

研究成果報告書

所属機関
北海道大学

職名
准教授

氏名
張 麗華

研究テーマ

水中ラジカル反応による光機能性金属酸化ナノ構造の作製

研究報告

1. 研究の背景と目的

申請者グループは常温、常圧、中性水中で、金属表面への光照射により、水素発生を伴いながら特異な突起状金属酸化物のナノ結晶が成長することを見出し、水中結晶光合成と命名した。この方法のナノ結晶形成メカニズムは水中光反応に伴うラジカル反応、特にヒドロキシルラジカル($\cdot\text{OH}$)の発生が鍵となることを明らかにしてきた。しかし、 $\cdot\text{OH}$ の生成が遅く、作製時間が長時間となる金属種やナノ結晶が晶出しにくい金属種があることが分かってきた。そこで本研究では、生体内反応や触媒研究分野などで限定的に知られてきた水のラジカル反応を積極的に利用し、光照射、活性酸素種(ROS)、超音波照射など水中フリーラジカル生成手法を組み合わせ、新たなナノ材料創製法を提案した。これにより、従来不可能であった金属原料から直接金属酸化ナノ構造の作製を行い、作製物の光機能物性を評価することで、太陽光を利用した水分解によるグリーンエネルギー創生に資する応用を行う。

2. 研究成果および考察

10-35%過酸化水素(H_2O_2)、50-200ppmの次亜塩素酸水(HClO)と H_2O_2 -HClO混合溶液に、金属板Cu、W、Moをそれぞれ設置した。その後、Fig.1 に示すように、紫外線(UV)(UVP, B-100AP, USA, $\lambda = 365 \text{ nm}$, 強度:10-53 mW/cm^2)照射を行い、金属酸化物を晶出させた。一部の実験では、可視光(400-600nm)と超音波をプロセスに適用した。作製した試料をXRD、FE-SEM、TEM、XPSによって分析を行った。

H_2O_2 溶液を用いたタングステン板からSPSC法で得られた粉末の写真、SEMおよびTEM画像をFig.2に示す。 H_2O_2 濃度10%の試料は図2(a-i)に示すように黄緑色の粉末が観察された。XRD分析によって、 $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。また H_2O_2 濃度30%の試料は図2(b-i)の写真に示すように鮮やかな黄色の粉末 $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることがわかった。Fig.2 (a-ii)とFig.2 (b-ii)は

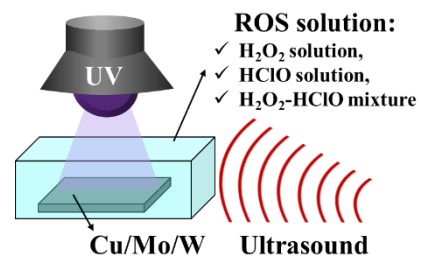


Fig. 1 Schematic diagram of the SPSC experiment

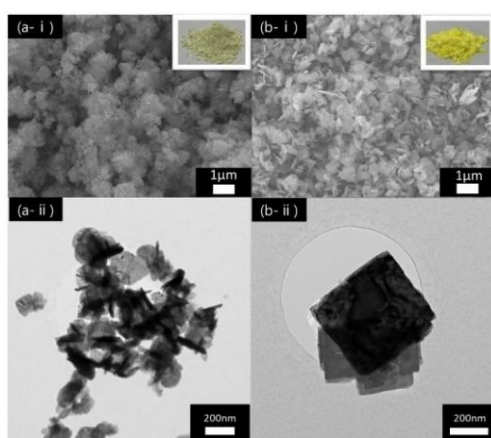


Fig. 2 (a) $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano-oxides prepared using SPSC with H_2O_2 : (i) SEM images, (ii) TEM images.

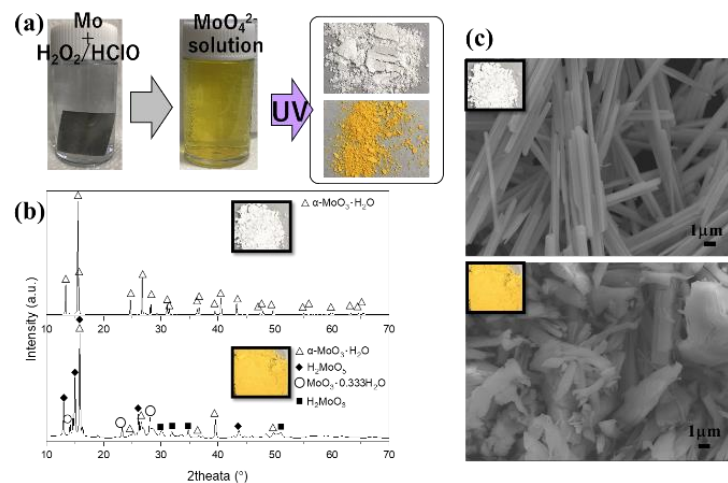


Fig. 3 (a) Fabrication process (b) XRD result (c) SEM images of the molybdenum oxides by using SPSC method with ROS addition.

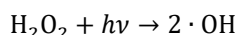
WO₃·2H₂OとWO₃·H₂O粉末のTEM画像である。WO₃·2H₂Oは約100 nm、H₂WO₄は約300 nmサイズのナノ粒子であることがわかった。また、WO₃·2H₂Oは結晶性が低くフレーク状であり、WO₃·H₂Oは正方形板状であることがわかった。WO₃·2H₂OとWO₃·H₂O粉末を空気雰囲気下300°Cで2時間焼成し、WO₃ナノパウダーを得られることがわかった。さらに、WO₃·2H₂Oは低濃度のH₂O₂で生成しやすく、H₂WO₄は高濃度のH₂O₂で生成する傾向があることがわかった。SPSC法により、WO₃およびWO₃·nH₂O (n=1, 2)のナノ粒子を簡便かつ選択的に作製することができた。

この過程での反応式は次のように考えられる：

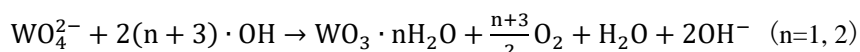
(1) W は H₂O₂ に溶解する



(2) 紫外線照射によるラジカル生成



(3) WO₃ および H₂WO₄ の生成



さらに、H₂O₂ や H₂O₂-HClO 混合溶液を用いてモリブデン酸化物の作製を行い、ナノロッド状 α-MoO₃·H₂O を得ることに成功した (Fig. 3 白い粉末)。

また、Fig.4に示すように、銅板上でH₂O₂を使用した場合、暗所や光照条件下ではナノ粒子は観察されなかった。一方、HClOを用いた場合には、ブーケ状のナノロッドが得られ、これはCu₂Cl(OH)₃であると分析された。

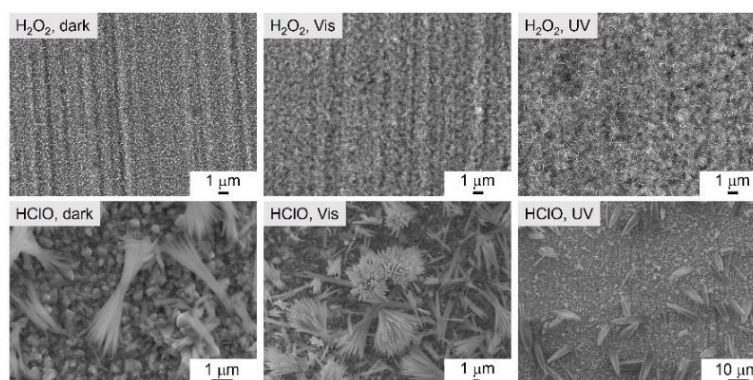


Fig. 4 SEM images of Cu plate surface after reacted with H₂O₂ (15%) and HClO (200 ppm) under different conditions (dark,

3. 将来展望

ROS濃度の変化は、得られる生成物の組成や形態に大きな影響を与えるため、今後、HClO, H₂O₂濃度がSPSC生成物に与える影響についてさらに調査を進めていく予定である。また、今後の応用に関して、SPSC法で得られた各種酸化物の光触媒特性を評価し、電気化学的特性を分析することで、機能性材料としての光化学特性を評価する。

4. 研究発表

研究論文：

- (1) Zhu, S.; Yu, Z.; [Zhang, L.](#); Watanabe, S., Solution Plasma-Synthesized Black TiO₂ Nanoparticles for Solar-Thermal Water Evaporation. *ACS Applied Nano Materials* **2021**, *4* (4), 3940-3948.
- (2) Guo, L.; Okinaka, N.; [Zhang, L.](#); Watanabe, S., Molten salt-assisted shape modification of CaFe₂O₄ nanorods for highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue. *Opt. Mater.* **2021**, *119*, 111295.
- (3) Fujii, S.; Murakami, S.; [Zhang, L.](#); Watanabe, S., Selective fabrication of tungsten nano-oxides via submerged photosynthesis with hydrogen peroxide for chromic device application. *Mater. Lett.* **2021**, *302*, 130344.
- (4) Murakami, S.; [Zhang, L.](#); Jeem, M.; Okamoto, K.; Nakagawa, Y.; Shibayama, T.; Ohnuma, M.; Watanabe, S., Photo- & radio-chromic iron-doped tungstic acids fabricated via submerged photosynthesis. *Opt. Mater.* **2022**, *124*, 111966.
- (5) Takahashi, Y.; Jeem, M.; [Zhang, L.](#); Watanabe, S., The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis. *Applied Materials Today* **2022**, *26*, 101359.
- (6) Tsukamura, J.; Takahashi, Y.; [Zhang, L.](#); Jeem, M.; Okamoto, K.; Watanabe, S., Fabrication of color-toned micro/nanopattern surface by submerged photosynthesis method. *Microelectron. Eng.* **2022**, *256*, 111727.
- (7) Yu, Z.; Zhu, S.; [Zhang, L.](#); Watanabe, S., Mesoporous single crystal titanium oxide microparticles for enhanced visible light photodegradation. *Optical Materials* **2022**, *127*, 112297.

国際会議発表：

- (1) Jumpei Tsukamura, Yuki Takahashi, [Lihua Zhang](#), Melbert Jeem, Kazumasa Okamoto, and Seiichi Watanabe. Fabrication of ZnO/Si Surface Patterning by defect control via Galvanic-Submerged Photo-Synthesis of Crystallites. 2021.10.26, 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021), 2021.

- (2) Yuki Takahashi, Melbert Jeem, Lihua Zhang, and Seiichi Watanabe. Fabrication of 3D hetero nanostructure via galvanic submerged photo-synthesis of crystallites. 2021.10.26, 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021), 2021.
- (3) Zhehan Yu, Shilei Zhu, Lihua Zhang and Seiichi Watanabe. The Fabrication of Mesoporous Single Crystal Ellipsoid TiO₂ Nanoparticle with Enhanced Visible Light. 021.10.26, 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2021), 2021.

学会発表：

- (1) 林学毅, 張麗華, 渡辺精一. タングステンとモリブデン二元系ナノ水和酸化物の光合成. 日本セラミックス協会 2022 年年会, 2022
- (2) ジェームメルバート, 高橋優樹, 張麗華, 渡辺精一. 水中光合成によるZnO/CuOナノフォレストの作製と光機能発現の解明. 第69回応用物理学会春季学術講演会, 2022
- (3) 大森敬太, 村上俊太郎, 張麗華, 渡辺精一. 鉄腐食に伴うアクアイオン分離水を利用したMo複合ナノ酸化物の光合成. 日本鉄鋼協会、日本金属学会両支部合同冬季講演大会, 2022
- (4) 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. 日本金属学会2021年秋期講演(第169回)大会, 2021
- (5) 塚村順平, 高橋優樹, 張麗華, ジェームメルバート, 岡本一将, 渡辺精一. G-SPSCを用いた欠陥制御による色調表面パターンニング. 日本金属学会2021年秋期講演(第169回)大会, 2021
- (6) 塚村順平, 高橋優樹, 張麗華, Melbert Jeem, 岡本一将, 渡辺精一. 水中結晶光合成法を用いた欠陥制御による色調表面パターンニング. 2021年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション, 2021
- (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の定量評価の試み. 2021年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション, 2021
- (8) 大澤雅弥, 張麗華, 沖中憲之, 渡辺精一. 液相燃焼合成、放電プラズマ焼結によるAl, Ga共ドーブZnOの熱電性能. 2021年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション, 2021
- (9) 山崎和太郎, 張麗華, 沖中憲之, 渡辺精一. 液相燃焼合成製赤色発光蛍光体YAG:Sm³⁺の特性評価. 2021年度日本鉄鋼協会・日本金属学会両北海道支部合同サマーセッション, 2021