲では WO_3 と H_2WO_4 両方の晶出がみられたが、両酸化物が混合して晶出することはなく、いずれか片方が晶出することが確認された。すなわち過酸化水素を用いた SPSC 法によって、濃度 15%以下なら WO_3 を、25%以上なら H_2WO_4 を作製可能であり、作り分けが可能であることが明らかとなった。また、晶出物の種類に対して UV の照射時間の長さは影響がなく、生成量に対してのみ関係することが明らかとなった。48 時間の UV 照射、かつ H_2O_2 濃度 10%で晶出した WO_3 は 324mg、 H_2O_2 濃度 35%で晶出した H_2WO_4 は 435mg であった。よって、 H_2O_2 濃度 10%の場合の収率は約 50%、 H_2O_2 濃度 35%の場合の収率は約 65%と算出された。この収率は工業的に用いるにあたって高いとは言えないが、晶出物を分離した廃液は H_2O_2 に W が溶解している溶

液であるため、再利用可能である。また、UV 照射時間を長くすることによって収率の改善は可能であるため、収率の低さは問題にならないと考えられる。以降 WO_3 の作製には過酸化水素濃度を 10%、 H_2WO_4 の作製には濃度を 35% に設定した。

2.3.2 タングステン酸化物の表面・構造解析

SPSC 法にて晶出した WO_3 と H_2WO_4 の SEM 画像を Fig. 2.4a, b、及びアニーリングで作製した WO_3 ロッド・フィルム表面の SEM 画像を Fig. 2.4c, d に示す。この画像より、SPSC 法を用いて作製したタングステン酸化物の粒径は、数十から数百ナノメートルと明らかに小さいことが分かる。また SPSC 法による生成物は、細かい粒子が凝集したものとなっているのに対し、アニーリングで得られた物質は粗大な粒子(数マイクロメートル)の集合体となっていることが見てとれる。SPSC 法によって作製したタングステン酸化物をより高倍率で撮影した SEM 画像を Fig. 2.5a, b 及び TEM 画像(ディフラクションパターンを含む)を Fig. 2.5c, d に示す。Fig. 2.5a, c より WO_3 はフレーク状、Fig. 2.5b, d より H_2WO_4 は正方形プレート状であり、それぞれの粒径はおよそ 100~200nm 及び 200~400nm 程度であることが分かった。すなわち SPSC 法を活用することで、より微細な組織をもつタングステン酸化物を作製出来る。Fig. 2.3 の XRD パターンからは結晶性の低さは見てとれなかったが、Fig. 2.5c, d に示すディフラクションパターンでは、特に WO_3 において鮮明なパターンとハローパターンが混在しており、結晶性の高いものだけでなくアモルファスも形成されていると考えられる。また H_2WO_4 の形状は、一般的な水熱合成法によって作製される H_2WO_4 の形状と類似しており⁹、水熱合成法と同様の H_2WO_4 が作製されていると考えられる。 H_2WO_4 に比べ WO_3 の粒径が小さくなっている原因としては、溶液の pH が関連していると考えられる。水熱合成法によって WO_3 を作製する際、pH が小さいほど WO_3 の粒径が大きくなりやすいことが知られている¹⁰。Table 2.3 に過酸化水素濃度

が 15, 35 wt.% で、UV 照射前後における pH 値を示す。この表に示すように H_2WO_4 が作製される高い過酸化水素濃度の環境 (35 wt.%) は、 WO_3 が作製される環境に比べ pH が小さいため、より粗大な粒径となっていると考えられる。このことは薬品の添加を行い pH の調整を行うことで、粒径制御が可能であることを示唆しているが、pH 制御は本手法の利点を損ねてしまう。また他の粒径制御の候補として UV 照射時間の短縮化が挙げられるが、生成物の収率の悪化にも繋がるため、本手法における粒径制御はやや難しいと考えられる。

WO_3 と H_2WO_4 それぞれの W と O に関する XPS スペクトルを Fig. 2.6a, b, c, d に示す。Fig. 2.6a は WO_3 の W4f のピークを示しており、35.6eV と 37.8eV のピークはそれぞれ既報の W^{6+} の W 4f 7/2 と W 4f 5/2 のピークと一致しており¹¹、W が W^{5+} ではなく W^{6+} で存在していることを表している¹²。Fig. 2.6b は WO_3 の O 1s のピークを示しており、530.0eV のピークは WO_3 由来の O^{2-} のピークと一致している。さらに、Fig. 2.6b のもう 1 つのピークである 531.7eV は WO_3 表面に存在する O-H 結合の O のピークを示しており、 WO_3 にはアモルファスと結晶が共存していることを示している¹²。これは WO_3 の Fig. 2.5c に示すディフラクションパターン中のハローリングの存在と矛盾しない。Fig. 2.6c は H_2WO_4 の W 4f のピークを示しており、 WO_3 の XPS 分析結果と同様に、35.2eV と 37.3eV のピークはそれぞれ既報の W^{6+} の W 4f 7/2 と W 4f 5/2 のピークと一致しており、W が W^{5+} ではなく W^{6+} の状態で存在していることを示している。Fig. 2.6d は H_2WO_4 の O 1s のピークを示しており、530.0eV のピークは H_2WO_4 中の WO_3 に位置する O^{2-} のピークと一致しており、もう 1 つの 532.2eV は H_2WO_4 中の H_2O に位置する O^{2-} のピークと一致している。 WO_3 とは異なり、531.7eV のピークが存在しないことから H_2WO_4 はアモルファス部分の存在が少なく、これも H_2WO_4 の SEM、TEM 画像の結果と矛盾しない (Fig. 2.5b, d)。

Fig. 2.7a に WO_3 と H_2WO_4 の UV-Vis 拡散反射スペクトル、Fig. 2.7b, c にスペクトルから計算された Tauc plot を示す。縦軸 $(\alpha h\nu)^{1/2}$ の Tauc plot からは間接バン

ドギャップエネルギーを求めることが可能であり、データプロットの接線とベースラインの交点が間接バンドギャップエネルギーを示す。それぞれの UV-Vis スペクトルより、480nm～550nm 付近に吸収端が出現しており、可視域の光を吸収する物質であることが分かる。Fig. 2.7b, c に示す Tauc plot より WO₃ の間接バンドギャップエネルギーは 2.6 eV、H₂WO₄ の間接バンドギャップエネルギーは 2.3 eV と求められ、これらの値は既報のそれぞれの間接バンドギャップエネルギーとほぼ一致している⁹。

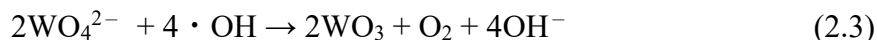
2.3.3 WO₃ 及び H₂WO₄ 形成メカニズムと光照射の影響

UV 光照射の影響の調査のため、48 時間光照射した溶液と 48 時間 40℃の環境に保持した溶液を Fig. 2.8 に示す。UV 照射時の温度上昇を加味した温度が 40℃程度である。40℃で保持したサンプルには晶出物が見られなかった。このことから、WO₃ と H₂WO₄ の晶出には光照射が必要であることが分かった。その際の溶液の pH 変化と H₂O₂ 濃度の関係をまとめたものが Table 2.3 である。どちらの濃度の場合においても、黄色粉末の晶出に伴って pH が上昇していることが分かった。また、熱のみの環境に保持した溶液は pH 変化が見られなかったため、光照射が反応のキーになっているということが予想される。これまでの結果から考察した WO₃ 形成メカニズムの概略図を Fig. 2.9a に示す。UV 照射前の溶液は前述のとおり反応(2.1)によって、過酸化水素中にタングステンが溶解し WO₄²⁻ というイオンが形成される。そのイオンが含まれる W/H₂O₂ 溶液に UV を照射することで、反応(2.2)のように H₂O₂ がヒドロキシラジカルである・OH に分解される。

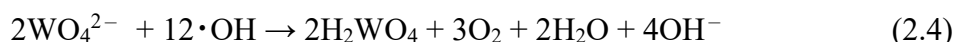


次に、反応(2.1)で形成した WO₄²⁻ と反応(2.2)によって生成した・OH が反応することで WO₃ が形成する。また Table 2.3 に示すように、晶出に際して pH が上昇していたことから、OH⁻ の生成も予想される。UV 照射時には気体発生も確認さ

れており、この気体は酸素であると推測される。これらの事実から、WO₃ 形成時の反応は以下(2.3)のようになると考えられる。



次に H₂WO₄ 形成メカニズムの概略図を Fig. 2.9b に示す。H₂WO₄ の形成に際しても、前段階として WO₃ 形成と同様に酸化還元反応(2.1)によって、タングステンが溶解している状態を仮定する。UV 照射による反応(2.2)が起こり・OH が生成する。H₂WO₄ は WO₃ 形成時よりも過酸化水素が高濃度の場合に形成されるため、式(2.4)のように反応することで H₂WO₄ が形成される。



また、一般的に過酸化水素が高濃度の場合、反応(2.5)が起こることが知られている。この反応では過酸化水素の分解によって生成したヒドロキシラジカルが、さらに過酸化水素と反応することによってヒドロペルオキシラジカル(・HO₂)が生じる¹³。



このラジカル種とタングステンの溶解によって生じたイオンとが反応することで、(2.6)のように H₂WO₄ が形成されることも考えられる。しかしながら・HO₂ は・OH よりも反応性が低いため、メインの H₂WO₄ 形成反応は(2.4)であると予想される。



反応(2.4)、(2.6)は Table 2.3 に示すように晶出に際して pH が上昇していることと、気体の発生が起こっていることと矛盾していない。しかしながらメインの H₂WO₄ 形成反応は(2.4)であるだろうと考えている。また、一部ではあるが形成した WO₃ と H₂O が反応することでも H₂WO₄ が生成する可能性があり、この反応(2.7)の 25°Cにおける自由エネルギー変化 ΔG はおよそ-2.7 kJ となる。

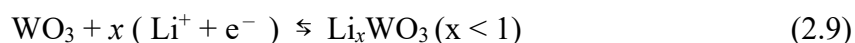


2.3.4 エレクトロクロミック特性評価

EPD においてまずは印加電圧を 4 V、印加時間を 60 s の条件でエレクトロクロミックデバイスの作製を試みたところ、ITO 上への WO_3 のコーティングがなされなかった。次に印加電圧を 5V に固定し、印加時間を 10s, 60s, 600s で作製したエレクトロクロミック薄膜を Fig. 2.10a, b, c に示す。印加電圧が 4 V の時と異なり、 WO_3 がほぼ均一にコーティングされており、印加時間が長いほど膜厚が大きくなっていることが分かる。5 V, 10 s 及び 60 s の条件では膜が薄く可視光の透過が認められるが、600 s の条件では膜が厚く、可視光をほぼ透過していないことが見てとれる。続いて印加電圧を 6V に設定し、印加時間 5, 10, 60 s にて作製した薄膜像を Fig. 2.10d, e, f に示す。Fig. 2.10d に示す薄膜はコーティングが均一に出来ていないことが分かる。これは電圧の印加時間が短く、適切に ITO 基板上にコーティングされる前に電圧の印加が止まったからだと考えられる。また Fig. 2.10e, f に示す薄膜は膜が厚く、明らかに可視光を透過しにくい基板が出来ていることが分かる。印加電圧が 4 V の場合コーティングそのものが難しく、6 V の場合では、成膜はできるものの可視光を通すデバイスの作製が難しい。一般的なエレクトロクロミックデバイスは調光材料として用いられることが多く、消色状態では透過率が高く、着色状態では透過率が低い方が望ましい。そのため印加電圧は 5 V が適性値であるという予想を立てた。Fig. 2.10g に印加電圧 5 V、印加時間 10, 60, 600 s にて作製した薄膜の UV-Vis スペクトルを示す。このグラフからも 600 s の条件では光をほぼ透過していないことが分かる。10 s の試料では可視光透過率がおおよそ 70 %、60 s のものでは透過率が 50 %程度であるが、 WO_3 のコーティング量を考慮して印加電圧 5 V、印加時間 60 s の作製条件を採用することとした。最適な条件(5V, 60s)で作製したエレクトロクロミックデバイスの表面・断面 SEM 画像と EDS マッピングを Fig. 2.11a, b に示す。Fig. 2.11a に示す SEM 像からは、肉眼ではおおよそ均一な薄膜が形成されていると予想していたが、マイクロスケールでは堆積が不均一であることが分かった。EDS マッ

ピングではタングステン元素の濃化部分においては、ITO の濃度が低くなっていた。また Fig. 2.11b より、作製した WO₃/ITO の膜厚はおよそ 30-40μm であると判明した。

続いて作製したデバイスのクロミック特性として、LiClO₄ 溶液中における電圧の印加前後の透過率変化と色の変化を Fig. 2.12 に示す。Fig. 2.12 より、電圧印加前は薄い青色だった薄膜が濃い青色に変化しており、可視域の透過率も減少していたため、作製したデバイスはエレクトロクロミック特性を持つことが分かった。マイクロスケールでは WO₃ の堆積が不均一であったが、肉眼においては色の変化にムラは見受けられなかった。酸化タングステンは、ABX₃ で示されるペロブスカイト構造の A サイトが欠落した BX₃ という構造を持つ。電圧印加は過塩素酸リチウム溶液で行っており、反応式(2.8)のように LiClO₄ が溶液中で電離し Li⁺が存在している状態である。この液中で電圧印加を行うと、A サイトに L⁺イオン、電価保証として電子が同時に注入されることで、Li_xWO₃で示されるタングステンブロンズが形成する(2.9)。この時タングステンイオンの還元(W⁶⁺から W⁵⁺)が起こることで青色を呈する。薄膜の作製に用いた ITO 粉末は、粒子間入り込むことで導電性を確保する役目をしており、クロミック反応そのものに影響を与えない物質である。



しかしながらこのデバイスは、電圧の印加をした瞬間に着色するが、電圧の印加を停止した直後から元の色に戻り始めるため、最も着色していた時点でのデバイスの透過率を測定することが出来なかった。この原因として、本手法で作製した WO₃ の一部がアモルファスになっている、すなわち結晶性の悪さに起因しているということが考えられる。結晶性が良好ではないため、電圧印加によって注入された L⁺イオンが薄膜の表層のみに格納されてしまい、電圧印加をやめた際に脱色反応を起こしてしまうと予想される。一般的なエレクトロクロミック反

応は可逆的な反応であり、電圧を逆向きに印加することで元に戻すことが可能である。しかし、今回作製したエレクトロクロミックデバイスは、5 度ほど電圧の印加によって着色をすると、ITO が変質して黒くなる、もしくはコーティングされた WO_3 が剥離するといったことが原因で、電圧を印加しても着色がしなくなる。そのため、堆積条件等をさらに最適化することで耐久性を向上させる必要がある。

2.4 小括

本章においては、過酸化水素を使用した水中結晶光合成法(SPSC)によるタングステン酸化物の作製と形成メカニズム、クロミズムへの応用性について調査し、以下の知見を得た。

1. 金属タングステンを過酸化水素に溶解させた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)とタングステン酸(H_2WO_4)を作製することができ、溶解させる過酸化水素濃度を調整することにより、低濃度(15 wt.%以下)では WO_3 、高濃度(25 wt.%以上)では H_2WO_4 を作り分けることが可能である。
2. アニールングによって作製されたタングステン酸化物の粒径は数マイクロメートルであることに對し、SPSC 法にてものの粒径は数十から数百ナノメートルオーダーであり、比較して非常に細かい粒子を作製することが可能である。
3. タングステン酸化物の形成の際には、過酸化水素への紫外光照射に起因するヒドロキシラジカル($\cdot\text{OH}$)の生成がキーになっており、光ラジカル反応が必須である。
4. 作製した WO_3 は ITO 粒子と共に薄膜状に加工することでエレクトロクロミズムを発現するが、可逆性や耐久性が高いとは言えなかった。これは WO_3 の結晶性の低さが原因であると予想される。

2.5 参考

- 1 Cao, J., Luo, B., Lin, H., Xu, B. & Chen, S. Thermodecomposition synthesis of $\text{WO}_3/\text{H}_2\text{WO}_4$ heterostructures with enhanced visible light photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental* **111-112**, 288-296 (2012).
- 2 Li, R. *et al.* Enhanced Coloration/Bleaching Photochromic Performance of WO_3 Based on PVP/PU Composite Matrix. *ChemistrySelect* **4**, 9817-9821 (2019).
- 3 Aburas, M. *et al.* Thermochromic smart window technologies for building application: A review. *Applied Energy* **255**, 113522 (2019).
- 4 Tesfamichael, T., Arita, M., Bostrom, T. & Bell, J. Thin film deposition and characterization of pure and iron-doped electron-beam evaporated tungsten oxide for gas sensors. *Thin Solid Films* **518**, 4791-4797 (2010).
- 5 Lang, F., Wang, H., Zhang, S., Liu, J. & Yan, H. Review on Variable Emissivity Materials and Devices Based on Smart Chromism. *International Journal of Thermophysics* **39**, 6 (2017).
- 6 Wang, L. *et al.* Luminescent Chromism of Boron Diketonate Crystals: Distinct Responses to Different Stresses. *Advanced Materials* **27**, 2918-2922 (2015).
- 7 Suzuki, N. & Seri, O. Preparation of CuWO_4 by Dissolution of Tungsten. *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* **62**, 152-157 (2015).
- 8 Fujii, S., Murakami, S., Zhang, L. & Watanabe, S. Selective fabrication of tungsten nano-oxides via submerged photosynthesis with hydrogen peroxide for chromic device application. *Materials Letters* **302**, 130344 (2021).
- 9 Nayak, A. K., Sohn, Y. & Pradhan, D. Facile Green Synthesis of $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Nanoplates and WO_3 Nanowires with Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Crystal Growth & Design* **17**, 4949-4957 (2017).
- 10 Li, N., Chang, T., Gao, H., Gao, X. & Ge, L. Morphology-controlled WO_{3-x} homojunction: hydrothermal synthesis, adsorption properties, and visible-light-driven photocatalytic and

- chromic properties. *Nanotechnology* **30**, 415601 (2019).
- 11 Niklasson, G. A., Berggren, L. & Larsson, A.-L. Electrochromic tungsten oxide: the role of defects. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **84**, 315-328 (2004).
 - 12 Xia, Z. *et al.* Enhanced Electrochromic Properties by Improvement of Crystallinity for Sputtered WO₃ Film. *Coatings* **10** (2020).
 - 13 Ertugay, N. & Acar, F. N. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: Kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry* **10**, S1158-S1163 (2017).

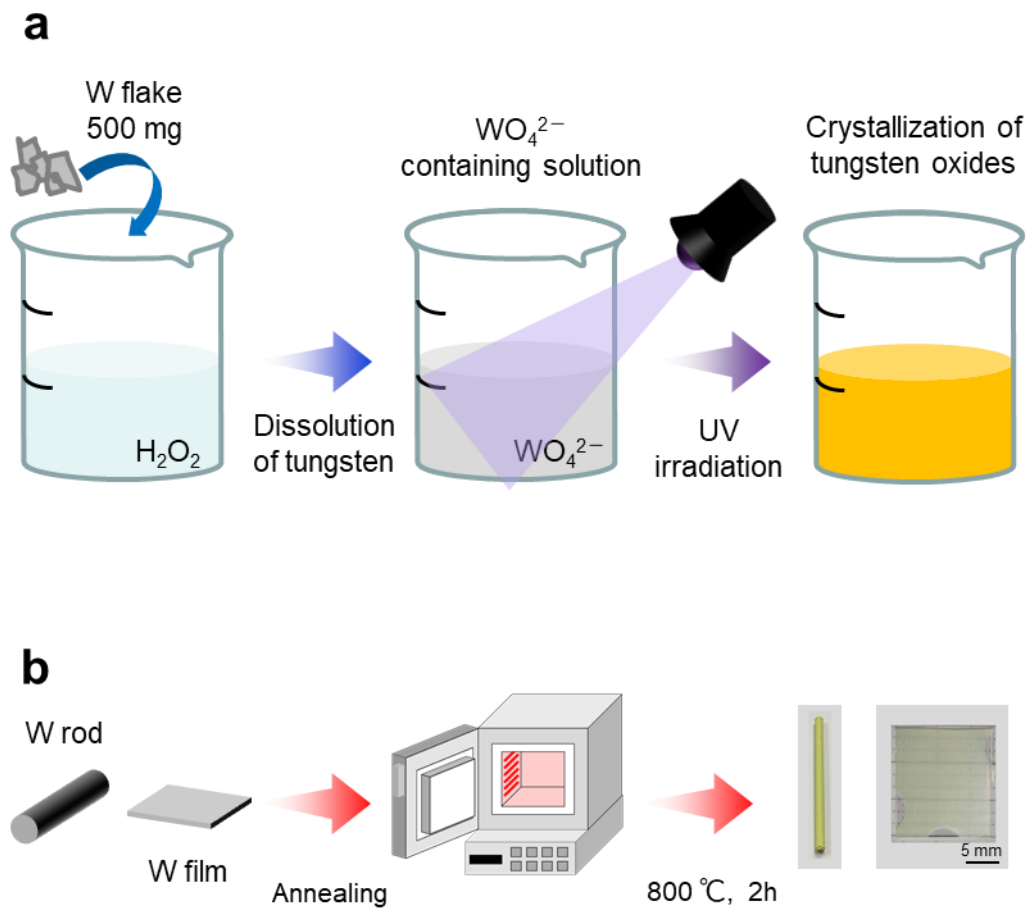


Fig. 2.1 Fabrication of tungsten oxide

a, Schematic diagram of tungsten oxide preparation by SPSC method using hydrogen peroxide.

b, Schematic diagram of tungsten oxide preparation by annealing.

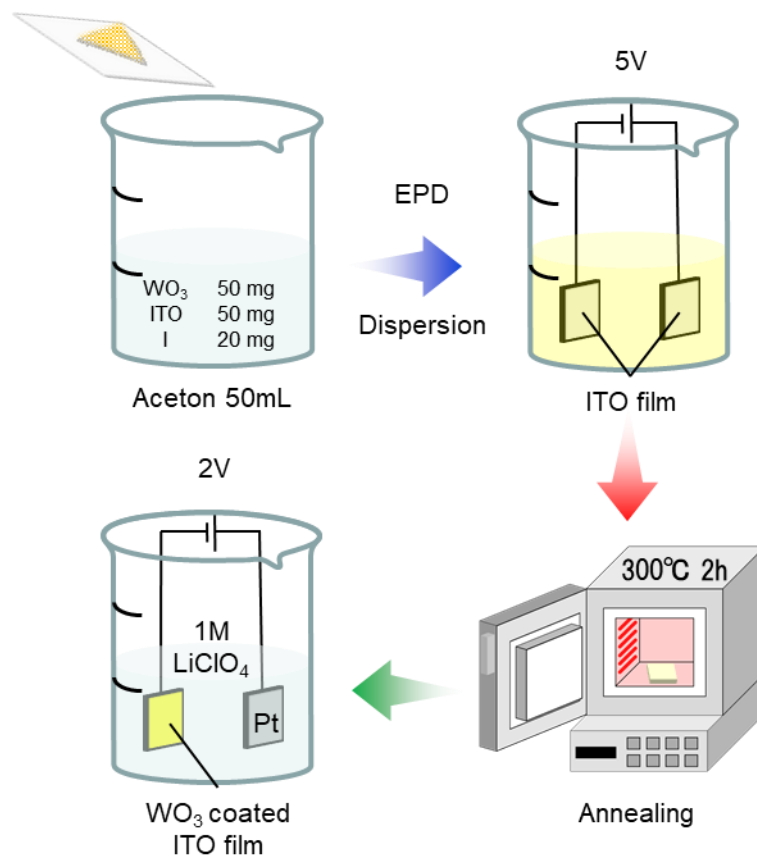


Fig. 2.2 Schematic diagram of the fabrication of electrochromic devices by EPD and voltage application experiments.

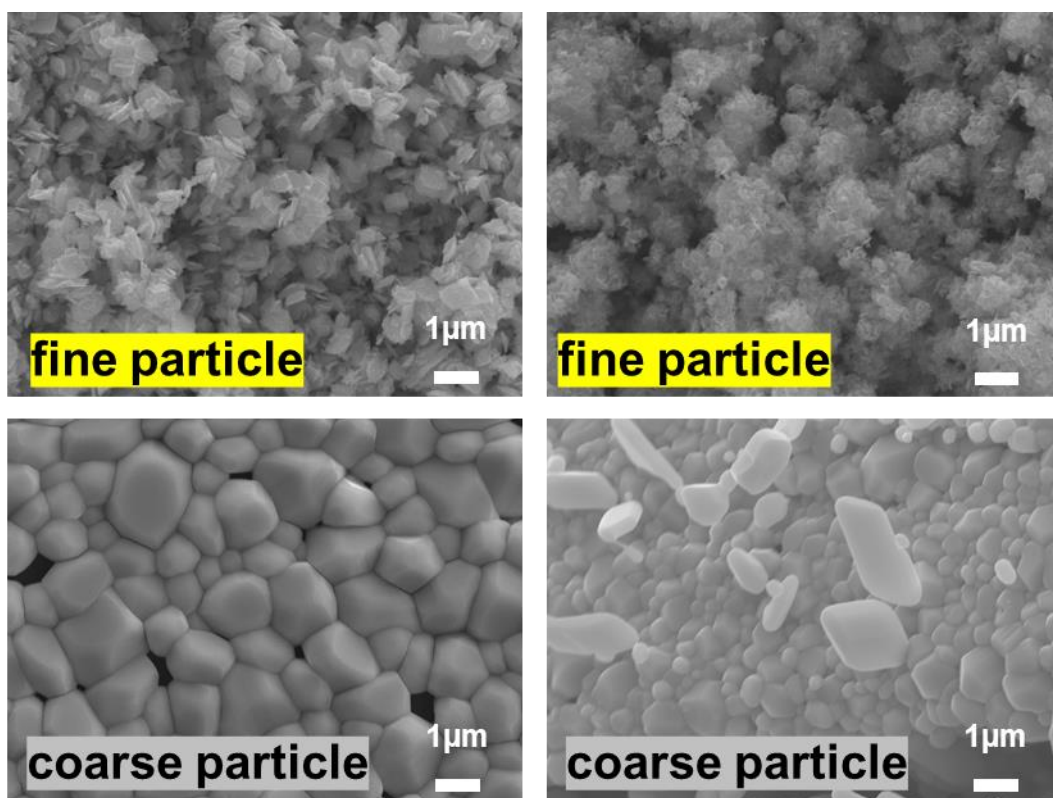


Fig. 2.3 Structural analysis of WO_3 and H_2WO_4 fabricated by SPSC method.

a, XRD pattern of WO_3 and reference peak (JCPDS:01-083-0950).

b, XRD pattern of H_2WO_4 and reference peak (JCPDS:01-084-0886).

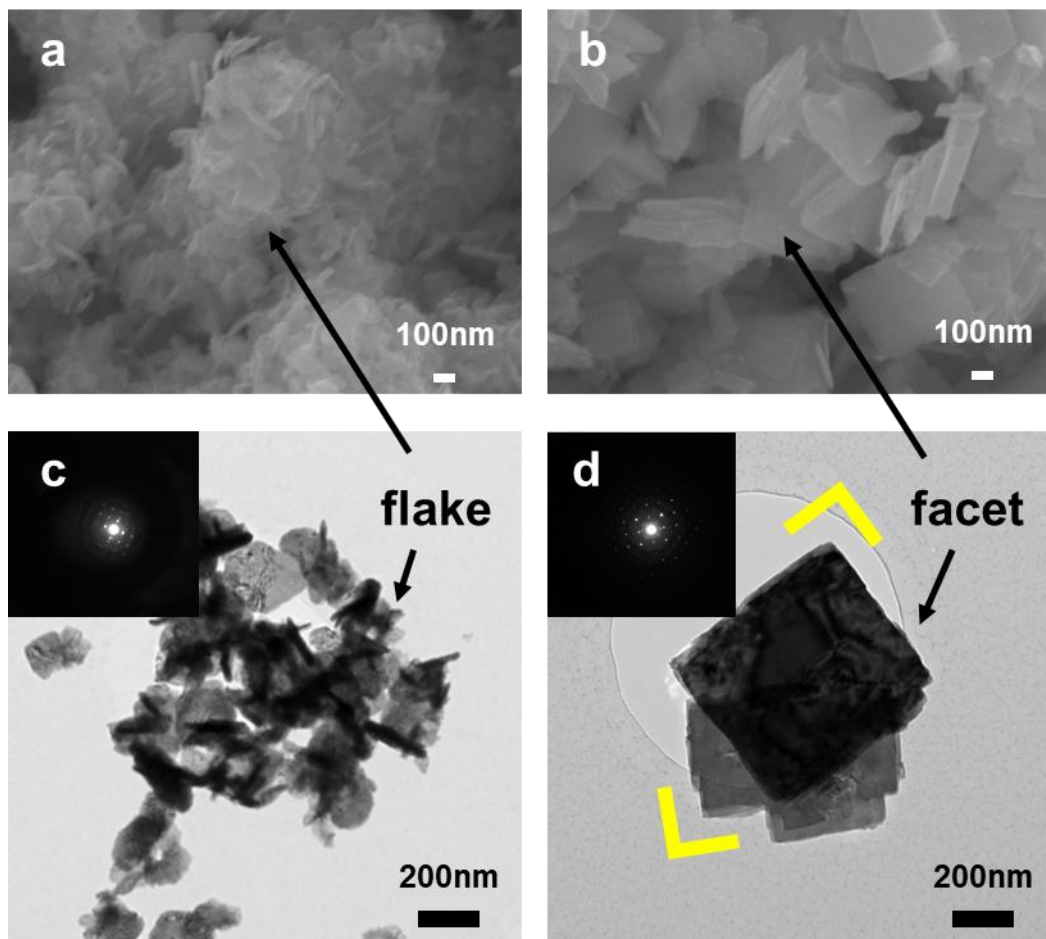


Fig. 2.4 SEM image of tungsten oxides fabricated by SPSC and annealing method.

a, WO_3 (SPSC), **b**, H_2WO_4 (SPSC), **c**, WO_3 rod (annealing), **d**, WO_3 film (annealing)

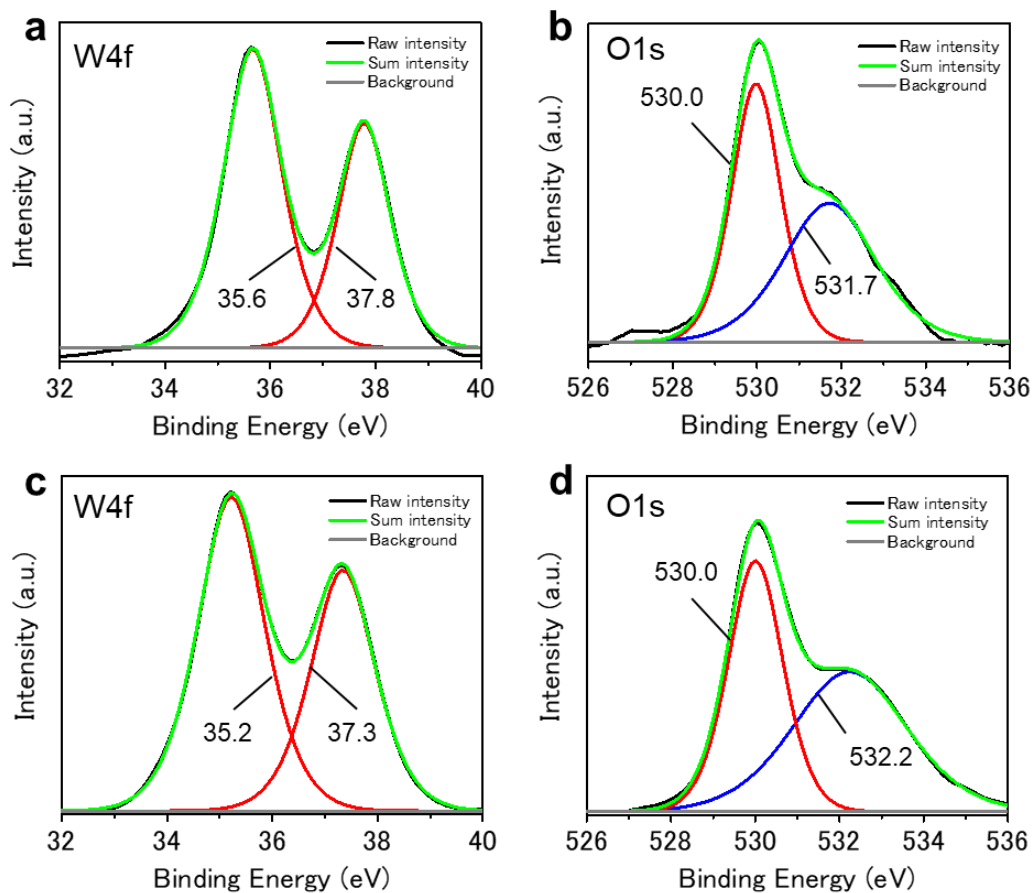


Fig. 2.6 XPS spectra of WO_3 and H_2WO_4 , respectively

a, b, W4f and O1s peak of WO_3 .

c, d, W4f and O1s peak of H_2WO_4 .

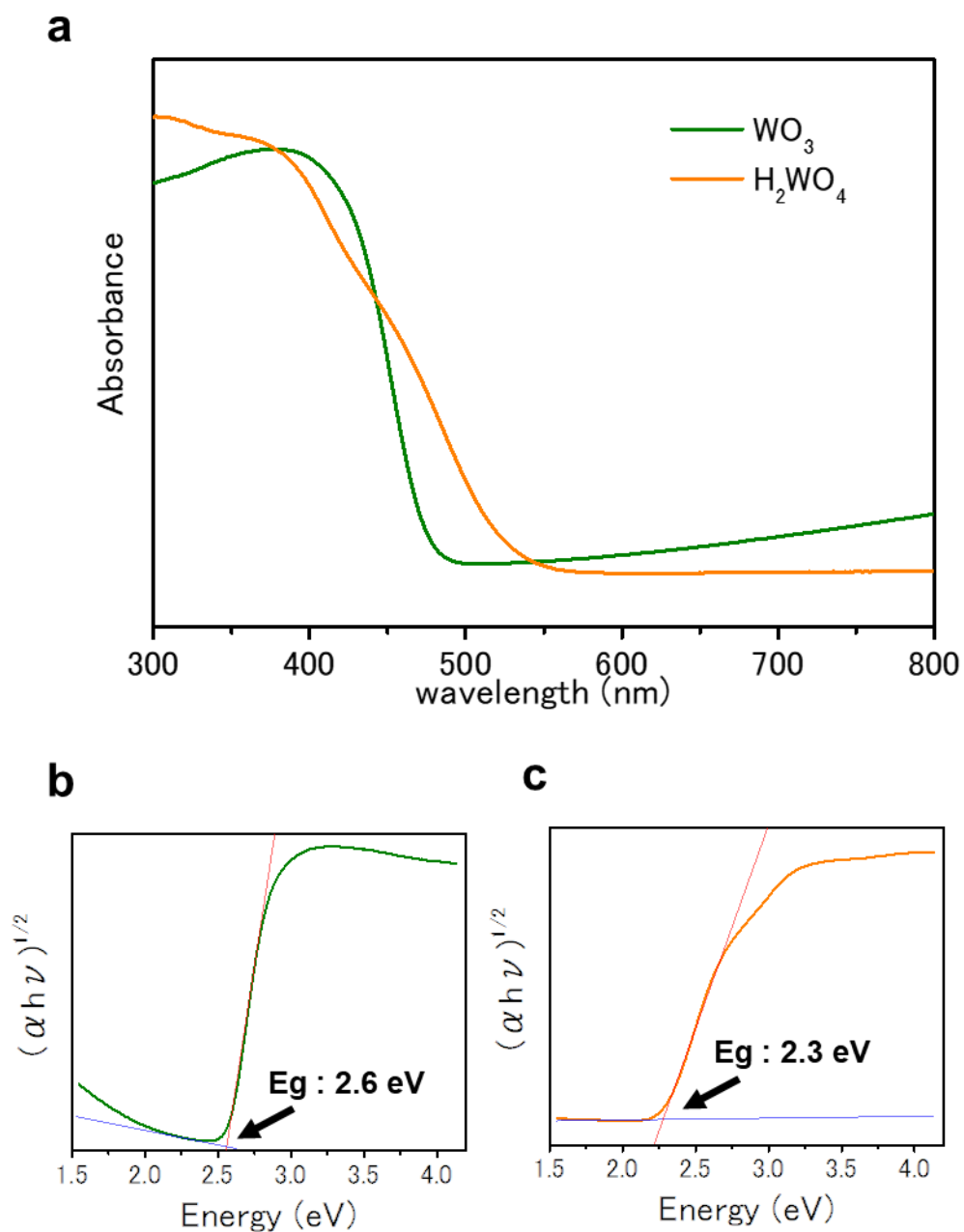


Fig. 2.7 Optical properties of tungsten oxides fabricated by SPSC method.

a, UV-Vis spectra of WO_3 and H_2WO_4 , respectively.

b, Tauc plot of WO_3 , band gap energy is about 2.6 eV.

c, Tauc plot of H_2WO_4 , band gap energy is about 2.3 eV.

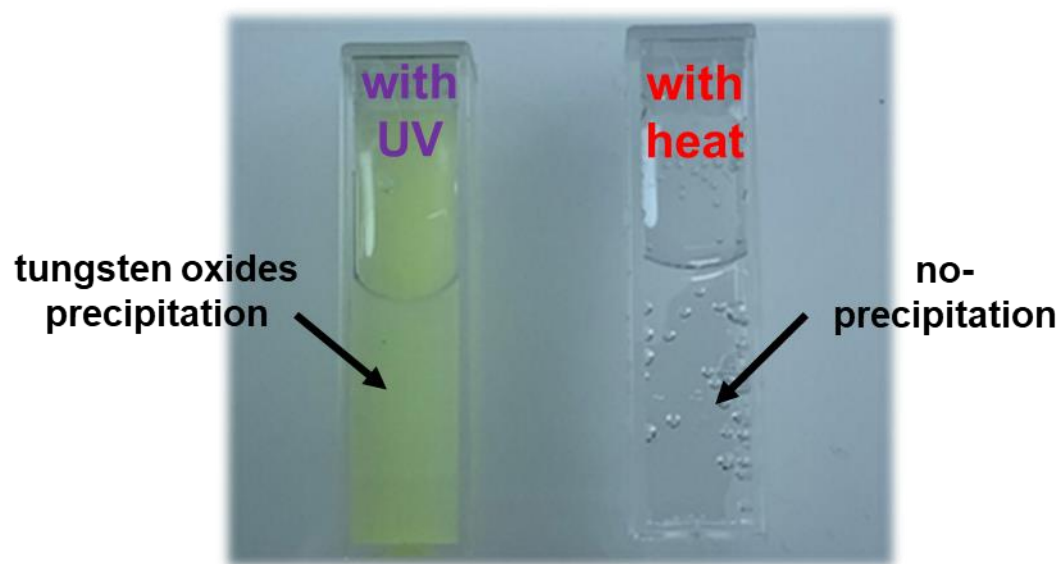


Fig. 2.8 Effect of UV irradiation on tungsten oxides crystallization *via* SPSC.

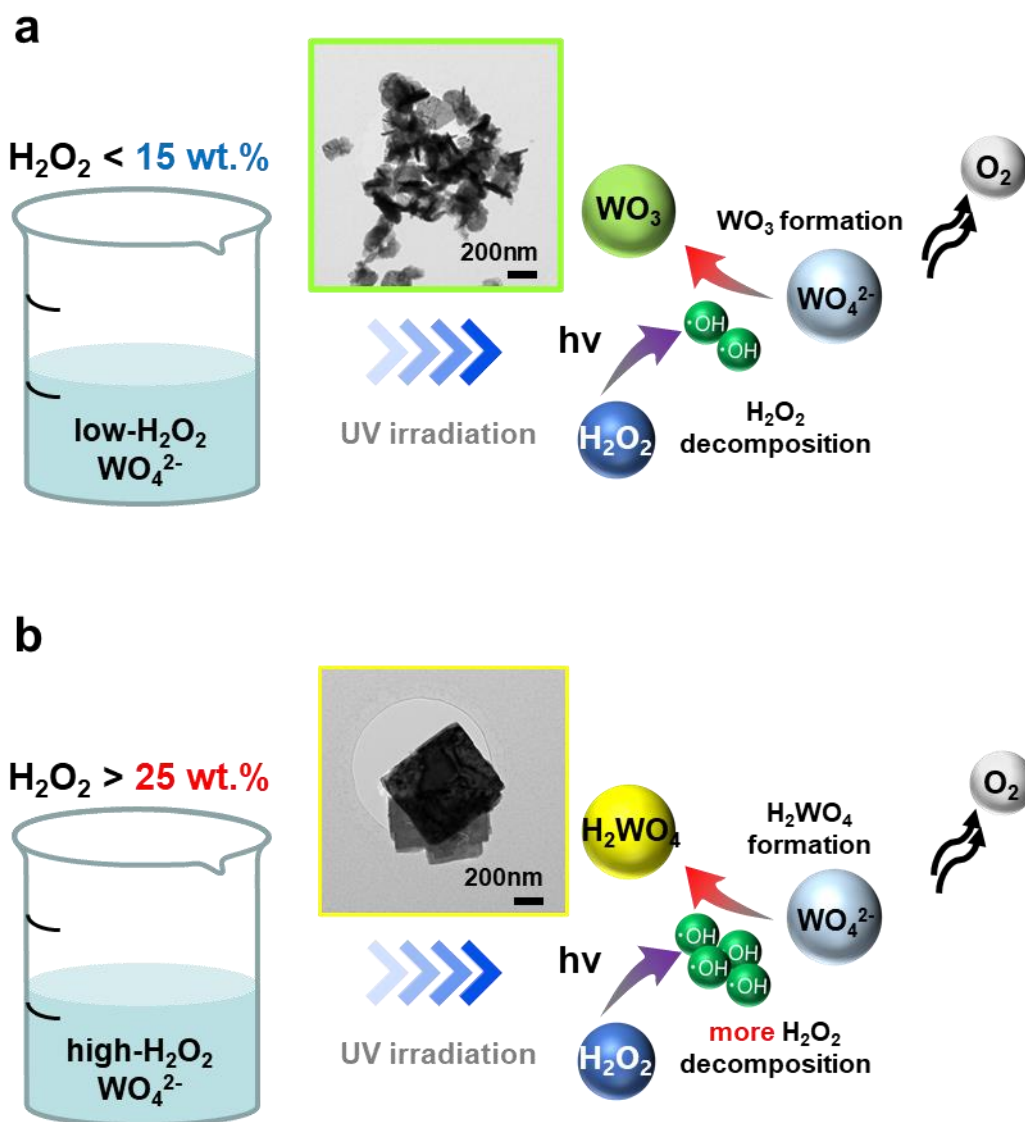


Fig. 2.9 Schematic diagram of tungsten oxide formation mechanism by SPSC method.

a, WO_3 formation in low concentration of H_2O_2 .

b, H_2WO_4 formation in high concentration of H_2O_2 .

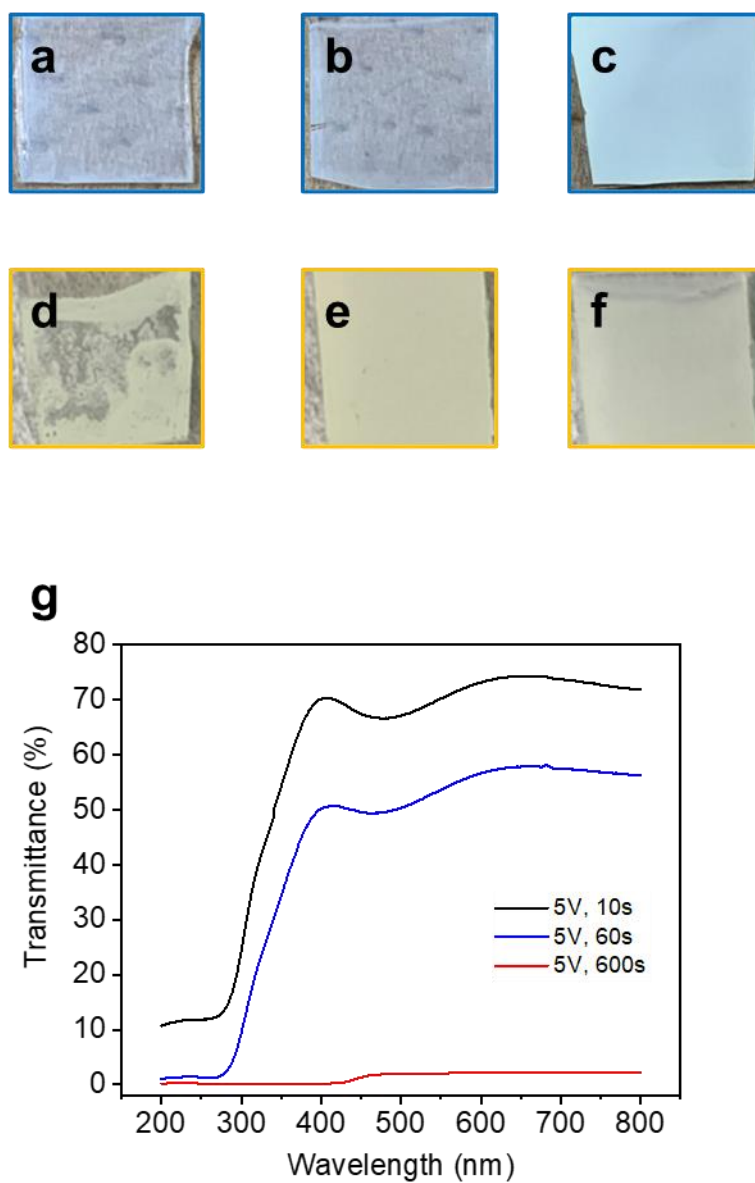


Fig. 2.10 Photographs of electrochromic devices and transmittance measurements.

a, b, c, applied voltage is 5V, applied time is 10, 60, 600 sec.

d, e, f, applied voltage is 6V, applied time is 5, 10, 60 sec.

g, UV-Vis spectra of electrochromic film fabricated at 5 V.

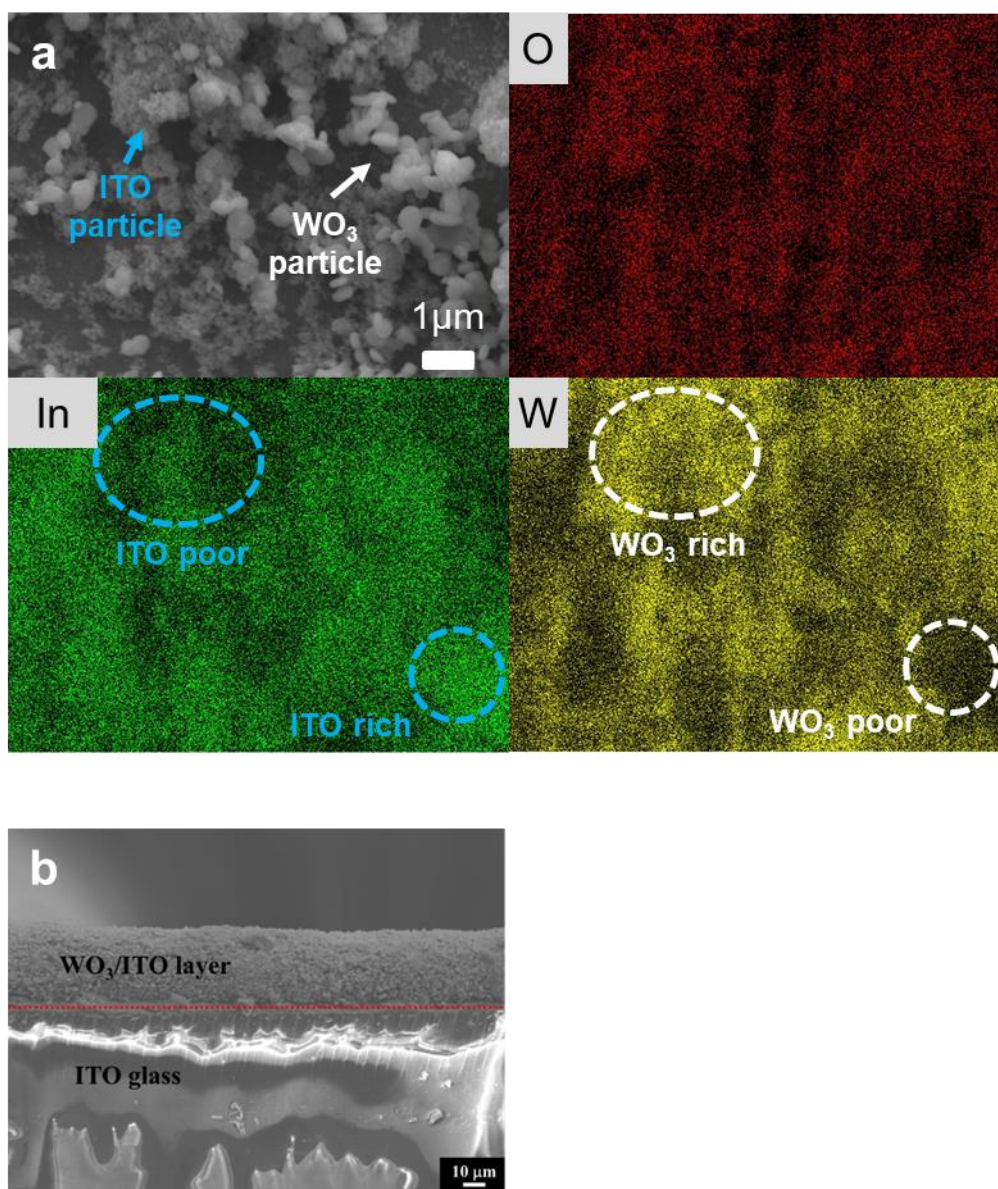


Fig. 2.11 Surface and cross-sectional analysis of electrochromic films.

a, EDS mapping about O, In, W elements, respectively.

b, SEM image of cross section of electrochromic film.

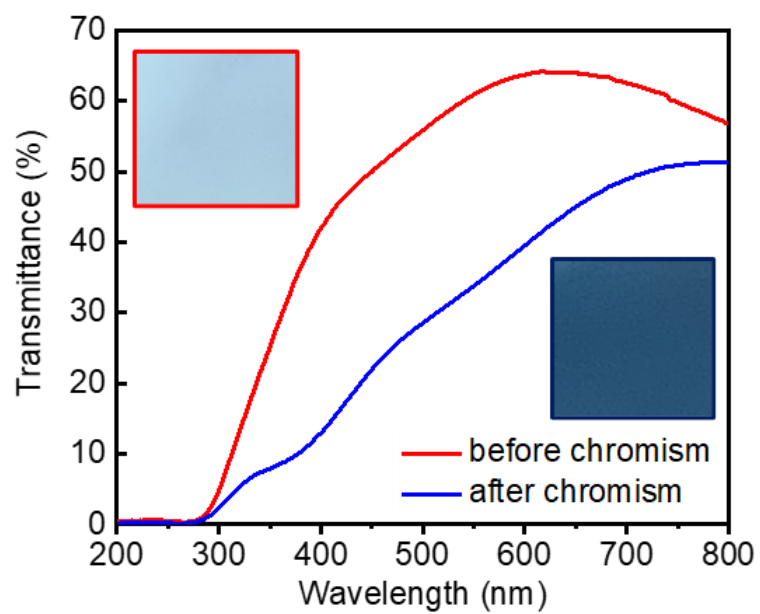


Fig. 2.12 Change in optical properties of electrochromic film before and after voltage application.

Table 2.1 Sputtering conditions for the preparation of WO₃ film.

target distance (mm)	37
Power (w)	500
sputtering time (min.)	15
Ar gas pressure (Pa)	1

Table 2.2 pH before and after dissolution of tungsten metal at different hydrogen peroxide concentrations.

	H ₂ O ₂ concentration	
pH	15 wt.%	35 wt.%
before dissolution	3.56	1.87
after 48 h dissolution	1.51	1.02

Table 2.3 pH before and after UV irradiation at different hydrogen peroxide concentrations.

	H ₂ O ₂ concentration	
pH	15 wt.%	35 wt.%
before UV irradiation	1.51	1.02
after UV irradiation	2.04	1.50

第3章

鉄の腐食に伴う水イオン分離現象

3.1 緒言

本章では、前章で扱った水中結晶光合成(SPSC)法における重要な反応のひとつである、水中の腐食現象についてこれまでとは異なった観点から追及する¹。水溶液中の金属腐食、とりわけ鉄の腐食現象においては、母材の表面に局所的にアノード部とカソード部が形成することで、様々な酸化物や水酸化物が生成する²⁻⁶。この腐食反応に伴い、実質的な水の分解反応が起きていると見なすことができる。水の分解手法としては電気分解が有名なものの一つとして挙げられる(反応式： $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$)⁷。この反応の前段階として、水から水素イオン及び水酸化物イオンが生成する現象である、水のイオン分離(Aquaionic splitting; AiS)が起こり(反応式： $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$)、これらの分離反応は類似のものとして知られている。その点において我々は、鉄の腐食に伴う水の分解反応と水のイオン分離反応に類似性を見出した。鉄の腐食に伴う AiS 現象を観測するためには、鉄母材の腐食箇所を制御することが必要となる。腐食箇所の制御には防食法が一般的であり、メッキ法が最も多く用いられている^{8,9}。しかし、メッキ法では電解液の用意が必要なほか、他の金属を用いるため、不純物の導入が懸念される^{10,11}。そのため、疑似的な犠牲防食効果が期待される、導電性油性塗料を用いた防食法を採用した。このような塗料を用いた防食法については、類似手法がすでに提示されていることに加えて、塗料を母材に塗布する作業のみで防食処理が完了するため、非常に簡便かつ低コストに行うことが可能である^{12,13}。AiS 現象は水が水素イオンと水酸化物イオンに分解する現象であるため、溶液中の pH の変化が起こる。そのため pH に対応した色を示す物質であるブロモチモールブルー(BTB, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Br}_2\text{O}_5\text{S}$)^{14,15}を用いた AiS 現象の可視化について検討した。

本章では、水中鉄腐食に伴う水のイオン分離現象を BTB 溶液ゲルによって可

視化し、その際に形成されるカラーパターンを活用したイオン種の拡散係数測定を行った。加えて、測定した拡散係数の値とシンプルなコンピュータシミュレーションを用いることで、AiS 現象に伴うイオン種の二次元的広がり の妥当性について検討した。基本的に希薄溶液又はゲル中のイオン種の拡散係数を測定する方法には、放射性トレーサー蛍光法^{16,17}、ホログラフィックレーザー法¹⁸、核磁気共鳴法¹⁹等が挙げられる。しかしながらこれらの手法においては、水中腐食環境内の水素イオンの拡散係数を検出することが難しいことに加え、専用の設備が必要となってしまう。また本章の後半部では、BTB 溶液ゲルではなく実際の水を用いた場合の AiS 反応についても検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 試料と前処理

厚さ 0.5 mm、純度 99.95 %の鉄板(Niraco, Japan)を 35×5 mm²に切り出したものをプレート状鉄サンプルとして用いた。また、直径が 1 mm のワイヤー状の鉄を任意の長さに切断し、スポット溶接機(Kondo Tech, KTH-WMS)を用い直径が 30 mm のリング状鉄サンプルを作製した。全ての試料はエタノールで 5 分間、蒸留水にて 5 分間超音波洗浄機を用いて洗浄した後乾燥させた。その後 Fig. 3.1a のように、防食処理として油性塗料(Pilot, Japan)を試料表面の任意箇所に塗布することで観察用試料とした。また、厚さが 0.05 mm、純度 99.95 %の鉄箔を二枚用意し、同じように洗浄・乾燥させた。一方の鉄箔のみ前面に防食処理を施した。鉄箔二枚をそれぞれ対極と作用極に設定し、参照電極を Ag/AgCl として開放電圧(OCP)測定を行った。なお電圧測定は 0.5 M の硫酸ナトリウム(Na₂SO₄)溶液内でおおよそ 3 時間行われた。

3.2.2 鉄腐食に伴う AiS 現象の可視化

Fig. 3.1b, c に可視化実験の概略図を示す。AiS 現象によって引き起こされる pH

変化を可視化するためブロモチモールブルー(BTB, $C_{24}H_{28}Br_2O_5S$, molar mass = 0.04 W/V%, SHOWA, 6.25%)を用いた。20mL の BTB 溶液を 80mL の蒸留水にて希釈したものに、5 g の寒天粉末(林純薬工業株式会社)を混合し、ホットスターラーを用いて 200°C、400rpm の条件で 10 分間保持することで、観察用の BTB 寒天ゲルを獲得した。BTB 溶液は一般的に pH が 6 以下では黄色、6 から 7.6 では緑色、7.6 以上では青色を呈することが知られており、本章で作製した BTB 寒天ゲルは pH が 4、7、9 にて Fig. 3.1b に示すような色を呈した。その後 Fig. 3.1c のように、ガラスシャーレにゲルを流し込んだ後に観察用鉄試料を 24 時間程度浸漬し、ビデオカメラなどを用いて BTB 溶液の色の変化を観察した。

3.2.3 水素検知

前章で取り扱った酸化タングステン(WO_3 ロッド)を用いることで、AiS 現象にて生成すると考えられる水素イオンを検出した。酸化タングstenはペロブスカイト構造(ABX_3)の A サイトが欠損した構造を持つ^{20,21}。通常の結晶格子ではタングステンイオンが 6 価で存在し、黄色を呈している。しかしながら反応式(3.1)に示すように、水素イオンと電子と反応することによってタングステンブロンズに変化する²²。その時水素イオンはタングstenの A サイトに入り込み、タングstenイオンが電子によって還元されることで 5 価のイオンとなる。タングstenイオンの還元によって酸化タングstenは青色へと変化する。このクロミック反応を利用して水素発生を可視化し、検出することができる。



直径が 2 mm であるロッド状のタングsten(99.5 %, Nilaco, Japan)を、ダイヤモンド刃を取り付けた金属用ラボカッター(MARUTO, MC-122)を用いて切断し、アセトン中にて超音波洗浄後、乾燥させた。得られたロッド状のタングstenは同直径で、長さが約 25mm であった。次いで用意したロッド状のタングstenをマッフル炉(Denken, KDF S70)にて 800°Cの温度で 1 時間アニーリングし、同サイ

ズの酸化タングステン(WO_3 ロッド)を得た。観察パートと同様にシャーレに BTB 寒天ゲルを流し込み、防食処理を施したプレート状鉄試料を挿入した。次いで WO_3 ロッドを鉄試料の防食部位および非防食部位に、それぞれが接触するように配置し観察を行った。

3.2.4 拡散係数測定

BTB 溶液の色の変化が起こっている領域を水素イオンの拡散距離とみなし、画像処理を合わせることによる拡散係数測定について検討した。BTB 寒天ゲルの入ったガラスシャーレの中心部に、プレート状鉄試料をシャーレに対し横向きかつ垂直に配置した。なお板状の鉄試料には、6 面のうち 5 面のみに防食処理を施した。また比較として、リング状鉄試料の一部分を除いて防食処理を施したものを用意した。その後通常の AiS 現象の観察と同じように、ビデオカメラにてガラスシャーレを観察し、BTB ゲルのカラーパターン像を得た。カラーパターン像を 3 時間ごとに取得し、Gatan Digital Micrograph (Gatan Microscopy Suite, USA) を用いて画像処理を行った。具体的には、得られた画像をグレースケール処理したうえで、カラーパターンの形成領域と鉄試料の境界部分の色調強度を上述のソフトウェアにてグラフ化した。得られた色調強度曲線の強度は 0 から 100 に設定されているが、誤差を小さくするために強度 10%地点に直線を引き、直線の交点間の距離を水素イオンの拡散距離とみなした。

3.2.5 AiS 現象の計算機シミュレーション

測定された水素イオンの拡散係数を用いて、計算機シミュレーションによる AiS 現象のカラーパターンの再現を行った。計算領域は Fig. 3.2a に示すように、 200×200 個に分割された正方形のセルである。各セルには以下のいずれかの条件が与えられている。

i) 液相 (BTB 寒天ゲル)

ii) 鉄試料

iii) イオン発生点 (水素イオン・水酸化物イオン)

液相及び鉄試料部位は実際の実験とほぼ同様に設定した。水酸化物イオン発生点は実際の防食箇所に対応し、水素イオン発生点は腐食箇所に対応する。また各イオン種の濃度は、水素イオン発生点で+1(黄色)、水酸化物イオン発生点で-1(青色)、両イオンの濃度が同等の場合は 0(緑色)のようにそれぞれ設定した。実際の pH とは値が異なるが、数値の大小によって pH 及び対応した色を呈するようになっている。このような設定でシミュレーションは行われ、フィックの法則を数値的に解くことで各セルのイオン濃度を算出し、カラーパターンを表現した。

Fig. 3.2b は分割したセルを拡大したものである。イオン種の拡散がフィックの第一法則(3.2)に従うと仮定して、各セルのイオン濃度の時間変化を計算した。具体的には、Fig. 3.2b に示すセルのうち中心セル(i, j)の上下左右((i, j+1), (i, j-1), (i+1, j), (i-1, j))から出入りするイオンフラックス r を有限差分法にて算出した。上下左右はそれぞれ N-S 軸及び W-E 軸に対応している。中心セルとその周囲のセルとのイオンフラックスは以下のように表される：

$$\begin{aligned} J_k &= -D \frac{dc}{dx_k} & (3.2) \\ J_N &= D \frac{C_{i,j+1}^t - C_{i,j}^t}{\Delta y} \Delta x \cdot \Delta t, \quad J_S = D \frac{C_{i,j-1}^t - C_{i,j}^t}{\Delta y} \Delta x \cdot \Delta t \\ J_W &= D \frac{C_{i-1,j}^t - C_{i,j}^t}{\Delta x} \Delta y \cdot \Delta t, \quad J_E = D \frac{C_{i+1,j}^t - C_{i,j}^t}{\Delta x} \Delta y \cdot \Delta t \end{aligned}$$

J: ion flux, D: diffusion coefficient, C: concentration

Δt 秒間に中央セル(i, j)に出入りするイオン量の合計は(3.3)のようになり、

$$(C_{i,j}^{t+\Delta t} - C_{i,j}^t) \Delta x \cdot \Delta y = (J_N + J_S + J_W + J_E) \quad (3.3)$$

この式から、 Δt 秒後の中央セルのイオン濃度は次のように計算される(3.4)。

$$C_{i,j}^{t+\Delta t} = C_{i,j}^t + \frac{(J_N + J_S + J_W + J_E)}{\Delta x \cdot \Delta y} \quad (3.4)$$

それぞれのセルのイオン濃度についても同様に計算した。

また計算するにあたって以下の条件を仮定している。

a) 拡散は液相セル(ゲル相)と鉄リングセルで生じる

b) イオン発生セルは常に同じ濃度を保ち(+1 または -1)、拡散流束も発生する

c) 計算領域外周部は拡散障壁になる(ゼロフラックス条件)

条件 c)について詳細を記載する。Fig. 3.2c のように 200×200 個に分割された計算領域の外側にさらにセルを配置し、計算領域最外部と同じ濃度を持つように設定する(3.5)。

$$C_{0,j}^t = C_{1,j}^t, C_{N+1,j}^t = C_{N,j}^t, C_{i,0}^t = C_{i,1}^t, C_{i,M+1}^t = C_{i,M}^t \quad (3.5)$$

この設定によって計算領域外と計算領域最外部では濃度の拡散流束が 0 となり、領域内外での拡散は起こらなくなる。

3.2.6 AiS 反応による水イオン自発分離

洗浄・乾燥済みのプレート状鉄試料の半分の領域に対し防食処理を施した。実験セルの寸法は幅 50 mm, 長さ 110 mm, 高さ 80 mm である。100 mL の蒸留水に粉寒天 4 g を入れ 100 度で保持・攪拌し液状の寒天ゲルを得た。得た寒天ゲルをセルの底部に厚さ 10 mm になるように流し込み、固化させた。底部の寒天は塩橋の役割をするものである。厚さ 1 mm のスチレン製ボードを用意し 50 mm、高さ 100 mm の寸法で切断した。切断したスチレンボードの下部に切り込みをいれ、用意したプレート状鉄試料を切り込みに挿入し実験セルにセットした。蒸留水 100 mL を実験セルに流し込み、室温で保持することで AiS 反応を発生させた。鉄試料の未処理部及び防食処理部それぞれに pH メーターを挿入し、AiS 反応中の pH 測定を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 BTB 寒天ゲルによる AiS 現象の可視化

Fig. 3.3 は BTB 寒天ゲル内における、プレート状及びリング状鉄試料の腐食に伴う AiS 現象の観測結果である。未処理のサンプルと比較して防食処理を施したサンプルのいずれも、処理部位の周辺領域の寒天ゲルの色は緑色から青色に変

化しており、未処理部位の周辺領域の色は緑色から黄色に変化していた。この BTB 寒天ゲルの色変化はイオン種の生成による pH 変化に他ならない。BTB 寒天の腐食部周辺の黄味がかった部分は酸性で、防食部周辺の青味がかった部分はアルカリ性であることから、腐食が進行している部分ではプロトンの発生により pH が低下し、腐食が阻害されている部分では水酸化物イオンの発生によって pH が高くなる。このことから鉄腐食に伴う $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O}) \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 現象が確認された。ゆえに、鉄の腐食部位を制御することで $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})$ 現象が起こり、BTB 寒天ゲルを用いることによってアクアイオン分布を可視化できることが明らかとなった。 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})$ 反応後の鉄試料の未処理部及び防食処理部の表面 SEM 画像を Fig. 3.4a, b それぞれに示す。未処理部位では肉眼においても茶色の生成物が確認されていたが、SEM 像よりフレーク状あるいは球状の生成物が存在することが分かった。一方で防食処理を施した部位の表面には、多少のクラックがあるものの生成物はほぼ確認されず、油性塗料による防食効果が認められた。Fig. 3.4c にプレート状鉄試料の未処理部位および防食処理部位それぞれの XRD パターンを示す。このパターンからも、腐食生成物は未処理部位のみに存在していることが分かり、水酸化鉄 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が形成していることが確認された。最後に Fig. 3.4d に腐食した部位の Fe 2p_{3/2} 軌道についての XPS ナローズペクトルを示す。測定はおよそ 705~715 eV の範囲で行われた。このスペクトルのピーク分離の結果 2 価及び 3 価の鉄イオンと、XRD パターンから存在が確認された $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 由来の鉄ピークの存在が認められた。ゆえに本実験環境で行われた鉄腐食の最終生成物は $\text{Fe}(\text{OH})_3$ である。

3.3.2 WO₃ による水素発生検知

BTB を用いた $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})$ 現象によるカラーパターンより、水酸化物イオンと水素イオンの拡散をそれぞれ防食点／腐食点から予測することができる。Fig. 3.5 は $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})$ 現象によるカラーパターン形成時に、WO₃ ロッドを水素イオン検出プローブと

して用いた際の画像である。赤色の四角で囲われた領域はロッドと鉄試料の拡大図である。防食処理を施された鉄試料に接触した WO_3 ロッドの色は変化せず、未処理部に接触した WO_3 の色は濃青色に変化していることがわかる。このことは、酸化タングステン(WO_3)のクロミック反応によってタングステンブロンズ(HWO_3)^{23,24}が形成されていることを示しており、実験セクションに示す反応(3.1)に従って鉄の部色部位から水素イオン及び電子が放出されていることが明らかとなった。このことより、腐食部位すなわちアノード側からのアクアイオン分布(BTB ゲルのカラーパターン)の形成は、水素イオンの発生によるものであることが確認された。なお、 WO_3 ロッドを接触させているために水素イオンと電子両方が WO_3 側に注入されているが、通常の AiS 現象によるカラーパターン形成の際には、電子は防食処理を施した部位に流れると考えられる。

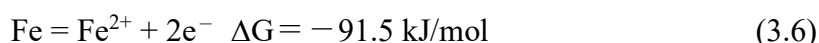
3.3.3 AiS 現象の反応メカニズム

これまでの結果から腐食部位がアノード、防食部位がカソードとして作用しており、それぞれの部位から水素イオンと水酸化物イオンが発生し、拡散していることが示唆された。またこれらの実験は全て室温で行われ、特別な操作を必要としていないため、反応は自然に進行していることが分かる。すなわち自由エネルギー変化 ΔG が負の値をとる反応によって AiS 現象は起こっている。本項では、自由エネルギー計算ソフトである HSC Chemistry Software を用いて、自由エネルギー変化の観点から反応式を考察した。この時の対応する温度は 25°C に設定した。AiS 反応後のアノード・カソード部それぞれの SEM 画像(Fig. 3.4a, b)では、生成物の存在が確認されたのはアノード部のみであった。また、鉄の腐食生成物は様々に存在するが、最終生成物は水酸化鉄である $\text{Fe}(\text{OH})_3$ であることがこれまでの結果から分かっている。

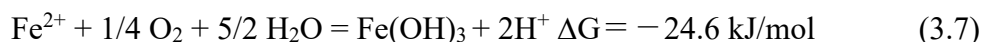
腐食部位での反応(アノード)

未処理部すなわちアノード部では、水中における一般的な鉄の腐食現象とほぼ

同様の挙動を示すことが予想され、その際の反応はおおよそ二段階で進行する。ここではゲルと水は同じものとして扱い、ゲルに含まれる BTB 溶液や寒天粉末は反応に影響を及ぼさないものとして考えている。まず試料を水中に入れると鉄の溶出反応(3.6)が起こり、その後電子の一部がカソード側に移動する。ここでいうカソード側とは、防食処理を施した部分のことである。



次に(3.7)の反応が起こり、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が生成すると同時に水素イオンが放出される²⁵。この反応よく知られたものであり、酸化タングステンにて水素イオンを検出した結果と一致する：



正味の反応は以下のように示される(3.8)：

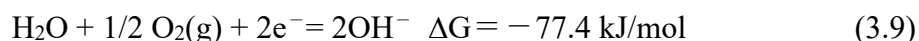


アノード側ではこれらの反応に従って pH が低下し、BTB 寒天ゲルの色が緑色から黄色に変化する。なお、中間体として 2 価の水酸化鉄が生成する反応($\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$)も考えられるが、上記の AiS 反応においてはメインの反応とはならない。

防食部位での反応(カソード)

アノード側の反応(3.6)では、2 価の鉄イオンと電子が発生する。そして上記した鉄イオンの酸化が主な腐食反応となり、発生した電子はカソード側に移動する。ここで OCP 測定結果を Fig. 3.6 に示す。およそ 1 時間後から未処理部及び防食処理部のそれぞれの電位が安定しており、最終的に約 0.22 V の電位差が生じていることが分かった。防食処理を施した試料の電位が高くなっているため、アノード側で発生した電子がカソード側に移動することに矛盾はないと考えられる。カソード側では溶存酸素と移動してきた電子とが反応することで、水酸化物イオンが生じ pH が上昇する(3.9)。この反応も非常によく知られた水中における反

応の一つであり、BTB 寒天ゲルはこの反応によって青色に変化する：



一般に水中における鉄の腐食反応は、反応(3.6)と(3.9)によって進行し、水と鉄の界面にてランダムにアノード部とカソード部が形成される。しかし、本実験のように鉄の腐食部位を制御することで AiS 現象を起こすことが可能となる。

3.3.4 水素イオンの拡散係数の算出

水素イオンの拡散係数の測定のために得られた BTB 寒天ゲルサンプルの画像を Fig. 3.7a に示す。6 面のうち 5 面に防食処理が施された板状鉄試料はシャーレの中心部に配置されている。Fig. 3.7a(i)~(iv)はそれぞれ AiS 反応開始後 0.5, 3, 12, 24 時間経過した際のカラーパターンを示しているが、時間の経過とともに黄色い領域と青い領域が上下に広がっていることが分かる。本項では水素イオンの拡散による黄色い領域に焦点を置いた。Gatan Digital Micrograph を用いて、各画像の鉄試料の中心部から直線的に色調強度をグラフ化した。Fig. 3.7b は 3~24 時間経過後の色調強度プロファイルであり、縦軸が強度、横軸が距離を示している。強度プロファイルの幅が広がっていることは、BTB 寒天ゲルの黄色い領域の広がりと一致しており、水素イオンの拡散を色調強度によって表すことができることが分かった。グラフから評価した水素イオンの拡散距離 x を Table 3.1 に示す。拡散距離 x は Fig. 3.7b の色調強度グラフから求められた(実験セクション参照)。これらの値をプロットしたものが Fig. 3.7c であり、縦軸は拡散距離 x 、横軸は時間 t となっている。また Fig. 3.7c 内の挿入グラフはこれらの数値を用い、縦軸が拡散距離 x の二乗、横軸が時間 t とした際のものであり、赤色の線は線形フィッティングを行った結果である。一般的に拡散を一次元的なものだと仮定するとき、拡散距離 x は式(3.10)のように示される。

$$x = \sqrt{2Dt} \quad (3.10)$$

x : Diffusion distance, D : diffusion coefficient, t : time

両辺を二乗した際の傾きは $2D$ で表され、フィッティング直線の傾きと一致するとして拡散係数 D を算出した。計算の結果、水素イオンの拡散係数 $D=1.39\times 10^{-3}(\text{mm}^2/\text{s})$ と求められた。Fig. 3.7c の黒線は得られた拡散係数 D の数値を式(3.10)に代入して描かれたものである。AiS 反応開始後 3～6 時間程度まではズレが大きくなっているが、その後はほぼ一致するという結果が示されている。Fig. 3.8 に、リング状鉄試料にて同様の手順で拡散係数を測定した際の画像およびグラフを示す。この場合でも Fig. 3.8a に示すような水素イオンの広がりが見られ、それを数値化したものが Fig. 3.8b である。Fig. 3.8c はフィックの法則から得られたグラフであるが、プレート状鉄試料の際よりもフィッティングの精度が悪いという結果となった。このグラフから求められた拡散係数の値は $D=2.8\times 10^{-3}(\text{mm}^2/\text{s})$ となり、プレート状試料の際に得られた値よりも大きい値となった。これは数値のばらつきの範囲内であると考えている。また文献値によれば水とゲル中の水素イオンの拡散係数は、水の原子間電位モデルのスケーリングによって得られた値である $D_{\text{water}}=8.24\times 10^{-3}(\text{mm}^2/\text{s})$ ²⁶、PFGSE-NMR 分光法から得られた $D_{\text{gel}}=6.22\times 10^{-3}(\text{mm}^2/\text{s})$ ²⁷ である。今回の実測値はこれらの値と比較して若干低い値となったが、BTB 寒天ゲルによる鉄腐食に伴う AiS 現象の可視化から水素イオンの拡散係数を推定することができると明らかになった。

3.3.5 シミュレーションによる AiS 可視化像の再現

方法の項で述べたコンピュータシミュレーションでは、前節で求めた拡散係数 $D=1.39\times 10^{-3}(\text{mm}^2/\text{s})$ を用いた。なお簡便のため、水酸化物イオンの拡散係数も同様の値を適用した。Fig. 3.9 はリング状鉄試料の AiS 反応の可視化像と、シミュレーションによって再現した可視化像をそれぞれ示したものである。実験結果とシミュレーションイメージがほぼ一致していることが分かる。また水素イオンと水酸化物イオンの発生サイトの数を増加させても、結果は一致していた。このシミュレーション結果によって、鉄腐食に伴う AiS 反応に起因するイオン

種の拡散は、拡散方程式によって記述できることが明らかとなった。

3.3.6 AiS 現象を利用した水分解

Fig. 3.10a に水イオン自発分離実験を行った際の pH の時間変化のグラフを、Fig. 3.10b に AiS 反応後のセル及び採取した水溶液の画像を示す。青色の線は導電性インクを塗布した防食部(カソード部)の pH、赤色の線は導電性インクを塗布していないアノード部の pH 変化を示している。アノード部では、測定開始 10 時間後までに pH が 7.8 程度に上昇した後、50 時間後までおよそ 5 程度まで低下し、その後は一定の値を保持し続けた。一方カソード部では、測定開始後およそ 10 時間後から pH が上昇し始め、20 時間後に 9 程度まで上昇した後、測定終了時間である 70 時間後まで 9~9.5 を推移していた。カソード部、及びアノード部の周囲は前章までの結果と同様にアルカリ性及び酸性へとシフトし、蒸留水を用いた場合でも水イオン自発分離が進行することが確認され、酸化水及び還元水が作製可能であることが分かった。なお Fig. 3.10b より、作製したアノード側の水溶液は透明な茶色であり、カソード側の水溶液はほぼ透明であった。カソード部分の pH 測定結果に多少の揺らぎが見える理由としては、仕切りの密閉性が完全ではなく、プレート状鉄サンプルを差し込んでいる箇所 to 若干の隙間があるため、アノード部分で生じた鉄錆がカソード部分へ移り、反応が進行していることが挙げられる。またアノード部においても反応開始数時間後まで pH の上昇がみられた理由として、鉄の溶出反応(3.6)によって生じた電子がアノード部内で移動したことによって反応(3.9)が起これ、水酸化物イオンが生じたことが考えられる。生成した水はそれぞれアノード水及びカソード水と呼び、特にアノード水に関しては次章の材料創製に活用した。

3.4 小括

本章では、鉄の腐食部位を任意に制御した上で、pH に対応した色を示す BTB 溶液ゲルを用いることで、腐食に伴う水イオン分離(AiS)現象と AiS 反応によって生成する水素イオンと水酸化物イオンの分布について分析し、以下の知見を得た。

1. 防食処理を施した結果、その周辺の BTB ゲルはアルカリ性に、腐食が進行する部位の周辺は酸性へと変化し、腐食部位の制御によって、AiS 反応を引き起こすことが可能であると分かった。
2. 作製した BTB 溶液ゲルのカラーパターンを用いることで、AiS 反応に起因するイオン種の拡散係数を推定することができた。
3. 得られた拡散係数をもとに拡散の計算機シミュレーションを行うことで、拡散係数算出方法及びイオン種分布の妥当性を確認した。
4. 媒体をゲルから蒸留水に変更して AiS 現象を起こすことにより、酸性・アルカリ性に分離したアノード水・カソード水を作製可能である。

一般的に腐食現象は、腐食生成物に焦点を置いた解析手法が多く、その際の電気化学的な反応について取り扱っていることがほとんどである。本章では腐食プロセスにおける反応を、水の分離現象の一つである水のイオン分離現象と照らし合わせて可視化することで、ユニークな解析を行うことができた。このような解析手法は他の金属にも適用できる可能性もあり、誤差関数と組み合わせたより正確な拡散係数算出手法に関してもグループとして検討中である。

3.5 参考

- 1 Murakami, S., Zhang, L. & Watanabe, S. Visualization of aquaionic splitting via iron corrosion. *Scientific Reports* **10**, 1726 (2020).
- 2 Kassim, J., Baird, T. & Fryer, J. R. Electron microscope studies of iron corrosion products in water at room temperature. *Corros. Sci.* **22**, 147-158 (1982).
- 3 Mathur, P. B. & Vasudevan, T. Reaction Rate Studies for the Corrosion of Metals in Acids—I, Iron in Mineral Acids. *CORROSION* **38**, 171-178 (1982).
- 4 Sander, A., Berghult, B., Broo, A. E., Johansson, E. L. & Hedberg, T. Iron corrosion in drinking water distribution systems—the effect of pH, calcium and hydrogen carbonate. *Corros. Sci.* **38**, 443-455 (1996).
- 5 Sarin, P. *et al.* Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen. *Water Research* **38**, 1259-1269 (2004).
- 6 Sarin, P. *et al.* Iron release from corroded iron pipes in drinking water distribution systems: effect of dissolved oxygen. *Water Res.* **38**, 1259-1269 (2004).
- 7 Zeng, K. & Zhang, D. Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications. *Prog. Energy. Combust. Sci.* **36**, 307-326 (2010).
- 8 Zhang, X., Gao, K., Wang, F., Zhou, Y. & Zhang, J. One-step immersion plating method to deposit anticorrosion nickel-sulfur coatings on copper. *Surf. Coat. Technol.* **333**, 163-167 (2018).
- 9 Yu, Q. *et al.* Preparation of graphene-enhanced nickel-phosphorus composite films by ultrasonic-assisted electroless plating. *Appl. Surf. Sci.* **435**, 617-625 (2018).
- 10 Zhang, W., Wang, S., Li, J. & Yang, X. Photocatalytic hydrogen production from methanol aqueous solution under visible-light using Cu/S-TiO₂ prepared by electroless plating method. *Catal. Commun.* **59**, 189-194 (2015).
- 11 Al-Shannag, M., Al-Qodah, Z., Bani-Melhem, K., Qtaishat, M. R. & Alkasrawi, M. Heavy metal ions removal from metal plating wastewater using electrocoagulation: kinetic study

- and process performance. *Chem. Eng. J.* **260**, 749-756 (2015).
- 12 DeBerry, D. W. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. *J. Electrochem. Soc.* **132**, 1022-1026 (1985).
 - 13 Wessling, B. Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes. *Adv. Mater.* **6**, 226-228 (1994).
 - 14 Bouanimba, N., Laid, N., Zouaghi, R. & Sehili, T. A comparative study of the activity of TiO₂ degussa P25 and millennium PCs in the photocatalytic degradation of bromothymol blue. *Int. J. Chem. React. Eng.* 10.1515/ijcre-2017-0014 (2017).
 - 15 Ghaedi, M., Taghavimoghadam, N., Naderi, S., Sahraei, R. & Daneshfar, A. Comparison of removal of bromothymol blue from aqueous solution by multiwalled carbon nanotube and Zn(OH)₂ nanoparticles loaded on activated carbon: a thermodynamic study. *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 1493-1500 (2013).
 - 16 Dyck, W. A simple diffusion cell for the determination of absolute diffusion constants using radioactive tracers. *Can. J. Chem.* **49**, 1575-1578 (1971).
 - 17 Golmohamadi, M. & Wilkinson, K. J. Diffusion of ions in a calcium alginate hydrogel-structure is the primary factor controlling diffusion. *Carbohydr. Polym.* **94**, 82-87 (2013).
 - 18 Mattisson, C., Roger, P., Jönsson, B., Axelsson, A. & Zacchi, G. Diffusion of lysozyme in gels and liquids: a general approach for the determination of diffusion coefficients using holographic laser interferometry. *J. Chromatogr. B Biomed. Sci. Appl.* **743**, 151-167 (2000).
 - 19 Lundberg, P. & Kuchel, P. W. Diffusion of solutes in agarose and alginate gels: ¹H and ²³Na PFGSE and ²³Na TQF NMR studies. *Magn. Reson. Med.* **37**, 44-52 (1997).
 - 20 Gotić, M., Ivanda, M., Popović, S. & Musić, S. Synthesis of tungsten trioxide hydrates and their structural properties. *Mater. Sci. Eng. B* **77**, 193-201 (2000).
 - 21 Dulgerbaki, C. & Uygün Oksuz, A. Recent advances in tungsten oxide/conducting polymer hybrid assemblies for electrochromic applications in *Advanced electrode*

- materials* (eds Tiwari, A., Kuralay F., & Uzun L.) 61-102 (John Wiley & Sons, Inc., 2016).
- 22 Ikeuchi, Y. *et al.* High-pressure synthesis of fully occupied tetragonal and cubic tungsten bronze oxides. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **56**, 5770-5773 (2017).
 - 23 Cong, S., Geng, F. & Zhao, Z. Tungsten oxide materials for optoelectronic applications. *Adv. Mater.* **28**, 10518-10528 (2016).
 - 24 Thummavichai, K. *et al.* Low temperature annealing improves the electrochromic and degradation behavior of tungsten oxide (WO_x) thin films. *J. Phys. Chem. C* **121**, 20498-20506 (2017).
 - 25 Gräfen, H., Horn, E. , Schlecker, H. and Schindler, H. Corrosion in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2000).
 - 26 Lee, S. H. & Rasaiah, J. C. Proton transfer and the mobilities of the H⁺ and OH⁻ ions from studies of a dissociating model for water. *J. Chem. Phys.* **135**, 124505 (2011).
 - 27 Schusztter, G., Geher-Herczegh, T., Szucs, A., Toth, A. & Horvath, D. Determination of the diffusion coefficient of hydrogen ion in hydrogels. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 12136-12143 (2017).

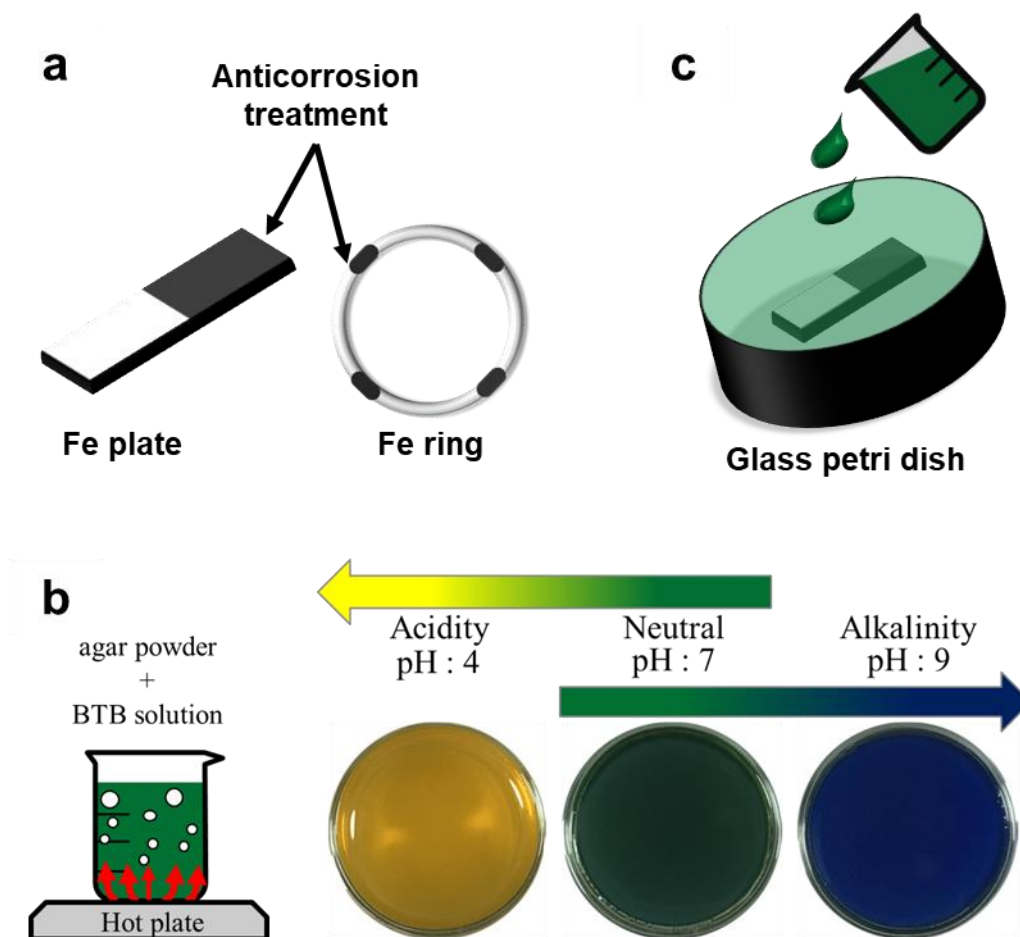


Fig. 3.1 Visualization of the aquaion distribution

a, Fe samples anticorroded by oil-based paint.

b, Preparation of BTB agar gel and its coloration denoting green (neutral), yellow (acidic), blue (alkaline), respectively.

c, Observation of BTB agar gel containing Fe samples.

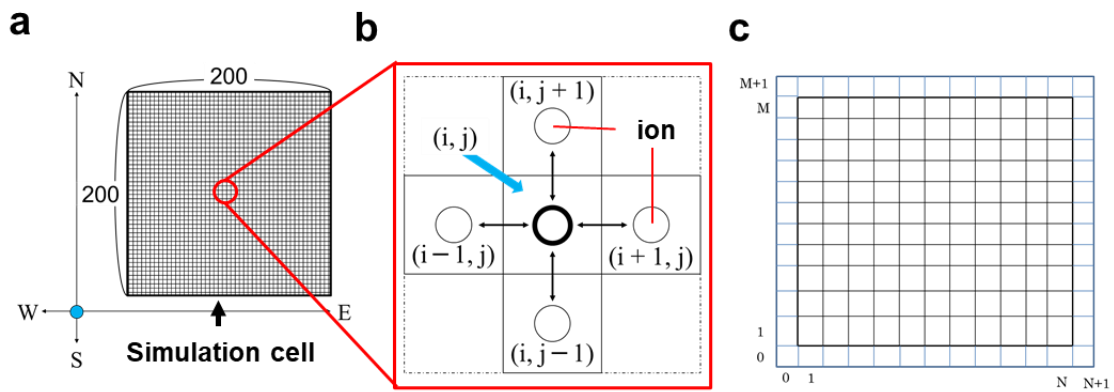


Fig. 3.2 Schematic diagram of the of a computer simulation domain.

a, illustration for calculation area for the computer simulation.

b, enlarged view of the calculation cell.

c, image of zero flux condition

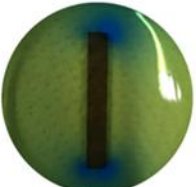
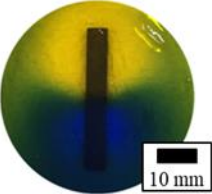
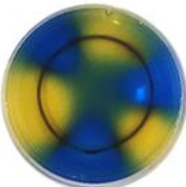
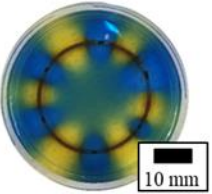
	Fe plate		Fe ring	
	Raw	½ marked	3 points	6 points
model				
0 h				
After 24 h				

Fig. 3.3 Image of ion concentration distribution via Fe corrosion and BTB agar gel from 0 hour to 24 hours.

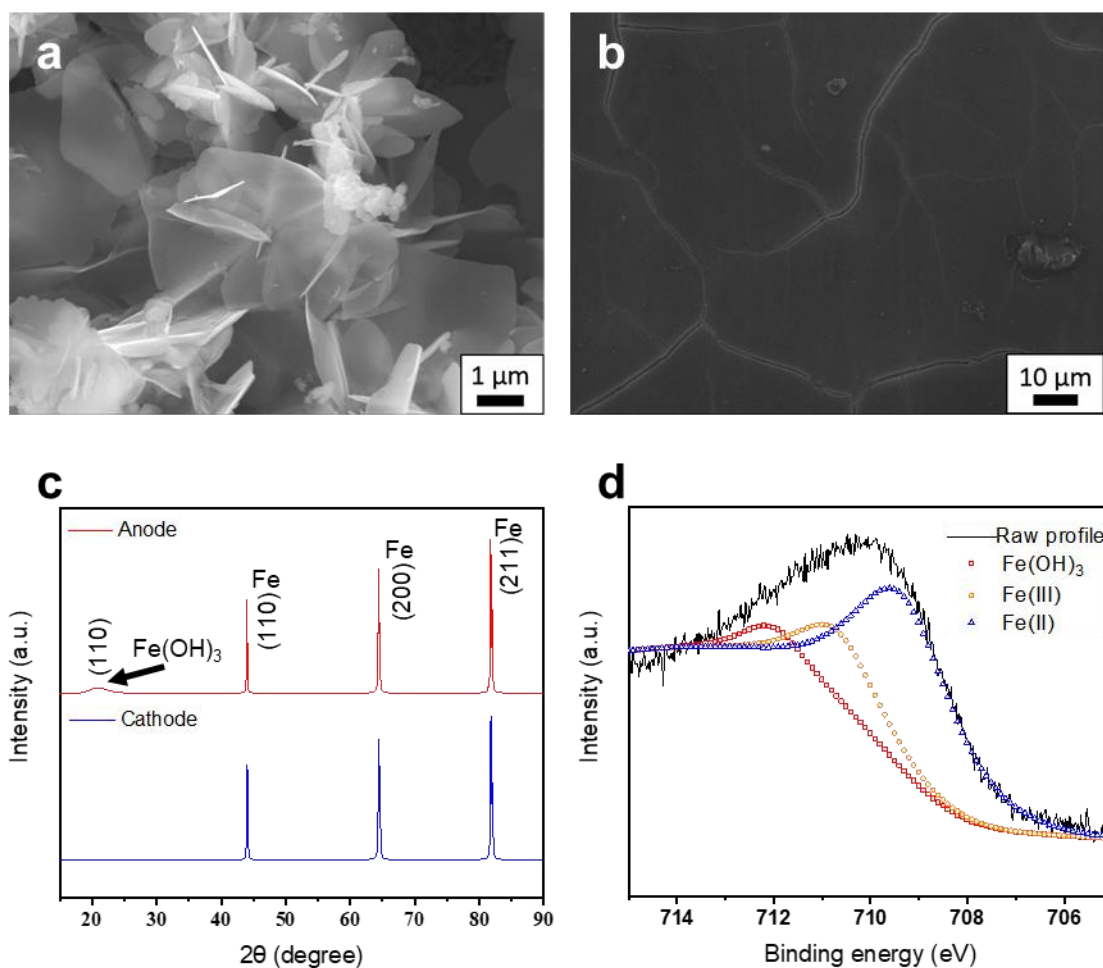


Fig. 3.4 Surface and structural analysis of iron samples after AiS reaction

a, SEM image of corroded Fe sample after AiS reaction.

b, SEM image of anticorrod Fe sample after AiS reaction.

c, XRD pattern of the corroded part and anticorrod part of the sample, respectively.

d, XPS spectra of the corroded Fe part.

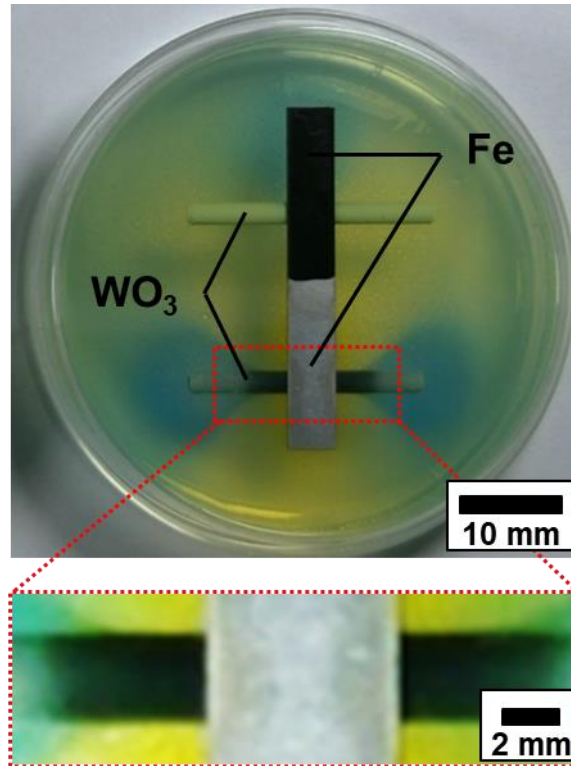


Fig. 3.5 Image of Fe plate and WO_3 rod inserted in BTB agar gel and magnified image of WO_3 rod (red square).

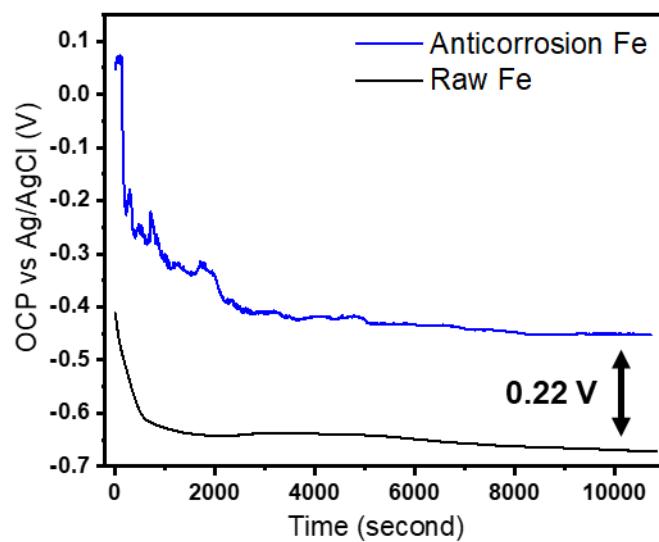


Fig. 3.6 OCP measurement between anti-corrosion part and untreated part of iron sample.

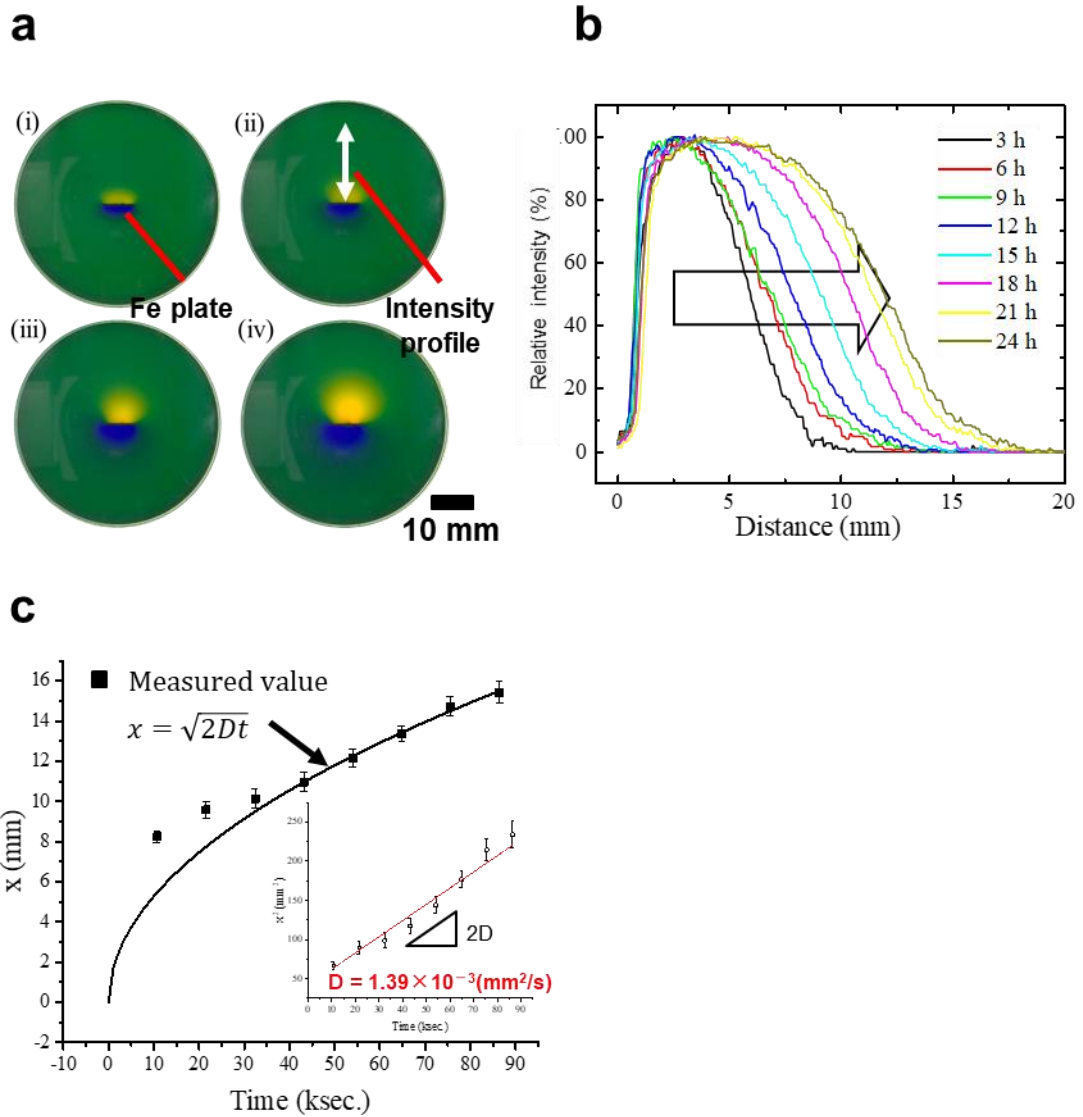


Fig. 3.7 Calculation of diffusion coefficient of hydrogen ions (Fe plate)

a, image of BTB agar gel inserted Fe plate for 24 hours (i) 0.5 h, (ii) 3 h, (iii) 12 h (iv) 24 h.

b, the color intensity spectra for 3-24 hours.

c, a diffusion distance and time graph during AiS reaction. The black line is following a equation ($x = \sqrt{2Dt}$) using $D = 1.39 \times 10^{-3} (\text{mm}^2/\text{s})$. Inset is a graph for calculation the diffusion coefficient D of hydrogen ion. The red line is a fitting one.

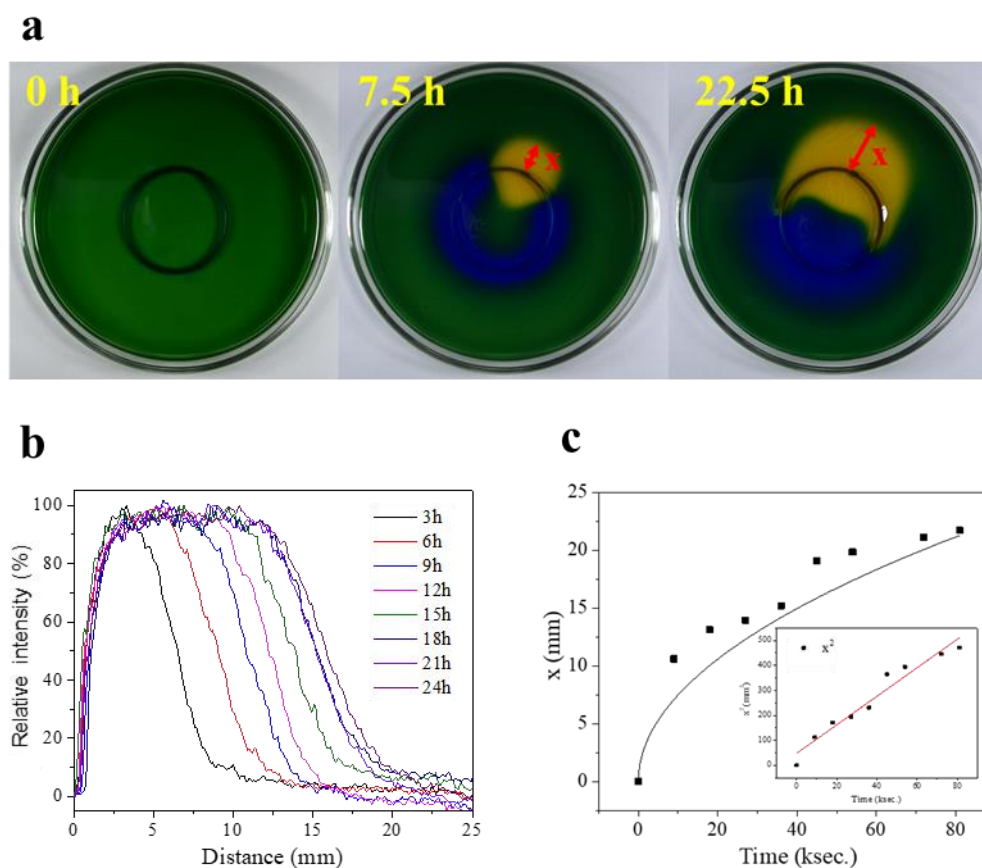


Fig. 3.8 Calculation of diffusion coefficient of hydrogen ions (Fe ring)

a, image of BTB agar gel inserted Fe ring for 0 h (left), 7.5 h (center), 22.5 h (right).

b, the color intensity spectra for 3-24 hours.

c, a diffusion distance and time graph during AiS reaction. The black line is following equation (3.10) using $D = 2.1 \times 10^{-3} \text{ (mm}^2/\text{s)}$. Inset is a graph for calculation the diffusion coefficient D of hydrogen ion. The red line is a fitting one.

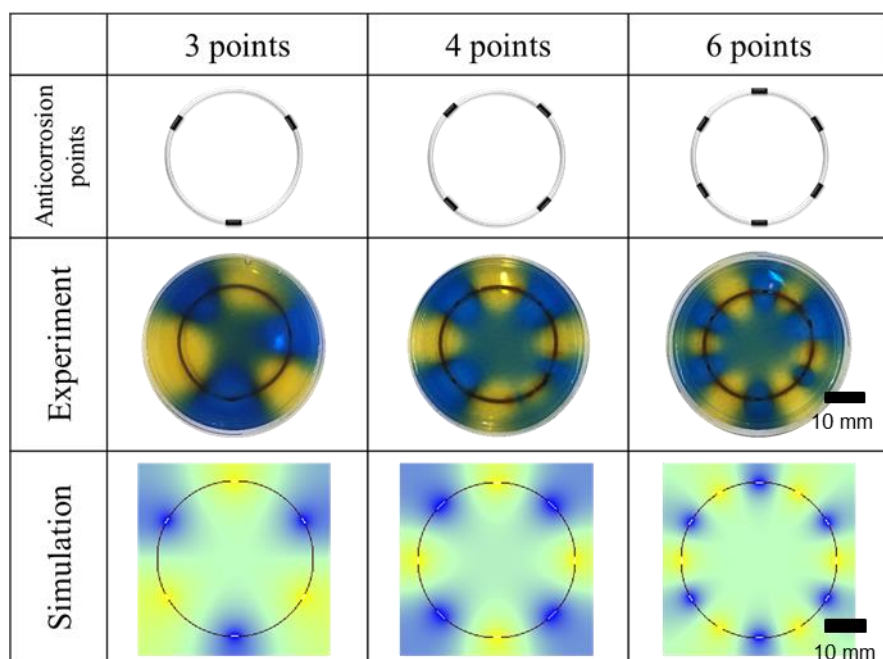


Fig. 3.9 Image of observation and simulation for ion concentration distribution during AiS reaction (24 h).

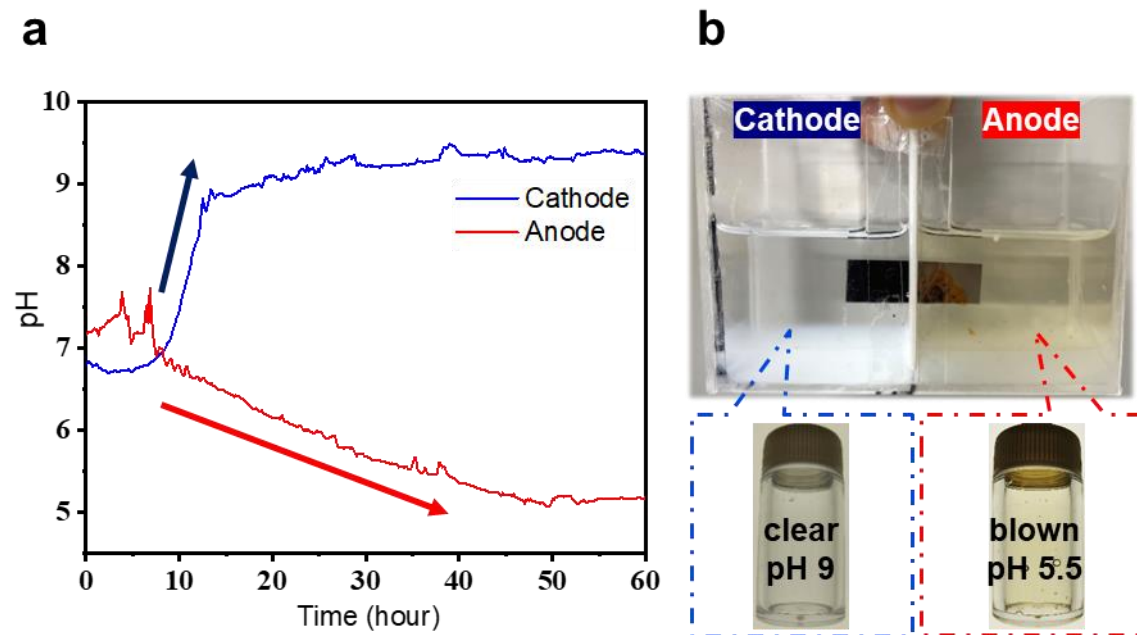


Fig. 3.10 Water splitting using the AiS reaction

a, pH change during AiS reaction.

b, overall view of the cell after the AiS reaction and the collected anode and cathode water.

Table 3.1 The result for diffusion distance of hydrogen ion at 10 % intensity in Fig. 3.7b.

Time (ksec.)	x (mm)
0	0.0
10.8	8.2
21.6	9.5
32.4	9.9
43.2	10.8
54	12.0
64.8	13.3
75.6	14.6
86.4	15.3

第 4 章

水イオン分離現象と水中結晶光合成法による材料創製

4.1 緒言

第二章において、SPSC 法¹⁻³によって作製したタングステン酸化物はクロミズムを有していたが、エレクトロクロミズムのみの発現だったうえ、耐久性や反応速度等も良好ではなかったため、汎用性に欠けるという結果であった。そのため本章においては、光を始めとした様々な放射線に対してクロミズムを発現する材料創製を目指した。放射線は、典型的には α 線（ヘリウムイオン）や β 線（電子）などの粒子線や、X線や γ 線などの電磁波である。これらの放射線は宇宙から放出されるほか、原子炉や放射線施設で発生するもので、人体に悪影響を及ぼすことが知られている^{4,7}。太陽から地球に届く紫外線（UV）、可視光線、赤外線も電磁波の一種であり、特に UV 領域の有害な光には注意が必要である⁸。クロミズムによる検知のメリットとしては直感的に理解できるという点が挙げられ、主に有機物質を活用した検知材料が有名である。タングステン酸化物もクロミズムを持つ無機物質の一つであるが、放射線検知に活用されている例は少ない。タングステン酸化物はタングステン元素が 6 個の酸素元素に囲まれた構造を有しており⁹、この構造ゆえに他の元素を容易に導入することが可能である。

そこで本章では第二章で扱った SPSC 法によるタングステン酸化物の合成¹⁰と、第三章において調査した AiS 反応によるアノード水の活用¹¹を組み合わせることを見出した。タングステン酸化物は、タングステンを溶解させた過酸化水素に光を照射することで晶出させることが可能である。加えて AiS 反応によって作製したアノード水も同様に、光を照射すると鉄酸化物が晶出するという特徴を持つ。また、タングステン及び鉄元素はそれぞれ放射線に対する耐久力が高いうえ、遷移金属同士であるため、スムーズな電価移動によるクロミズムの強化

が期待できる。そこで本章では、SPSC 法で鉄ドーピングタングステン酸 $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$) を作製し、有するクロミズムについて調査した。

4.2 実験方法

4.2.1 $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$) の合成

$\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$) は過酸化水素を用いた SPSC 法によるタングステン酸作製手法と AiS (Aqua-ionic Splitting) 法による鉄イオン調整手法を組み合わせることで作製された。超音波洗浄器を用いて、タングステン薄片 (99.95 %, Nilaco, Japan) 500mg をアセトン (99.5 %, KANTO CHEMICAL, Japan) 中で洗浄を行い乾燥させた。過酸化水素 (35 wt. %, KANTO CHEMICAL, Japan) と蒸留水を混合することで、7 wt. % の過酸化水素水を得た。過酸化水素水 20mL に対し洗浄済みのタングステン薄片を浸漬させ (25 mg/mL)、室温で約 48 時間かけて溶解させた。タングステン薄片を溶解させた溶液を $\text{W/H}_2\text{O}_2$ と記載する。

鉄イオンを含む溶液は AiS 反応によって作成された。AiS 反応では鉄と蒸留水以外の原料を使わないため、通常の試薬のような不純物混入の可能性が低い。そのため本手法を採用した。鉄の薄板 (99.5 %, $40 \times 10 \times 0.5$ mm, Nilaco, Japan) をアセトンで 10 分間洗浄したのち、 $20 \times 10 \times 0.5$ mm の面積に導電性塗料 (Pilot, Japan) を塗布して防食処理を施した。この鉄薄板を、200 mL の蒸留水を入れた仕切り付きの AiS 反応セルに入れ、室温で三日間放置した。AiS 反応後の溶液を円形ろ紙 (ADVANTEC, 直径 55 mm ϕ , 厚さ 0.26 μm , 粒子保持能 5 μm) にてろ過し、鉄イオンを含む溶液 (透明な褐色) を約 100 mL 得た。エネルギー分散型蛍光 X 線分析装置 (XRF, JSX-3100R II: JEOL) 及び誘導結合プラズマ発光分析装置 (ICP-OES, iCAP 6300 Duo, Thermo Fisher Scientific) を用いて分析した結果、この水には約 35 ~ 40 μg の鉄イオンが含まれていることが明らかとなった。また、溶液の色が褐色であるため、含まれる鉄イオンは 3 価のものであると考えられる。

用意した W イオン含有溶液と Fe イオン含有溶液を 1 : 9(mL)の体積比で混合した。この混合液に UV ランプ (Analytik Jena US, UVP B-100AP 100W, $\lambda=365$ nm) を用いて出力 10 mW/cm² の紫外線を 24 時間照射し、透明な液体状試料を得た。得られた透明溶液 20 mL と寒天粉末 0.8 g (林純薬工業株式会社) を混合したのちに、ホットスターラーにて加熱攪拌 (200°C, 400 rpm) を行うことで溶液をゲル化させた。また、得られた液体試料 20 μ L を円形ろ紙 (ADVANTEC, 直径 55 mm ϕ , 厚さ 0.26 μ m, 粒子保持能 5 μ m) に滴下し、シート状の試料を得た。このように液体・ゲル・シートの三パターンの形状の試料を用意して、以降の実験を行った。

4.2.2 フォト・ラジオクロミック実験

フォトクロミック実験は UV ランプ (100 W, $\lambda=365$ nm) を用いて大気圧・室温環境下で行い、液体、シート、ゲル状試料に対し紫外線 (10 mW/cm²) を照射した。電子線クロミック実験は、北海道大学内超高压電子顕微鏡設備 (HVEM) 及び産研 (産業技術総合研究所, 大阪大学量子ビーム応用研究施設) で行った。電子ビームは、超高压電子顕微鏡 (HVEM) 及び強力超短パルス放射線発生装置 (L-band Linac) を用いてそれぞれ 1.25 MeV (1.23×10^{16} electrons/cm²), 26 MeV で各試料に大気中で照射された。また浜松ホトニクス (Hamamatsu Photonics) の EB-ENGINE システムを用いて、より低いエネルギーの電子ビーム (50 keV) を真空中 (~ 50 Pa) で照射した。ラジオクロミック実験は、同じく SANKEN (産業技術総合研究所, 大阪大学量子ビーム応用研究施設) の協力を得て ⁶⁰Co 照射施設で実施した。石英セル (10 $\times$ 10 $\times$ 40 mm) に溶液とゲルを約 2 mL ずつ入れたものとシート状試料に対し照射実験を行った。放射線源からの距離を 5 cm と 14 cm に設定し、セルに γ 線 (1.173 MeV と 1.332 MeV) を照射した。実験は 13 kGy/h と 1.6 kGy/h のエネルギー単位で行われた。またこれらの放射線照射に加えて、イオンビームに対するクロミック反応を調査するため、イ

オン加速器で He イオン(He^+)を照射した(北海道大学, MB-HVEM)。He⁺イオン照射は加速電圧 100kV、電流 0.25 μA 、フルーエンス 5.26×10^{14} ions/cm² の条件下で行われた。

4.2.3 Fe-WO₃·nH₂O (n=0.33, 1, 2)の特性評価

X 線回折測定(Rigaku Miniflex 600)は溶液から得られた粉末を用いて行った。走査/透過電子顕微鏡(S/TEM)観察では、20 μL の液体試料を中央に穴の開いた TEM グリッドである、R2.0/1 Holey Carbon Film Mo TEM Grids (Alliance Biosystems)に滴下・乾燥させたものを用いた。S/TEM 像, STEM-EDS (エネルギー分散型 X 線分光法) および電子エネルギー損失 (EEL) スペクトルは、球面収差補正 STEM (JEM-ARM200F, JEOL) を用いて 200kV で取得した。STEM-EELS は、コンバージェンス角 30 mrad、カメラ長 2 cm で測定した。EEL スペクトルの取得はデュアル EELS モードで行い、エネルギー分散は 0.1eV/チャンネル、ゼロロス fwhm は 0.5eV であった。すべてのスペクトルはゼロロスピークで校正され、主成分分析 (PCA) によって処理された。小角 X 線散乱 (SAXS, DECTRIS 100K PILATUS: Rigaku) 分析を行い、サンプル (液体およびゲル) の粒子径とダイナミクス (着色前および着色後) を調べた。各発色実験で変化した溶液の光学的特性を、紫外可視分光光度計 (UV-vis, V-770 Spectrophotometer: JASCO) を用いて測定した。

4.3 結果と考察

4.3.1 クロミズムの性能

Fig. 4.1 に溶液・ゲル・シート状試料それぞれに紫外線・ γ 線・電子線を照射した際のサンプル画像を、Table 4.1 に各サンプルの着色プロセスにかかる時間又は放射線量、および脱色プロセスにかかる時間を示す。Fig. 4.1 i~iii に示すように紫外線照射により、液体・ゲル・シート状それぞれのサンプルの着色が認めら

れた。Fig. 4.2a は液体試料に紫外線を照射した際の経時変化を示すものであるが、紫外線照射数分後から液体が青色に変化し始め、約 30 分後には全体が濃い青色へと変化した。また UV 照射を停止させると液体は徐々に透明になり、60 分後にはほぼ透明へと変化した。Fig. 4.2b に示す脱色時の UV-Vis スペクトルより、見かけ上は 60 分程度で透明になっているが、完全な脱色には 120~150 分を要することが分かった。ゲル状試料の場合、紫外線照射後 1 分以内に青色に変化し、数分で透明に変化した。シート状試料は、紫外線照射により数秒で発色したが、乾燥していたためか脱色には最も時間がかかる結果となった。

Fig. 4.1 iv~vi に示すように、用意した溶液・ゲル・シート状試料も γ 線照射によって着色した。紫外線照射の際と同様に、着色後の脱色も観察された。Fig. 4.1 iv は 13 kGy の線量による着色であるが、1.6 kGy の線量の場合、Fig. 4.3 a に示すようにより薄い着色を示した。それぞれの照射後の試料の UV-Vis スペクトルを Fig. 4.3b に示すが、高線量の方が吸光度が高くなっていることが分かる。Fig. 4.3c は、線量 13 kGy で着色させたサンプルの波長 630 nm における吸光度変化を経時測定したグラフである。脱色には 5~6 時間程度を要し、着色段階では紫外線と同様の結果である一方で、脱色の際にはより多くの時間を必要とすることが分かった。これは紫外線に比べてエネルギーが高く、励起や電離を起こしやすいためであると考えられる。また着色したゲル試料は、空気とゲル界面から脱色が始まり、完全な脱色には約 1 日かかった。

Fig. 4.1 vii, viii, ix に示すように、電子線照射においても各試料の着色が認められた。特にユニークな結果がゲル状試料に対する照射で見られ、Fig. 4.4a, b にその結果を示す。ゲルに対する照射では、電子ビームの軌道に沿ってはっきりと着色が確認され、電子の軌道を 3D に可視化できることが分かった。これは調整した溶液の良好な拡張性に他ならない。また Fig. 4.4c に示すように、ガラス上に滴下されたゲルに対する電子線の照射によって、線量依存性も確認された。さらに α 線を模した He^+ イオンビームの照射によってもシート試料の着色を確認し

ており (Fig. 4.5)、UV、 γ 線、電子線、 He^+ 線それぞれにクロミズムを発現可能な試料であることが分かった。

4.3.2 Fe- $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$)の構造・組成解析

Fig. 4.6 に作製したサンプルの XRD パターンを示す。パターンを分析すると、3 種類のタングステン酸、すなわち三酸化タングステンの水和形態である斜方晶系 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (PDF#01-087-1203)、斜方晶系 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (01-084-0886)、単斜晶系 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#00-018-1420) がそれぞれ混合して存在することがわかった。最も強度が高かった物質は $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 結晶であった。一方、鉄元素に由来する物質に対応したピークは観測されず、それぞれのタングステン酸に鉄元素がドーピングされている可能性が示唆された。そのためこの試料は Fe- $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$) と記載することができる。調整した試料は肉眼では基本的に透明であり、溶液中に微細なナノ粒子が存在していると考えられる。そこでナノ粒子の粒径測定のため、本手法で作製されたゲル試料と比較のための純粋なゲルを用意し、小角 X 線散乱 (SAXS) にてスペクトルを測定した (Fig. 4.7a)。ゲル試料を用いた理由としては、溶液よりも粘度が高く、粒子がうまく分散すると考えたからである。得られたスペクトルから純粋なゲルの影響を差し引き、フィッティング曲線を作製したものが Fig. 4.7b である。このグラフより、溶液中に含まれる粒子の平均粒径はおよそ 4 nm であることが分かった。次に、より詳細な構造解析を高分解能 TEM にて行った。Fig. 4.7c は試料の STEM 像であり、数ナノメートルから 20 ナノメートル程度の粒子が存在することを示している。これは SAXS によって測定された平均粒径の結果と矛盾はない。Fig. 4.7d では $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ の {220} 結晶面が示されている。次に同じ試料において STEM-EDS を用いて獲得した組成マッピング図を Fig. 4.7e に示す。左の画像は STEM-HAADF 像であり、EDS による元素マッピング分析は W, O, Fe について行われた。すべての元素が全体

的に均一に検出されており、濃度は W, O, Fe はそれぞれ 23 at.%, 71 at.%, 5.8 at.% となった。しかしながら投入した鉄イオン濃度はタングステンイオン濃度に比べ約 100 分の 1 程度であるため、この数値の信用性はやや低い。W, O 元素が検出された箇所に Fe 元素が均一に分布しており、タングステン水和物の内部に固溶体のようにランダムに配置されていることが示唆された。さらに Fig. 4.8 のように SPSC 法にて作製されたドーピング無しの純粋なタングステン酸($\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)と、本手法で作製した $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$)の XRD パターンを比較すると、後者のパターンがわずかに低角側にシフトしており、タングステン酸内への鉄元素のドーピングによって面間隔が大きくなったことが分かる。また Table 4.2 に示すように、 $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ と $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ に関しても同様に面間隔の増大が見られた。タングステン元素の原子半径と比較して鉄元素の原子半径が大きいことから、XRD パターンの低角側へのシフトは妥当なものであると考えられる¹²。これらの事実から試料への鉄元素のドーピングがなされていると確認できたが、本試料は複数のタングステン酸が混ざり合った物質であるため、導入した元素の位置を確定できていない。そのためより詳細な調査や作りわけが必要になるとは考えている。

4.3.3 SPSC 法による $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$)の形成メカニズム

ここでは SPSC 法によるタングステン酸の作製手法と AiS 反応による鉄イオンの供給法²を組み合わせ得られた、 $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$)の形成メカニズムについて考察した。AiS 反応によって得られた鉄イオン含有溶液は薄い褐色であるため、含まれる鉄イオンの価数は 3 価であると考えられる。しかし後述の EELS 分析によると、着色前の透明な試料に含まれる鉄イオンの価数は 2 価であることが判明した。これは、調整した $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に 2 価の鉄イオンが導入されたことを示唆しており、試料の形成に際してフォトフェントン反応のような

反応が起きたのではないかと推測される。SPSC 法によるタングステン酸の作製¹をもとに考察した、Fe-WO₃·nH₂O の形成メカニズムを以下に示す。

まず、金属タングステンが過酸化水素に溶解することで酸化物イオンになる¹³。

Redox reaction:



次に、過酸化水素に紫外線を照射するとヒドロキシラジカルが生成され、同時にフォトン反応によって鉄イオンが 3 価から 2 価に還元される¹⁴。また紫外線照射の段階でタングステン酸の形成も起こる。

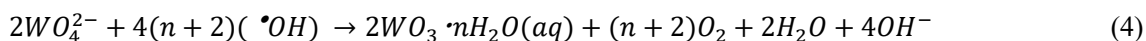
Photodecomposition:



Photo-Fenton reaction:

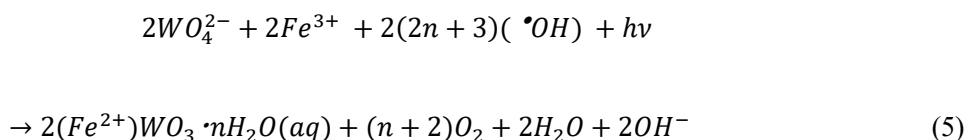


Tungstic acid formation:



反応の最後には、酸化タングステンイオンがヒドロキシラジカルや鉄イオンと反応し、2 価の鉄イオンがドーブされたタングステン酸が形成される。正味の反応は以下のように示される。

Net reaction:

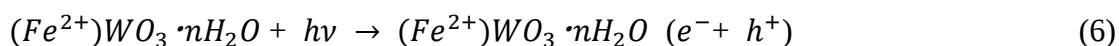


4.3.4 EELS 解析によるクロミック反応時の Fe-W 両イオンの価数調査と反応メカニズム

Fig. 4.9a,b はそれぞれ、試料の着色前後における W と Fe イオンの EELS ピーク分離解析結果を示している。ピーク位置は Table 4.3 に記載する^{15 16}。このピーク分離結果からわかることとしては、W イオンに関しては、透明な状態の際には W(VI)の方が W(V)が支配的であり、着色後は W(V)が支配的である。また Fe イオンについては、透明状態においては Fe(II)が支配的であるが、着色後には Fe(III)が支配的となる。一般に、酸化タングステン系の発色材料では W イオンの酸化還元反応のみが起こり、発色状態と非発色状態の間を行き来している¹⁷。これに対し、今回の鉄イオンドープタングステン酸 ($\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) では、タングステンイオンと鉄イオンの両方の酸化還元反応が同時に起っていると考えられる。

EELS 分析の結果、W と Fe の両イオンが酸化還元反応を起こしていることが分かった。この結果に基づいた本試料におけるフォト・ラジオクロミズムのメカニズムの概要を Fig. 4.9c, d に示す。Fig. 4.9c のようにフォトクロミズムの場合、試料に紫外線が照射されると、ナノ粒子内部で電子-正孔対が生成し、正孔が試料中の水分と反応してヒドロキシラジカルと水素イオンが発生する^{18,19} (反応式：(6, 7))。式(7)のような水分子の分解は、タングステン酸の内部およびそれを取り巻く溶媒でも起こり得る。ヒドロキシラジカルによるフェントンライク反応(8)によって、タングステン酸中では Fe(II)が Fe(III)に酸化される²⁰。式(8)に伴う pH の上昇は、紫外線照射中の溶液試料の pH をモニターすることで実際に確認している (Fig. 4.10)。タングステン酸は式(9)のように、生成した電子と水素イオンと結合することで、水和タングステンブロンズを形成する。この時、タングステンイオンは W(VI)から W(V)に還元され、結果として無色から青色に変化する。正味の反応は式(10)のように示される。

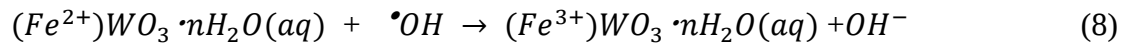
Photoexcitation:



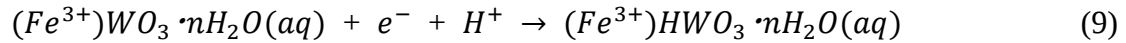
Photochemical reaction:



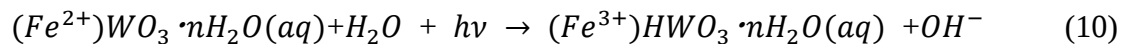
Fenton-like Fe ion oxidation:



Hydrated tungsten bronze formation:



Net coloring reaction:

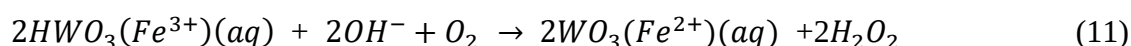


水和タングステンブロンズ($(Fe^{3+})HWO_3$)を形成する着色段階では、水の分解によるヒドロキシルラジカル($\cdot OH$)の発生と、それによる鉄イオンの酸化が重要な反応となる。ここで注目すべき点として挙げられるのは、従来の SPSC 法にて作製した Fe イオンをドーピングしていないタングステン酸の場合、紫外線照射下ではクロミズムを示さない材料であったことである¹。したがってクロミズムの発現のためには、鉄イオンの酸化還元反応が重要である。紫外線よりもエネルギーの高い γ 線の場合(Fig. 4.9d)、光半導体効果による励起と共に、水の直接の放射線分解(必要エネルギー>5.1 eV)によって $\cdot OH$ と H が直接生成される²¹。これらのラジカル種の生成によっても同様のクロミック反応が引き起こされる(式(8), (9))。電離放射線の一種である電子ビームでも同じ現象が起こり、ラジカル的一种である水和電子(e^-_{aq})による水の分解反応($H_2O + e^-_{aq} \rightarrow H + OH^-$)^{22,23} も同様のクロミック反応を引き起こすと考えられる。乾燥させたシート状試料も着色反応を起こすが、この結果はタングステン酸内部の水和水分子も一連の反応に寄与することを示唆している。

4.3.5 脱色反応に与える溶存酸素の影響

着色した液体試料をそれぞれ窒素ガスと空気で 15 分間ずつ置換し、吸収ピークである 775 nm の吸光度を経時的に測定したものが Fig. 4.11a である。これよ

り、窒素置換した試料は数時間後でも着色状態を維持していたが、空気置換した試料は数分から数十分で透明になったことが分かった。この結果から、脱色には溶存酸素の存在が必要であることが確認された。また、試料溶液を真空状態にしたり凍結させたりすると、着色反応が高速化するにもかかわらず、脱色反応が殆ど怒らなくなることも併せて確認した。脱色条件の調査の結果から、Fig. 4.11bのように脱色反応のメカニズム概略図を作製した。脱色反応は溶存酸素の存在によって支配され、液中での反応は式(11)のように示される。



溶存酸素によってタングステンイオンが酸化され (V→VI)、同時に水酸化物イオンとの反応によって鉄イオンが還元される (III→II)。これらの反応では、溶存酸素または水酸化物イオンの影響下で、鉄イオンと W イオンの両方の酸化還元反応が起こる。また、Fig. 4.10 に示すように脱色反応の際には pH の低下も見られており、式(11)に示す水酸化物イオンの消費にも矛盾がない。したがって見かけ上のクロミック反応は可逆的である。

4.3.6 Fe-WO₃·nH₂O のフォトクロミック反応における波長閾値とバンドギャップ

Fig. 4.12a は波長 360～600 nm の範囲で異なる波長の光を照射したシート状試料の画像である。400 nm 以下の波長では着色が見られたが、420 nm 以上の波長では着色が見られないことから、主に紫外線よりも短い波長領域(400 nm 以下)で反応することが確認された。またシート状試料の吸光度及び未処理のろ紙の吸光度スペクトル、及びこのグラフから算出されたシート状試料の Tauc プロットを Fig. 4.12b, c にそれぞれ示す。この試料は 400 nm 程度の領域に吸収端を持ち、間接バンドギャップエネルギーも約 3 eV であることが分かった。なお、タングステン酸を含む一般的なタングステン酸化物のバンドギャップエネルギー

はおよそ $2.4 \sim 2.8 \text{ eV}^{24}$ であるため、本試料の値は大きくなっている。この原因としては本試料の粒子サイズが数ナノ $\sim$ 20 ナノメートル程度であり、量子サイズ効果の影響を受けていることが考えられる。量子サイズ効果では、ナノメートルオーダーの粒子を持つ物質のバンドギャップエネルギーが増加するためである。

4.3.7 クロミック反応中の動的調査

着色した液体試料が脱色していく過程において取得した SAXS プロファイルを Fig. 4.13 に示す。グラフの左側は粒子径の大小に影響を受ける領域であり、粒子径が大きいほど強度が高く検出される。このプロファイルでは時間の経過とともに強度が低下していることから、着色している時には粒子径が大きく($\sim$ 20 ナノメートル)、透明な時には粒子径が小さく(数ナノメートル)なっていることが示されている。これは水和した $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ が着色時に凝集していることを示唆している。また $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ のクロミズムは基本的に可逆的であるため、凝集した粒子が再び細かな粒子に戻ることで、可逆性を維持していると考えられる。

4.4. 小括

本章においては、過酸化水素を用いた水中結晶光合成によるタングステン酸化物作製技術、及び鉄の腐食に伴う AIS 反応を利用した原料作製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タングステン酸の合成について検討し、以下の知見を得た。

1. SPSC 法によるタングステン酸化物作製技術に水のイオン分離水を適用することで、鉄ドーパタングステン酸 $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=0.33, 1, 2$) の合成法を確立した。
2. 得られた $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ は、紫外線、 γ 線、電子線、ヘリウムイオンなどに対してクロミズムを発現する。
3. $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ はナノ粒子を含む溶液として存在し、ゲルやシート状に形状を変化でき、同様のクロミズムを発現できる。

鉄イオンを含む溶液を合成段階で簡単に組み込めるように、他の金属イオンの導入も容易に行える可能性があり、クロミック性能の更なる高性能化や他の特性の付与が期待される。今回の結果は、当グループで提唱されている SPSC 法の新たな可能性を示しただけでなく、クロミック材料の適用範囲をさらに広げるきっかけとなり得るだろう。

4.5 参考

- 1 Zhang, L., Jeem, M., Okamoto, K. & Watanabe, S. Photochemistry and the role of light during the submerged photosynthesis of zinc oxide nanorods. *Scientific Reports* **8**, 177 (2018).
- 2 Zhang, L., Jeem, M., Okamoto, K. & Watanabe, S. Fabrication of Iron Oxide Nanoparticles via Submerged Photosynthesis and the Morphologies under Different Light Sources. *ISIJ International* **59**, 2352-2358 (2019).
- 3 Jeem, M. *et al.* Tuning Optoelectrical Properties of ZnO Nanorods with Excitonic Defects via Submerged Illumination. *Nano Letters* **17**, 2088-2093 (2017).
- 4 Maalouf, M., Durante, M. & Foray, N. Biological Effects of Space Radiation on Human Cells: History, Advances and Outcomes. *Journal of Radiation Research* **52**, 126-146 (2011).
- 5 Suzuki, K. & Yamashita, S. Low-dose Radiation Exposure and Carcinogenesis. *Japanese Journal of Clinical Oncology* **42**, 563-568 (2012).
- 6 Wakeford, R. Radiation in the workplace—a review of studies of the risks of occupational exposure to ionising radiation. *Journal of Radiological Protection* **29**, A61-A79 (2009).
- 7 Calvente, I., Fernandez, M. F., Villalba, J., Olea, N. & Nuñez, M. I. Exposure to electromagnetic fields (non-ionizing radiation) and its relationship with childhood leukemia: A systematic review. *Science of The Total Environment* **408**, 3062-3069 (2010).
- 8 Narayanan, D. L., Saladi, R. N. & Fox, J. L. Review: Ultraviolet radiation and skin cancer. *International Journal of Dermatology* **49**, 978-986 (2010).
- 9 Besnardiere, J. *et al.* Structure and electrochromism of two-dimensional octahedral molecular sieve h'-WO₃. *Nature Communications* **10**, 327 (2019).
- 10 Fujii, S., Murakami, S., Zhang, L. & Watanabe, S. Selective fabrication of tungsten nano-oxides via submerged photosynthesis with hydrogen peroxide for chromic device

- application. *Materials Letters* **302**, 130344 (2021).
- 11 Murakami, S., Zhang, L. & Watanabe, S. Visualization of aquaionic splitting via iron corrosion. *Scientific Reports* **10**, 1726 (2020).
 - 12 Haynes, W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. *Hoboken : CRC Press* **92nd Edition**, 12-11 to 12-12 (2011).
 - 13 N. Suzuki, O. S. Preparation of CuWO₄ by dissolution of tungsten. *J. Japan Soc. Powder Powder Metall* **62**, 152-157 (2015).
 - 14 Adewuyi, Y. G. Sonochemistry in Environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotocatalytic Oxidation Processes for the Treatment of Pollutants in Water. *Environmental Science & Technology* **39**, 3409-3420 (2005).
 - 15 Soto, G. *et al.* Characterization of tungsten oxide films produced by reactive pulsed laser deposition. *Applied Surface Science* **218**, 282-290 (2003).
 - 16 Bocher, L. *et al.* Direct Evidence of Fe²⁺-Fe³⁺ Charge Ordering in the ferrimagnetic Hematite-Ilmenite Fe_{1.35}Ti_{0.65}O₃ -d Thin Films. *Physical Review Letters* **111**, 167202 (2013).
 - 17 Wang, S., Fan, W., Liu, Z., Yu, A. & Jiang, X. Advances on tungsten oxide based photochromic materials: strategies to improve their photochromic properties. *Journal of Materials Chemistry C* **6**, 191-212 (2018).
 - 18 Lawless, D., Serpone, N. & Meisel, D. Role of hydroxyl radicals and trapped holes in photocatalysis. A pulse radiolysis study. *The Journal of Physical Chemistry* **95**, 5166-5170 (1991).
 - 19 Guo, M. Y., Ng, A. M. C., Liu, F., Djurišić, A. B. & Chan, W. K. Photocatalytic activity of metal oxides—The role of holes and OH radicals. *Applied Catalysis B: Environmental* **107**, 150-157 (2011).
 - 20 Koppenol, W. H. The centennial of the Fenton reaction. *Free Radical Biology and Medicine* **15**, 645-651 (1993).

- 21 Le Caër, S. Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water* **3**, 235-253 (2011).
- 22 Tochikubo, F., Shirai, N. & Uchida, S. Liquid-phase reactions induced by atmospheric pressure glow discharge with liquid electrode. *Journal of Physics: Conference Series* **565**, 012010 (2014).
- 23 Sobolewski, A. L. & Domcke, W. Photochemistry of water: The (H₂O)₅ cluster. *The Journal of Chemical Physics* **122**, 184320 (2005).
- 24 Nayak, A. K., Sohn, Y. & Pradhan, D. Facile Green Synthesis of WO₃·H₂O Nanoplates and WO₃ Nanowires with Enhanced Photoelectrochemical Performance. *Crystal Growth & Design* **17**, 4949-4957 (2017).

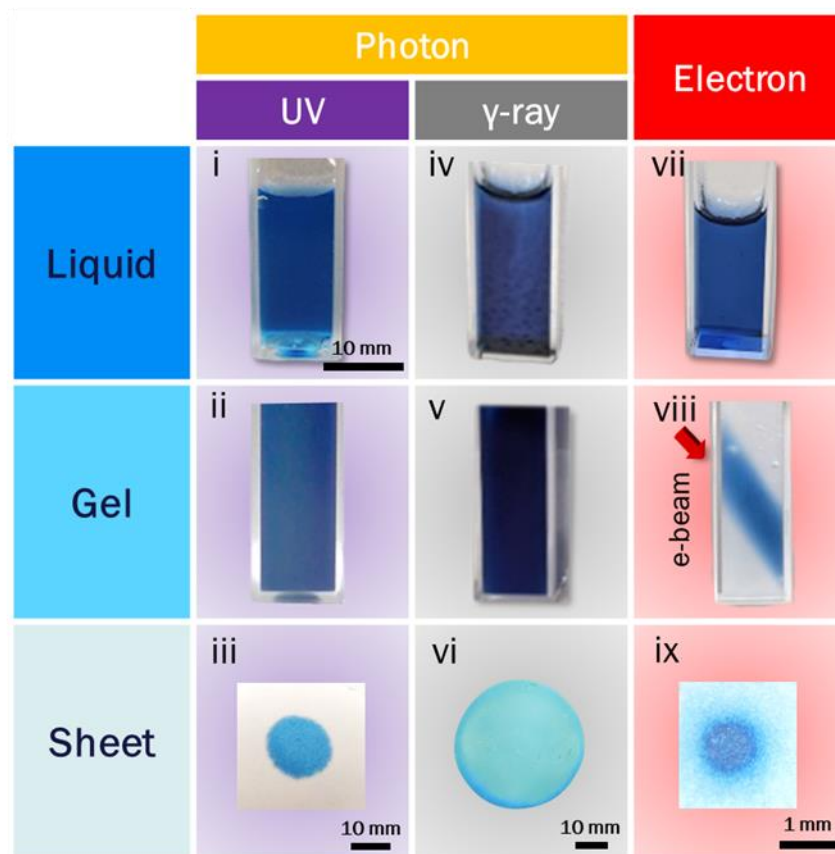


Figure 1. Radiation detection by chromic solution.

Various chromic solution forms after irradiations.

Left column: UV irradiation, (i)~(iii) 10 mW/cm^2

Centre column: γ -ray irradiation, (iv) 1.6 kGy (v) 10 kGy (vi) 22 kGy

Right column: e-beam irradiation, (vii) 26 MeV (viii) 26 MeV (ix) 1.25 MeV in HVEM

Upper row: (i), (vi), (vii), Aqueous solution liquid

Middle row: (ii), (v), (viii), Agar gel

Bottom row: (iii), (vi), (ix), Paper filter sheet

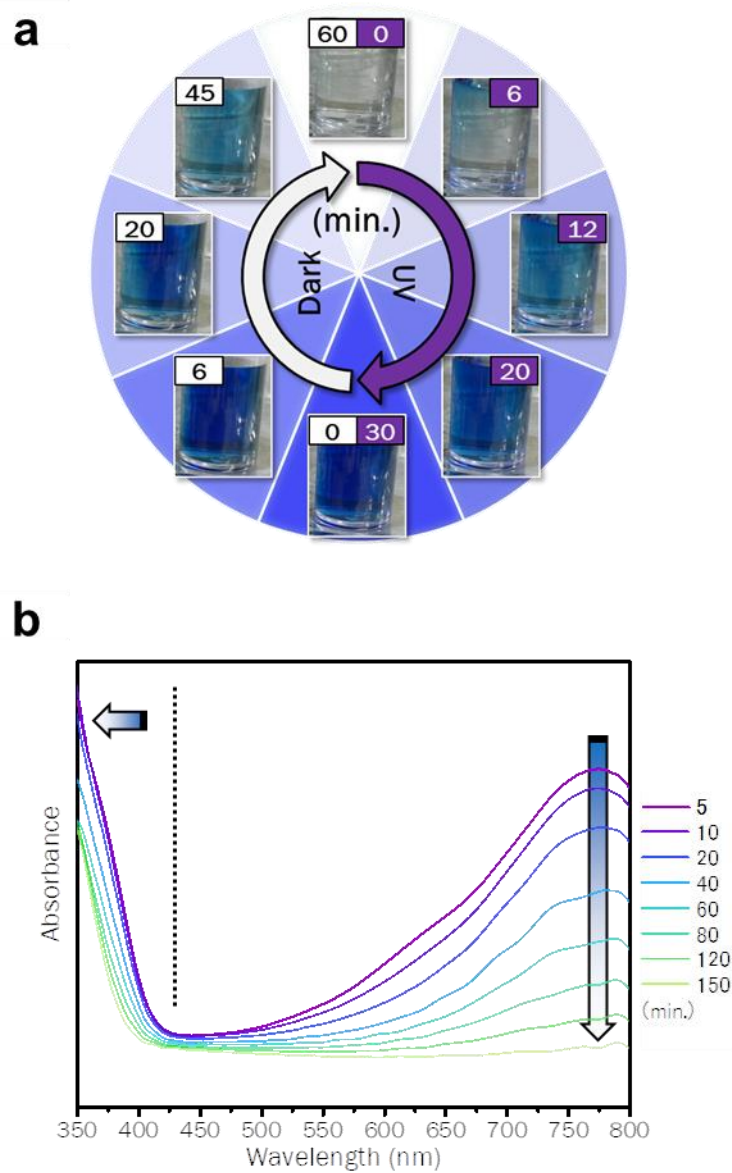


Fig. 4.2 Photochromic properties

a, Photochromism of chromic liquid during UV irradiation.

b, UV-vis absorption by the liquid sample during decolorization.

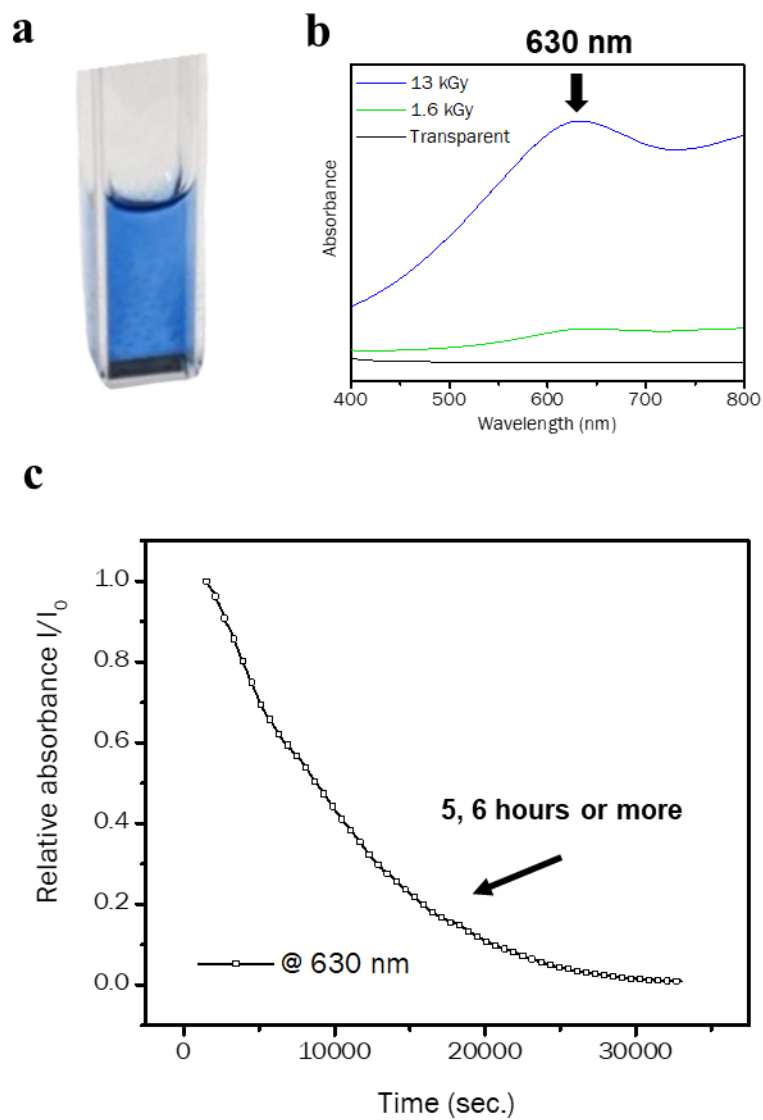


Fig. 4.3 Radiochromic properties.

a, Photograph of the liquid sample after γ -ray irradiation (1.6 kGy).

b, UV-vis absorption curve before and after γ -ray irradiation (1.6 and 13 kGy).

c, Absorption decay curve during decolorization.

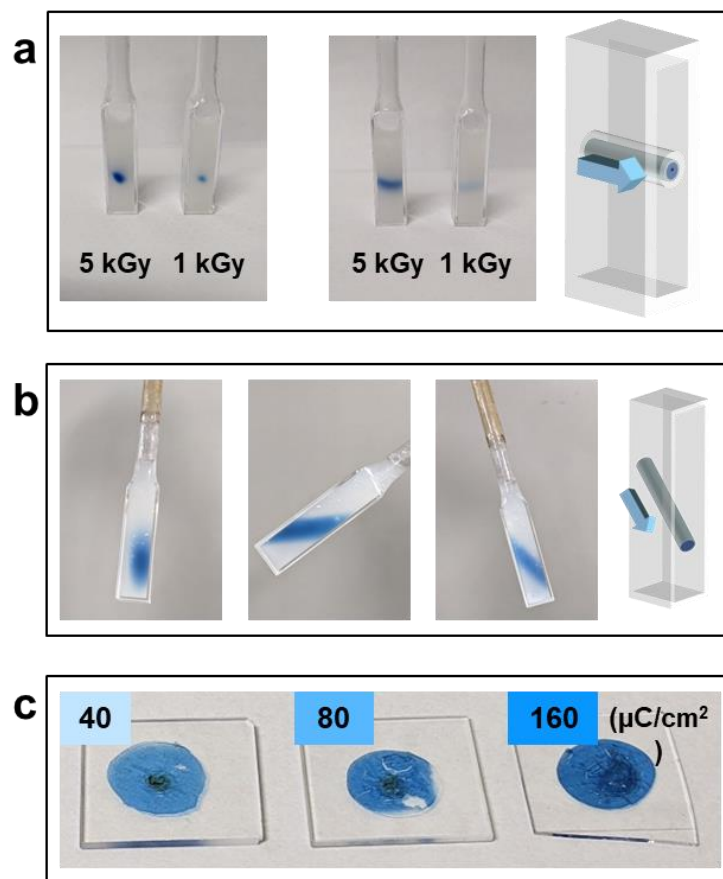
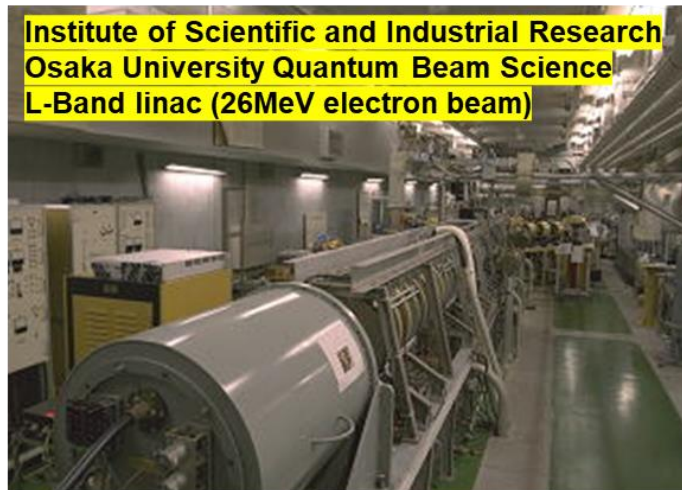


Fig. 4.4 e-beam chromic properties (gel).

- a, Trajectory of an e-beam (26 MeV, 1 and 5 kGy) in agar gel from the front and side.
b, Trajectory of an e-beam (26 MeV, 3 kGy) viewed from various angles.
c, Sample photograph showing irradiation by an e-beam (50 keV; 40, 80, and 160 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

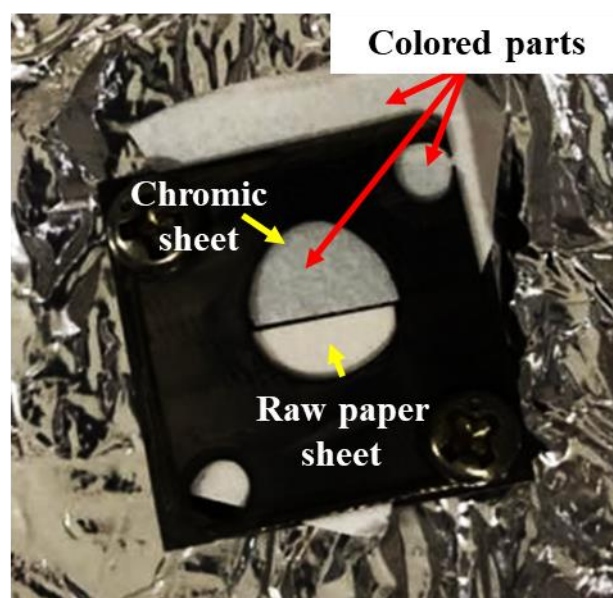


Fig. 4.5 Ion beam chromism
Helium ion (He^+) irradiation of chromic and raw regions of a sheet.

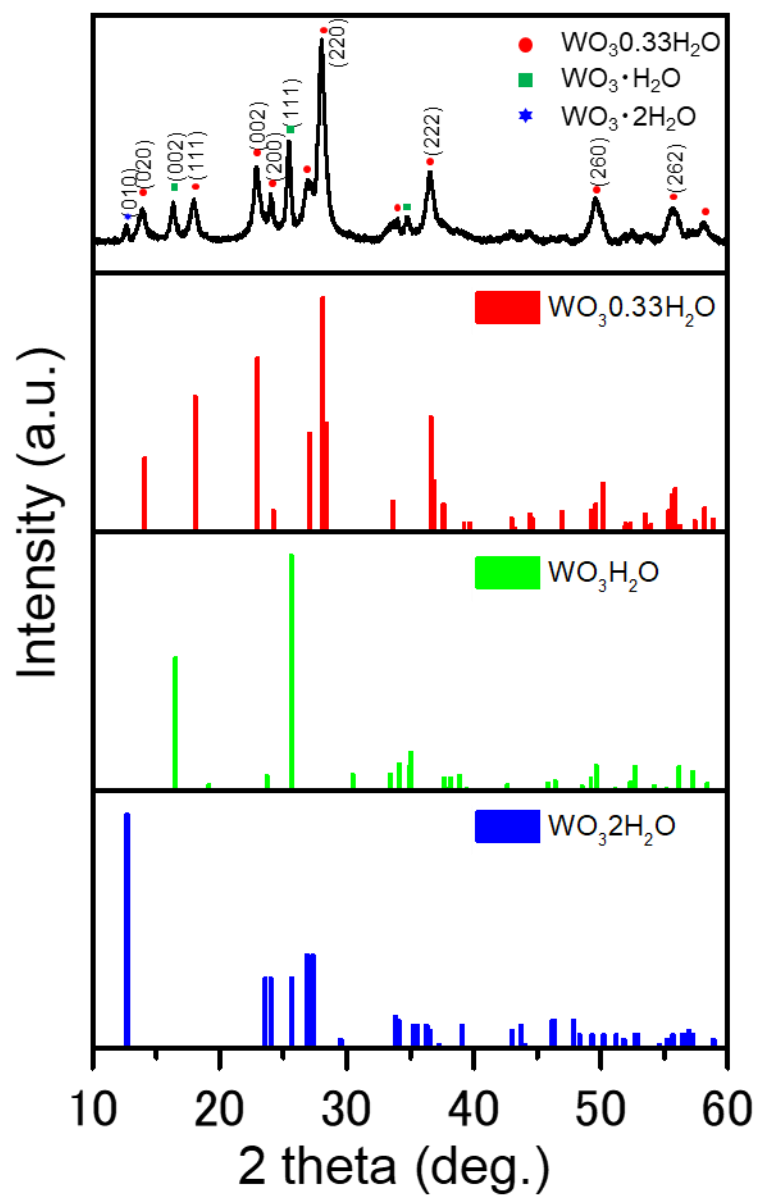


Fig. 4.6 XRD patterns of $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (chromic sample), and references XRDs orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ (PDF#01-087-1203), orthorhombic $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF#01-084-0886), and monoclinic $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PDF#00-018-1420), respectively.

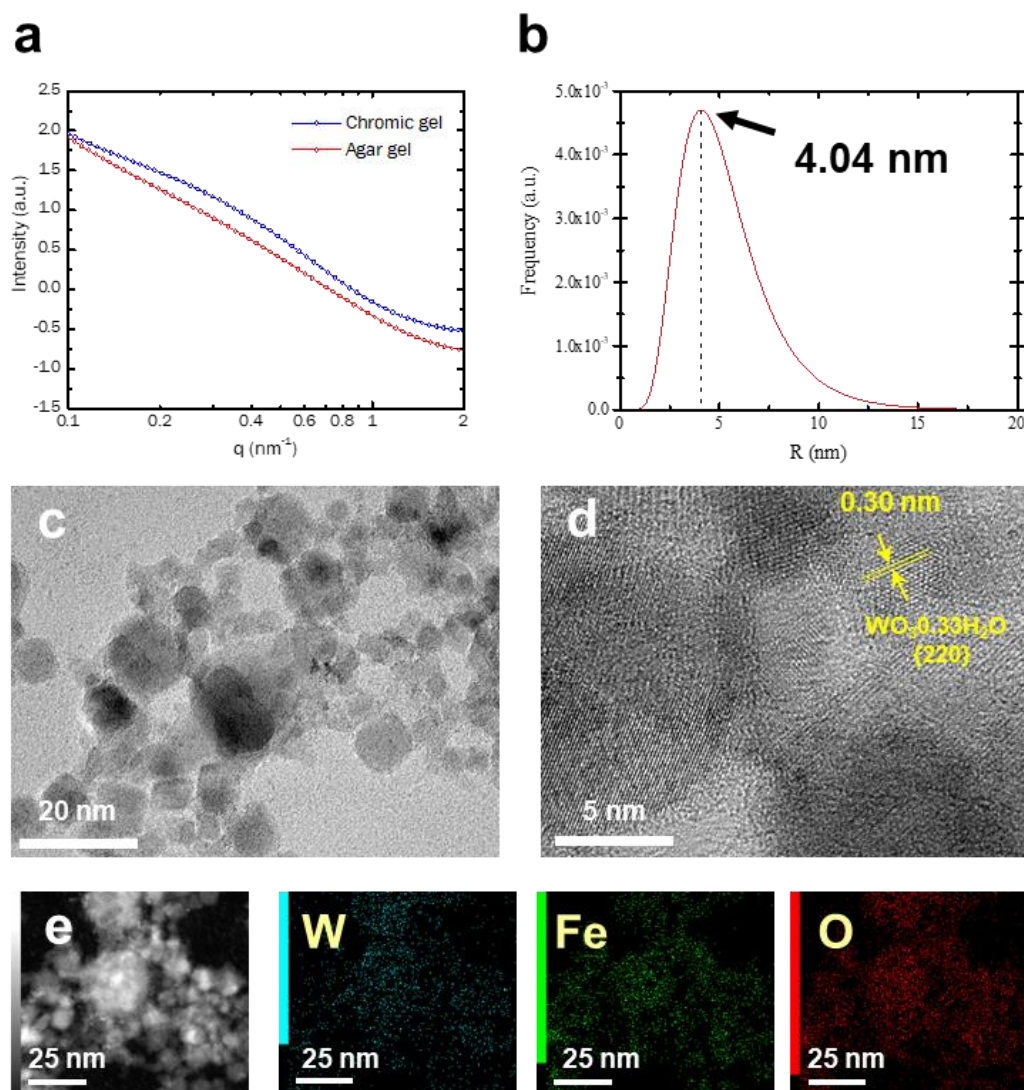


Fig. 4.7 SAXS profile showing the particle size of gel samples and structural analysis of chromic hydrates.

a, Comparison of SAXS profile in agar gel and chromic gel.

b, Fitting curve from a comparison of the nanoparticle size obtained by fitting the scattering curve of the agar gel alone and the scattering curve of the particle-containing gel.

c, TEM image of $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ hydrate nanoparticles.

d, HRTEM image showing the $\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ lattice fringe and its $\{220\}$ plane.

e, STEM-EDS mapping images of $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sample.

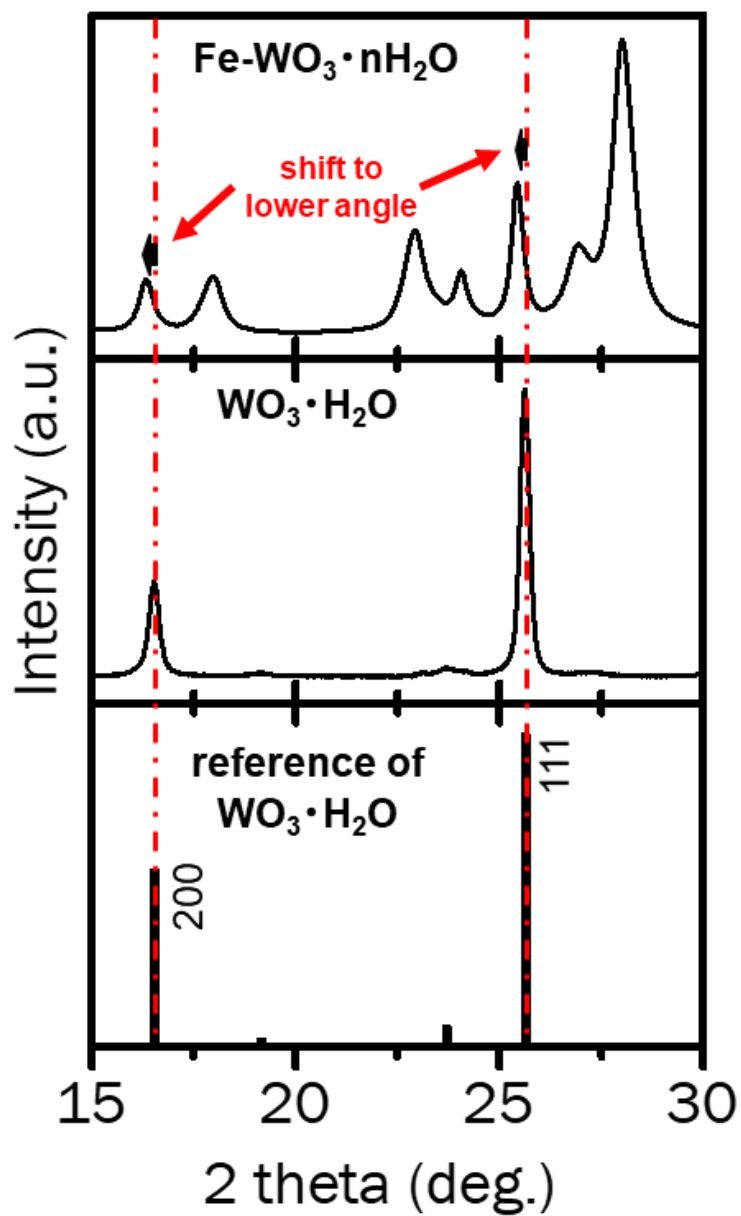


Fig. 4.8. XRD pattern of the as-prepared Fe-WO₃·nH₂O sample, WO₃·H₂O without Fe ions and reference WO₃·H₂O (PDF#01-087-1203).

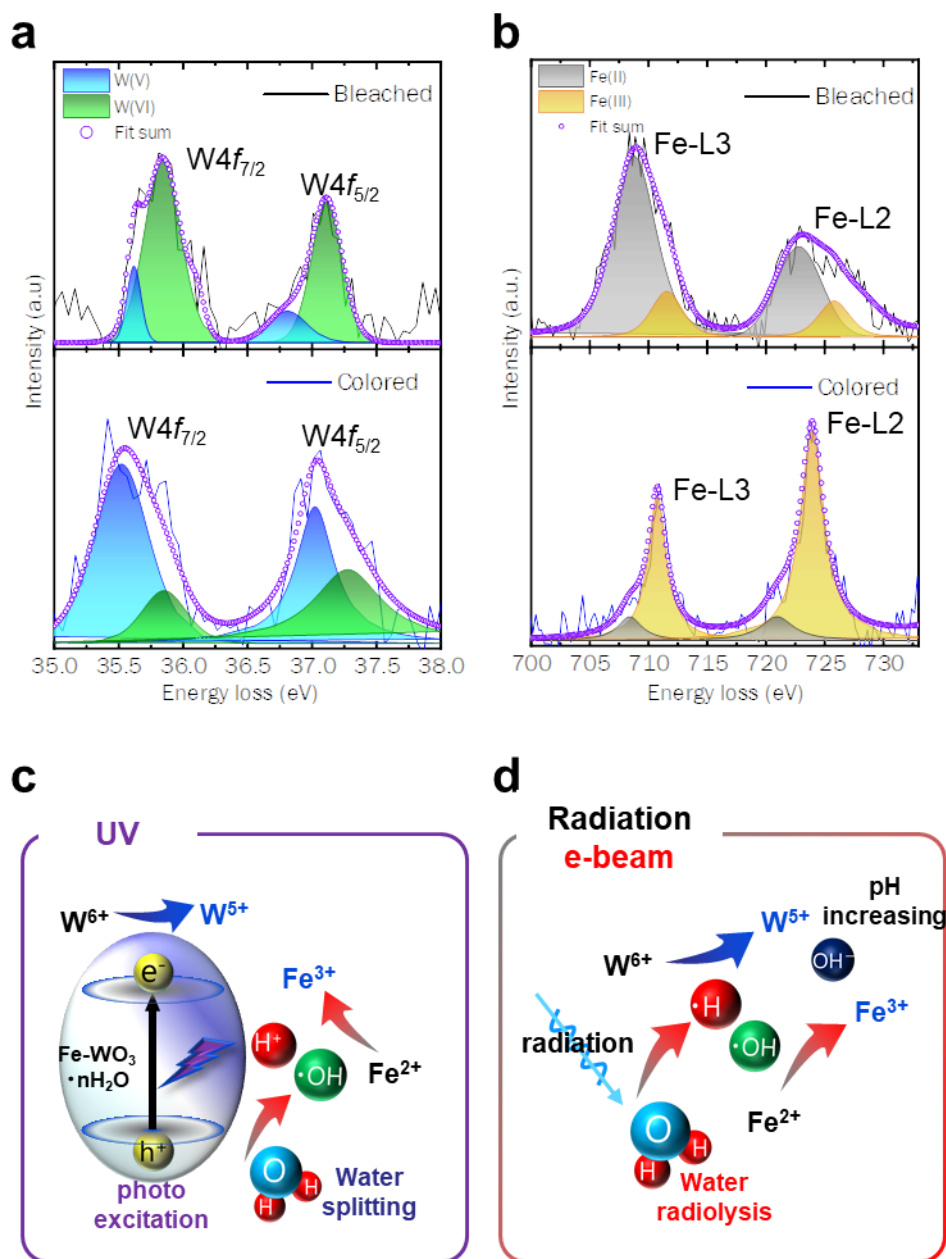


Fig. 4.9 STEM-EEL spectra of W and Fe species in the bleached and coloured samples.

- a**, STEM-EEL spectra of $W4f_{7/2}$ and $W4f_{5/2}$.
- b**, STEM-EEL spectra of Fe-L2 and Fe-L3.
- c**, Schematic diagram of the photo-chromism reaction.
- d**, Schematic diagram of the radio-chromism reaction.

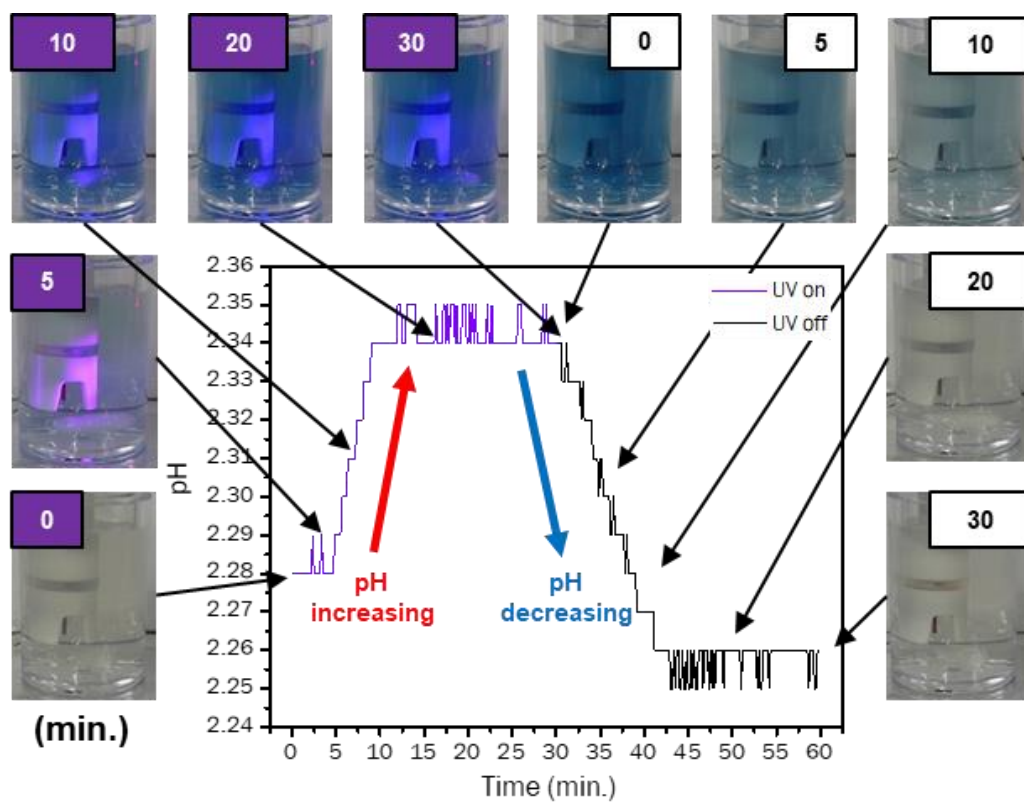


Fig. 4.10 pH monitoring during the chromic reaction of the sample solution.

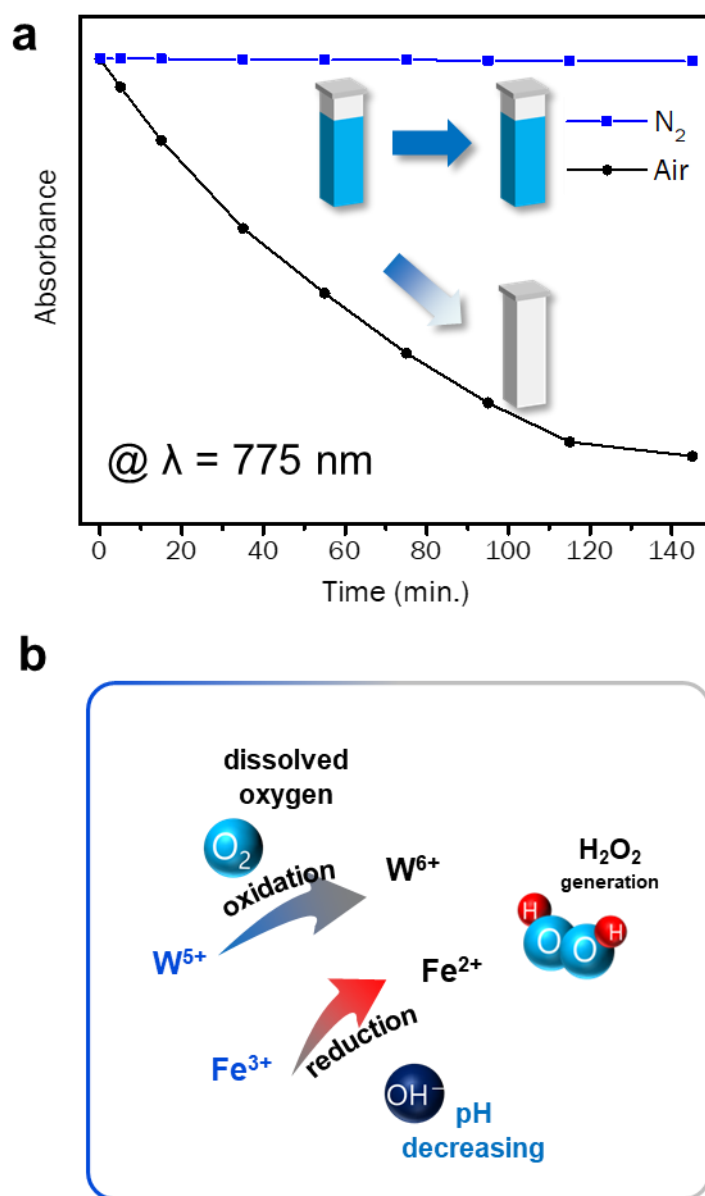


Fig. 4.11 Effect of dissolved oxygen on breaching reactions

a, Absorption decay curves of nitrogen- and air-displaced samples.

b, Schematic diagram of the breaching reaction.

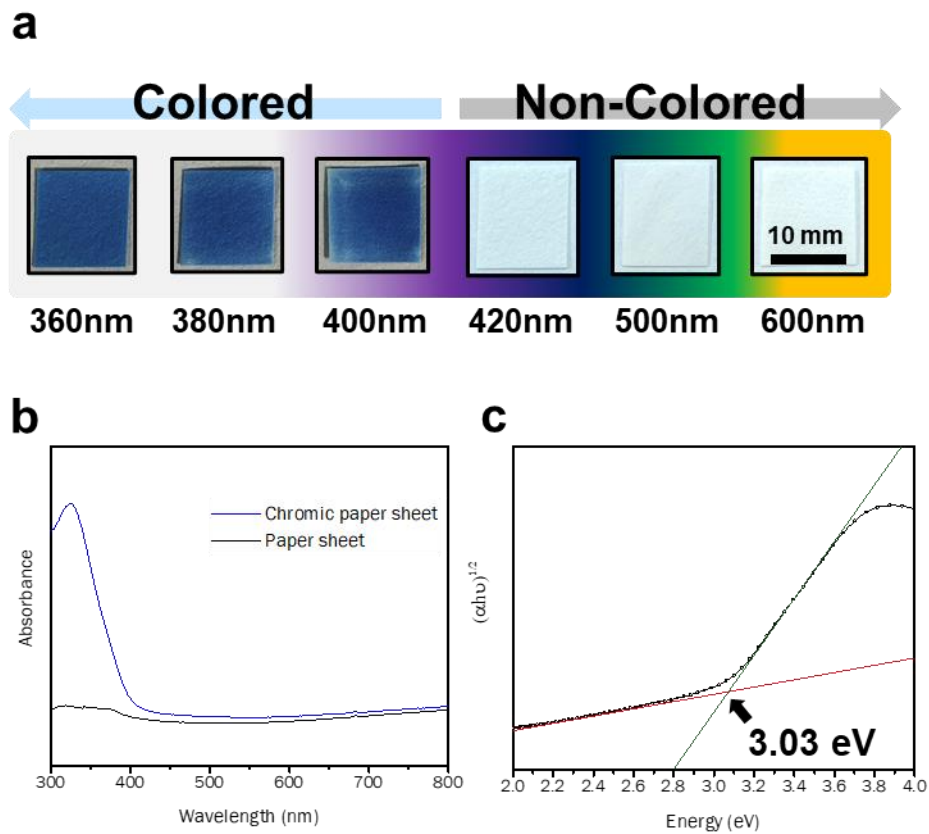


Figure 4.12 Optical properties.

- a**, chromic paper sheets irradiated with various wavelength light (360-600nm).
b, Absorbance curve of the chromic paper sheet and paper sheet, respectively.
c, Tauc plot to determine the indirect band gap of chromic paper sheet sample.

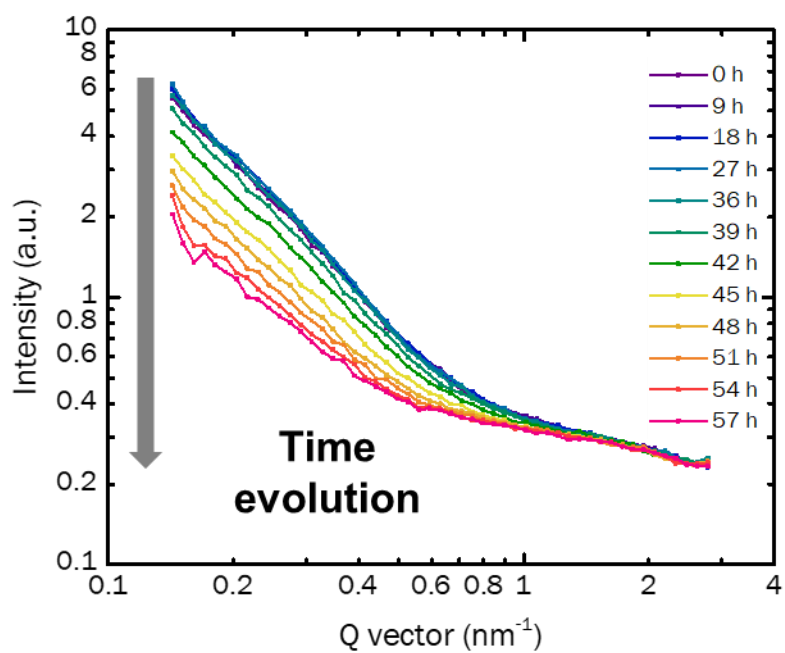


Fig. 4.13 Behavior of Fe-WO₃·nH₂O nanoparticles in chromic solution during chromic reaction.

Table 4.1 Summary of UV, γ -ray, and electron representative irradiation times and doses for each sample (liquid, gel, and sheet) during the coloring process and the time required for the decolorization process.

		Photon		Electron
		UV	γ -ray	
Liquid	Colorization	10 mW/cm ² 30 min.	1.6 kGy/h ~ 1 hour ~	1.6 kGy several shots
	Decolorization	60 ~ 150 min.	Several hours	60 ~ 150 min.
Gel	Colorization	10 mW/cm ² ~ 5 min.	3 kGy/h ~ 1 hour ~	5 kGy several shots
	Decolorization	10 min.	1 day	Less than 2 hours
Sheet	Colorization	10 mW/cm ² ~ 10 sec.	22 kGy/h ~ 1 hour ~	500 μ C or more
	Decolorization	Several hours	Several hours	Several hours

Table 4.2 Comparison of the lattice spacing d with d_{ref} on each face of $\text{Fe-WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

	hkl	d_{ref} (Å)	d value (Å)	$d-d_{\text{ref}}/d_{\text{ref}}$ (%)
$\text{WO}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$	020	6.273	6.357	1.34
	111	4.903	4.924	0.43
	002	3.868	3.874	0.15
	200	3.672	3.702	0.81
	220	3.169	3.180	0.34
	222	2.452	2.456	0.16
	400	1.836	1.836	0.02
	262	1.645	1.652	0.40
$\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	020	5.356	5.420	1.20
	111	3.472	3.501	0.84
$\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	010	6.960	6.976	0.22

Table 4.3 EELS peak positions for Fe and W.

Samples	Fe-L2 (eV)		Fe-L3 (eV)	
	Fe²⁺	Fe³⁺	Fe²⁺	Fe³⁺
Bleached	722.8	725.78	708.93	711.5
Colored	720.94	723.94	708.39	710.74

Samples	W4f_{7/2} (eV)		W4f_{5/2} (eV)	
	W(V)	W(VI)	W(V)	W(VI)
Bleached	35.62	35.84	36.8	37.11
Colored	35.52	35.85	37.03	37.27

第5章

総括

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プ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 WO₃ またはタングステン酸 H₂WO₄ 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 WO₃ または H₂WO₄ 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。WO₃ はフレーク、H₂WO₄ 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 WO₃ が、25 wt.%以上に調整することで H₂WO₄ 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 WO₃ 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 WO₃ 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、 γ 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は EELS 解析により行い、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パ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。作製した鉄ドーパ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。

謝辞

本研究を進めるにあたり、数々のご協力をいただいた光・熱エネルギー変換材料研究室の皆様には心から感謝申し上げます。渡辺精一教授には指導教員として、論文執筆に関わるディスカッションや研究活動への助言を頂き、本研究を進めるにあたり貴重なご意見を賜りました。沖中憲之准教授からは、渡辺教授とは違った観点からアドバイスを頂き、研究の深みを出すことができたと感じております。助教の張麗華先生からは、特に装置の使い方やデータの解析手法についてご指導頂き、実験を行う上で非常にお世話になりました。北大電子研助教のメルバートさんには、論文執筆の際のグラフ作成や英文校正業務に関して、所属が変更になったのちも大変お世話になりました。昭和電工の足立さんには研究のディスカッションの他、特許取得について特にお世話になりました。大阪大学の岡本助教には、北大では行えない実験である、放射線を照射した際のクロミック現象について調査していただきました。量子研の柴山教授や中川助教には、電子線やヘリウム線クロミック実験の調査をして頂きました。大沼教授には、中性子照射実験や、SAXS 解析等を行っていただきました。秘書の岸本さん、三友さんには備品の発注や書類提出等、研究生活における様々なサポートをして頂きました。また、同期の高橋君とは研究の議論を共にかわし、お互いの研究を高め合うことができたと感じております。学士二年の頃からの付き合いで、友人として楽しく学生生活を送ることができたと思います。他研究室メンバーともプライベートでは釣りに行ったり、非常に楽しく過ごせました。他にも関わった皆様方全員に、感謝の意を表します。

以上簡潔ではございますが、謝辞とさせていただきます。

研究業績目録

【投稿論文】

- [1] Murakami, S., Zhang, L. & Watanabe, S. Visualization of aquaionic splitting via iron corrosion. *Scientific Reports* **10**, 1726 (2020).
- [2] Fujii, S., Murakami, S., Zhang, L. & Watanabe, S. Selective fabrication of tungsten nano-oxides via submerged photosynthesis with hydrogen peroxide for chromic device application. *Materials Letters* **302**, 130344 (2021).
- [3] Murakami, S. *et al.* Photo- & radio-chromic iron-doped tungstic acids fabricated via submerged photosynthesis. *Optical Materials* **124**, 111966 (2022).

【学会発表】

- [1] 村上俊太郎、張麗華、渡辺精一
「鉄の腐食による水イオン分離パターンニング形成」
第9回エネルギーマテリアル融合領域シンポジウム、2019年6月
- [2] 村上俊太郎、張麗華、渡辺精一
「鉄の腐食による水イオン分離パターンニング形成及びその可視化」
第178回日本鉄鋼協会秋季講演大会、2019年9月
- [3] 村上俊太郎、張麗華、渡辺精一
「鉄の腐食に伴う水のイオン分離現象」
日本金属学会日本鉄鋼協会両支部合同冬季講演大会、2020年1月
- [4] 村上俊太郎、張麗華、渡辺精一
「鉄腐食に伴う水のイオン分離現象」
第167回日本金属学会秋季講演大会、2020年9月
- [5] 藤井聡太、村上俊太郎、張麗華、渡辺精一
「過酸化水素を用いた水中結晶光合成法による酸化タングステンナノ粒子作製とデバイス応用」
第167回日本金属学会秋季講演大会、2020年9月
- [6] 村上俊太郎、張麗華、渡辺精一
「クロミック特性を利用した量子ビーム検知材料の創製」
第168回日本金属学会春季講演大会、2021年3月

- [7] 高井智史、村上俊太郎、張麗華、渡辺精一
「鉄腐食を利用したヒドロゲル中アクアイオン拡散係数定量評価の試み」
日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション、2021 年 7 月
- [8] 高井智史、村上俊太郎、張麗華、渡辺精一
「鉄腐食を利用したヒドロゲル中アクアイオン拡散係数定量評価」
第 169 回日本金属学会秋季講演大会、2021 年 9 月

【受賞】

- [1] 公益社団法人日本金属学会北海道支部 奨励賞、2021 年 7 月
- [2] 公益社団法人日本金属学会 優秀ポスター章、2021 年 9 月

【発明】

- [1] 特許名「機能水の製造方法及び機能水生成器」
出願人「昭和電工マテリアルズ(株)、国立大学法人北海道大学」
発明者：足立修一郎、北川雅規、渡辺精一、張麗華、村上俊太郎、高橋優樹
- [2] 特許名「放射線の検知方法、及び放射線検知デバイス」
出願人「昭和電工マテリアルズ(株)、国立大学法人北海道大学」
発明者：足立修一郎、野尻剛、渡辺精一、張麗華、村上俊太郎

【研究歴】

- [1] 日本学術振興会特別研究員 DC2 に採用、令和 3 年 4 月