

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 5 月 10 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H00295

研究課題名（和文）ガルバニック水中結晶光合成の学理構築に基づく機能性3次元ヘテロナノ構造体創製

研究課題名（英文）Fabrication of functional three-dimensional hetero-nanostructures based upon the theory on galvanic submerged photosynthesis of crystalites

研究代表者

渡辺 精一（watanabe, seiichi）

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：60241353

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,000,000円

研究成果の概要（和文）：水と光のみを用いる水中結晶光合成により、常温、大気圧、不純物無、さらに中性の水環境条件においても、金属原料からの酸化物ナノ構造体を一括作製可能にする手法の確立を目指し、将来の太陽光利用によるグリーンサステイナブルな材料生産を目的とした。本手法は水のみを用いるため、酸化物と水素しか生成しない、究極的、独創的な新グリーン材料創製手法である水中結晶光合成をさらに発展させ、ガルバニック効果を付与した水中結晶光合成（Galvanic-SPSC）の学理構築をまずは行った。さらに、それに基づく半導体ヘテロ接合機能の特徴を生かした多機能で高効率な光・電子変換機能性を有する3次元ヘテロナノ構造体創製を行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光物性、光化学・光電気化学を合わせたフォトメタラジー（光冶金学）と呼ぶべき新たな金属学とエネルギー学の融合研究としての材料科学の新学域創成が期待できる。将来、グリーンテクノロジーとしての光冶金学がもたらす学術的、社会的貢献性の観点からも、本研究の意義は大きく、新たな光メッキ法や光エネルギー変換工学分野への波及性が期待できる。本研究で作製する3次元ヘテロナノ構造体は、今後ナノ構造化による高い光応答性を利用した光触媒・水分解のフォトカソード電極あるいは光・電子変換デバイスとしての利用が可能である。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is to establish a method for batch preparation of oxide nanostructures from metallic raw materials using only water and light in water crystalites photosynthesis under ambient temperature, atmospheric pressure, impurity-free, and neutral water conditions, for future green sustainable materials production using sunlight. Since this method uses only water, only oxides and hydrogen are produced. We first developed the theory of underwater crystal photosynthesis with galvanic effect (Galvanic-SPSC), which is the ultimate and original method for creating new green materials. Furthermore, we have developed three-dimensional hetero-nanostructures with multifunctional and highly efficient photo- and electron-conversion functionality based on the semiconductor heterojunction functionality.

研究分野：材料科学

キーワード：水中結晶光合成 光ガルバニック効果 光化学反応 ヘテロナノ構造 光電気化学 水中ラジカル 太陽光全利用

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

常温、常圧、中性水中で、金属表面への可視光から紫外域の光照射により、光誘起水分解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 (SPSC: Submerged Photo-Synthesis of Crystallites) と命名した。この新奇現象を利用した様々な金属酸化物のナノ粒子、ナノ表面構造を水と光のみで創るグリーンマテリアル研究開発を進めてきているが、最近、異種金属同士を直接接触させるガルバニック効果を利用することで、ヘテロナノ構造体が簡便作製できることが分かってきた。これにより、これまでの SPSC 反応の飛躍的促進のみならず、金属-半導体のショットキー型や p-n 半導体接合を有するヘテロナノ構造体の一括作製が可能となる。

### 2. 研究の目的

そこで、本研究では、ガルバニック効果を伴う光誘起の水中結晶生成 (G-SPSC) の学理を光物性学と光化学・光電気化学とを融合するフォトメタラジー (光冶金学) の観点から明らかにし、ナノ構造化に伴う高効率な光・電子変換機能性を示す新奇の 3 次元ヘテロナノ構造体デバイスの作製を行うことを目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) 1. 電気化学測定手法を駆使した光化学反応解析、光が材料に及ぼす誘起効果を原子レベルで解明する光物性評価のために、以下の 4 項目を役割分担して行った。

#### 1-1 G-SPSC 反応解析 (水中結晶光合成試験)

金属試料各種を水中 (超純水  $18\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、人工海水、pH 調整水溶液各種) にて光 (UV-365nm, 可視光 400-800nm) を暗箱内で  $20\text{-}40\text{mW}/\text{cm}^2$  程度で照射する。卑金属をソースとし、貴な金属を基板としてガルバニック水中結晶光合成 (G-SPSC) を行う。同時に pH、温度の変化のモニターを行う。光電気化学測定を行い光照射効果による物性変化評価を行うが、この時、初年度導入予定の波長可変型の光電気化学測定装置を用いて、光の波長、照射強度依存性を詳細に定量測定する。吸光度測定を用いヒドロキシルラジカル( $\cdot\text{OH}$ )の同定には PND 試薬、スーパーオキシドアニオン( $\text{O}_2^-$ )形成の抑止剤には SOD を用いて、活性酸素種の同定ならびにラジカル反応種の調査を行う。また、XPS, XRD, SEM, TEM による材料組織解析ならびに PL, CL による発光特性の光物性調査を行う。

#### 1-2 光物性評価、光・電子物性解析

G-SPSC のヘテロナノ構造体作製試料を最新収差補正電子顕微鏡による原子構造解析、ならびに電子線損失分光 (EELS) を用いた複素誘電率解析から光吸収物性評価を行う。本研究では、ヘテロナノ接合界面での特異な格子欠陥を同定するために、項目 1-1 の PL や CL 測定に加え、購入機器で吸光度測定、密度汎関数法に基づく第一原理計算から電子状態密度と誘電率評価を行い、光物性の発現機構を総合的に調査する。

#### 1-3 電子顕微鏡オペランド解析

既に開発済みの光照射可能なマルチ量子ビーム超高压電子顕微鏡 (北大) を用いて、連続発振 UV レーザー光の照射を行いながら、光腐食と光晶出過程のオペランド観察を行う。水環境下でのオペランド観察の準備を進めた。

#### 1-4 $\gamma$ 線照射、水ラジカル反応

大阪大学産研の放射線施設で  $^{60}\text{Co}$  線源の  $\gamma$ 線照射試験を行う。 $\gamma$ 線照射ではファイバー状の酸化物形成が見受けられる。高透過性を有する放射線の  $\gamma$ 線照射により、試料表面のみならず水分解に伴うラジカル種、イオン種を水中で高濃度で生成させることが可能である。従って、SPSC の光ラジカル反応の詳細を同定、調査するためには欠かせない。

#### (2) G-SPSC による 3 次元ヘテロナノ構造体創製：電子デバイス、パターン化デバイス開発

マスクやメッシュ等を用い所定の箇所に各種金属酸化物のナノ構造を積み上げ、光・電子デバイスや光機能デバイス作製応用を行う。異種金属を使い、光ガルバニック効果 (ガルバニック効果と光照射効果) により、各種金属の SPSC 最適組み合わせを調査する。また、現行の反射防止処理モスアイ Si 基板上に、Zn を用いた G-SPSC により、ZnO ナノロッドを林立成長させた高効率太陽電池作製も行った。疑似太陽光照射を用い、これらの量子効率評価を行いながら光・電子デバイス創製を行った。

### 4. 研究成果

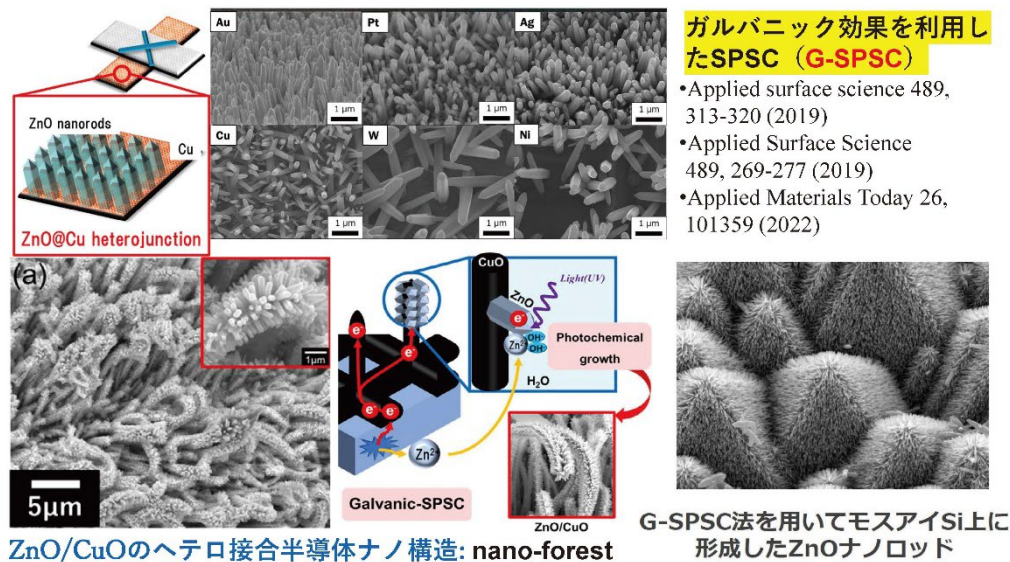
ZnO/CuO の nanoforest の 3 次元ヘテロナノ構造体デバイスの作製に成功し、これを用いて、異

種の半導体界面で起こる特異な光機能発現の機構を解明するため、電子顕微鏡と計算解析（第一原理計算）を駆使した原子レベルの構造解析、電子分布、光物性の詳細解析を行い、界面での特異な電子構造の存在を明らかにしました。作製した3次元半導体デバイスは、特に可視光域での優れた光特性を示すため、今後は太陽光を利用したエネルギーデバイス材料としての応用が期待できる。また、論文成果をもとにプレス発表を行った

・半導体界面の特異電子構造の解明に成功 (2022/1/13)

～今後の太陽電池やLED開発への貢献に期待～

2022年1月7日(金)公開のApplied Materials Today誌にオンライン掲載



<引用文献>

- ① Junichi Mizuno, Melbert Jeem, Yuki Takahashi, Masaya Kawamoto, Kiyotaka Asakura, Seiichi Watanabe, “Light and Shadow Effects in the Submerged Photolytic Synthesis of Micropatterned CuO Nanoflowers and ZnO Nanorods as Optoelectronic Surfaces”, *ACS Applied Nano Materials* 3, 2, 1783-1791 (2020) DOI:/10.1021/acsanm.9b02385
- ② Souta Fujii, Shuntaro Murakami, Lihua Zhang, Seiichi Watanabe, “Selective fabrication of tungsten nano-oxides via submerged photosynthesis with hydrogen peroxide for chromic device application” *Materials Letters*, 302 (2021) 130344, DOI: /10.1016/j.matlet.2021.130344
- ③ Shuntaro Murakami, Lihua Zhang, Melbert Jeem, Kazumasa Okamoto, Yuki Nakagawa, Tamaki Shibayama, Masato Ohnuma, Seiichi Watanabe, “Photo- & radio-chromic iron-doped tungstic acids fabricated via submerged photosynthesis”, *Optical Materials*, 124 (2022) 111966, DOI:/10.1016/j.optmat.2021.111966
- ④ Yuki Takahashi, Melbert Jeem, Lihua Zhang, and Seiichi Watanabe, “The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis”, *Applied Materials Today*, 26 (2022) 101359, DOI:/10.1016/j.apmt.2021.101359
- ⑤ Jumpei Tsukamura, Yuki Takahashi, Lihua Zhang, Melbert Jeem, Kazumasa Okamoto, Seiichi Watanabe, “Fabrication of color-toned micro/nanopattern surface by submerged photosynthesis method”, *Microelectronic Engineering* 111727 (2022) DOI:/10.1016/j.mee.2022.111727
- ⑥ Satoshi Takai, Shuntaro Murakami, Lihua Zhang, Kenichi Ohsasa, and Seiichi Watanabe, “Quantitative Evaluation of the Diffusion Coefficients of Aqua Ions in Hydrogels via Iron Corrosion” *ACS Applied Engineering Materials* (2022) 1, 80–86 DOI: 10.1021/acsanm.2c00015

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Fujii Souta, Murakami Shuntaro, Zhang Lihua, Watanabe Seiichi	4. 巻 302
2. 論文標題 Selective fabrication of tungsten nano-oxides via submerged photosynthesis with hydrogen peroxide for chromic device application	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 130344 ~ 130344
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matlet.2021.130344	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Murakami Shuntaro, Zhang Lihua, Jeem Melbert, Okamoto Kazumasa, Nakagawa Yuki, Shibayama Tamaki, Ohnuma Masato, Watanabe Seiichi	4. 巻 124
2. 論文標題 Photo- & radio-chromic iron-doped tungstic acids fabricated via submerged photosynthesis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 111966 ~ 111966
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.optmat.2021.111966	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takahashi Yuki, Jeem Melbert, Zhang Lihua, Watanabe Seiichi	4. 巻 26
2. 論文標題 The origin of opto-functional enhancement in ZnO/CuO nanoforest structure fabricated by submerged photosynthesis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Applied Materials Today	6. 最初と最後の頁 101359 ~ 101359
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.apmt.2021.101359	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tsukamura Jumpei, Takahashi Yuki, Zhang Lihua, Jeem Melbert, Okamoto Kazumasa, Watanabe Seiichi	4. 巻 256
2. 論文標題 Fabrication of color-toned micro/nanopattern surface by submerged photosynthesis method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microelectronic Engineering	6. 最初と最後の頁 111727 ~ 111727
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mee.2022.111727	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yu Zhehan, Zhu Shilei, Zhang Lihua, Watanabe Seiichi	4. 巻 127
2. 論文標題 Mesoporous single crystal titanium oxide microparticles for enhanced visible light photodegradation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Optical Materials	6. 最初と最後の頁 112297 ~ 112297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.optmat.2022.112297	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Zhu Shilei, Yu Zhehan, Zhang Lihua, Watanabe Seiichi	4. 巻 -
2. 論文標題 Solution Plasma-Synthesized Black TiO <sub>2</sub> Nanoparticles for Solar Thermal Water Evaporation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c00322	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 L Guo, N Okinaka, L Zhang, S Watanabe	4. 巻 262
2. 論文標題 Facile synthesis of ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /SnO <sub>2</sub> composites for efficient photocatalytic degradation of methylene blue	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2021.124273	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J Mizuno, M Jeem, Y Takahashi, M Kawamoto, K Asakura, S Watanabe	4. 巻 3
2. 論文標題 Light and shadow effects in the submerged photolytic synthesis of micropatterned CuO nanoflowers and ZnO nanorods as optoelectronic surfaces	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1783-1791
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.9b02385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 S Murakami, L Zhang, S Watanabe	4. 巻 10
2. 論文標題 Visualization of aquaionic splitting via iron corrosion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific reports	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-58707-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計14件(うち招待講演 2件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 高井 智史、村上 俊太郎、張 麗華、渡辺 精一
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本金属学会北海道支部大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Ryosuke MATSUO, Chhunhong KAING, Yuki TAKAHASHI, Seiichi WATANABE, Satoshi OKABE
2. 発表標題 Nanostructured ZnO/CuO Composite Photocatalyst for Valuable Products Synthesis
3. 学会等名 The Water and Environment Technology Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 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
2. 発表標題 G-SPSCを用いた欠陥制御による色調表面パターンニング
3. 学会等名 日本金属学会 第37回
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 高井 智史、村上 俊太郎、張 麗華、渡辺精一
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本金属学会 第37回
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 林 學毅・張 麗華・渡辺 精一
2. 発表標題 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
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2022年年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuki Takahashi, Melbert Jeem, Lihua Zhang, Seiichi Watanabe
2. 発表標題 Fabrication of 3D hetero nanostructure via galvanic submerged photo-synthesis of crystallites
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Jumpei Tsukamura, Yuki Takahashi, Lihua Zhang, Melbert Jeem, Kazumasa Okamoto, and Seiichi Watanabe
2. 発表標題 Fabrication of ZnO/Si Surface Patterning by defect control via Galvanic-Submerged Photo-Synthesis of Crystallites
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ジェームメルバート, 高橋優樹, 張麗華, 渡辺精一
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Zhehan Yu, Shilei Zhu, Lihua Zhang and Seiichi Watanab
2. 発表標題 The Fabrication of Mesoporous Single Crystal Ellipsoid TiO <sub>2</sub> Nanoparticle with Enhanced Visible Light.
3. 学会等名 34th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松尾稜介, 高橋優樹, 百瀬皓太, 渡辺精一, 岡部聡
2. 発表標題 無機-生物ハイブリッド人工光合成システムによる酢酸合成
3. 学会等名 日本水環境学会年会講演 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 村上俊太郎, 張麗華, 渡辺精一
2. 発表標題 鉄の腐食に伴う水のイオン分離現象
3. 学会等名 日本鉄鋼協会日本金属学会両支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 高橋優樹, 平岩健聖, 水野潤一, JEEM Melbert, ZHANG Lihua, 渡辺精一
2. 発表標題 ガルバニック水中結晶光合成法の基礎と機能表面作製
3. 学会等名 日本鉄鋼協会日本金属学会両支部合同冬季講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 高橋 優樹、ジェーム メルバート、渡辺 精一
2. 発表標題 異種金属接触水中光合成法による機能性ヘテロナノ構造体の作製
3. 学会等名 日本金属学会2020年秋期講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡辺 精一
2. 発表標題 水中結晶光合成法によるヘテロナノ構造体の作製
3. 学会等名 ナノ学会 合同部会シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 放射線の検知方法、放射線検知液体の製造方法、及び放射線検知デバイス	発明者 足立修一郎、野尻剛、渡辺精一、張麗華、村上俊太郎	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-031480	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 Nanocrystal production method, and steel production method	発明者 S Adachi ら	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、US Patent 10,927,442	取得年 2021年	国内・外国の別 外国

〔その他〕

半導体界面の特異電子構造の解明に成功（北海道大学PRESS RELEASE）  
<https://www.hokudai.ac.jp/news/2022/01/led-1.html>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	J E E M M E L B E R T  (Jeem Melbert)  (00815805)	北海道大学・電子科学研究所・助教   (10101)	
研究分担者	柴山 環樹  (Shibayma Tamaki)  (10241564)	北海道大学・工学研究院・教授   (10101)	
研究分担者	岡本 一将  (Okamoto Kazumasa)  (10437353)	大阪大学・産業科学研究所・助教   (14401)	
研究分担者	張 麗華  (Zhang Lihua)  (60719714)	北海道大学・工学研究院・助教   (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関