

# 液中レーザー加工プロセス制御による多機能ナノ酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) 粒子生成に関する研究

東海大学 総合科学技術研究所  
教授 クリニッチ セルゲイ  
(2019 年度 一般研究開発助成 AF-2019225-B3)

キーワード：酸化チタン，液中レーザーアブレーション，装飾酸化チタン，光触媒，ガスセンシング

## 1. はじめに

酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) は、半導体材料として広く知られ使用されている。その一方で、バンドギャップが大きく、光で発生した電子と正孔の再結合が速いため、光起電力や光触媒の効率が低下するという問題を抱えている。この問題に対処するために、いくつかのアプローチが可能である：(1) 酸素空孔の導入による TiO<sub>2</sub> の表面改質、(2) 粒径の縮小、(3) 気孔率の増加、(4) 貴金属ナノ粒子による TiO<sub>2</sub> 表面の装飾。このような貴金属粒子は、可視光線の吸収を増加させ、装飾された TiO<sub>2</sub> 材料の電子移動と光触媒活性を著しく向上させることが知られている。

液中レーザーアブレーション(液中レーザー照射もその一種)は、異なる組成、形態、表面化学、ユニークな特性を持つナノ粒子を製造(または加工)する簡便で効率的な技術である。典型的な方法では、レーザービームを固体ターゲットに集光し、プラズマ、蒸気、溶融金属滴を生成し、これが液体と反応して金属酸化物、硫化物、炭化物のナノ粒子を生成する(図1、左)。液中レーザー照射の場合、集光されていないレーザービームが液体に浮遊するナノ粒子を照射し、改質する(図1、右)。化学的な方法と比較して、液体中でのレーザー加工は、多くの場合、ナノ材料のワンステップ合成を提供し、最小限の溶媒量と周囲条件で動作する簡便かつ環境負荷が少ない優位性の高い技術であるといえる。同時に、レーザー加工により、生成したナノ材料を貴金属などの他のナノ粒子で装飾することも可能である。

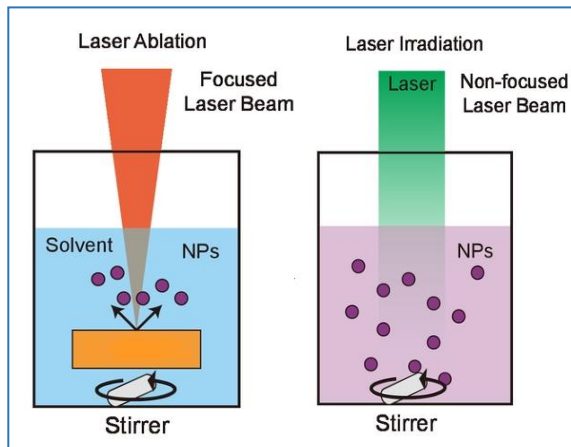


図1. 液体媒体中でのレーザーアブレーション(左)と照射(右)を模式的に示す。

これまで、液体中でのレーザーアブレーションによって様々な TiO<sub>2</sub> ナノ材料が製造されてきたが、貴金属ナノ粒子で装飾された TiO<sub>2</sub> ナノ材料については報告されていない。このような材料は、電荷分離特性が向上することが期待され、光触媒、ガスセンシング、光電池への応用が可能なことから大変魅力的になっている。

本研究課題では、液体媒体中でのレーザー加工を利用することで、TiO<sub>2</sub> をベースとした新規かつユニークなナノマテリアルの作製を目指した。光触媒、ガスセンシング、フォトニック用途のために、非装飾および装飾された TiO<sub>2</sub> ナノマテリアルを作製した。このプロジェクトの目的は、液体中でのレーザー加工が、様々な用途に向けたユニークで魅力的な特徴を持つ様々な TiO<sub>2</sub> 系ナノ材料の製造に有望なアプローチであることを実証することである。

## 2. レーザーアブレーションと水中照射による TiO<sub>2</sub> ナノマテリアルの作製

今回は、ミリ秒パルスレーザー(Miyachi/Amada, ML-2105A)とナノ秒パルスレーザー(Continuum Surelite)の2種類の YAG レーザーを使用した。TiO<sub>2</sub> ナノ材料は、水中の Ti プレートからアブレーションしたもの、または水中に懸濁した市販の TiO<sub>2</sub> 粉末を照射して得たものである。通常、アブレーションと照射の両方に基本波の 1064nm を用いた。

図1は、液中でナノ粒子(NPs: nanoparticles)を製造するための固体材料のレーザーアブレーション(左)とレーザー照射によるナノ粒子改質(右)の構成を模式的に示したものである。レーザーアブレーションによる TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の製造は、水中に浸した Ti 板(ニラコ製純度 99.5%)をガラス容器内に設置し、板表面にレーザーをレンズ(f=30 mm)で集光することで行った。ガラス容器内は攪拌子(スターラー)を回転させレーザー照射中、液体を攪拌させた。一方、レーザー照射による TiO<sub>2</sub> 微粒子の改質は、市販の粉末(和光ケミカルズ、またはデグussa P25)を液体に懸濁させ、レーザービームを集光させることなく一定時間照射した。

### 2.1. 非装飾の TiO<sub>2</sub> ナノ粒子

図2は、水中で Ti をミリ秒パルスレーザーアブレーションして製造した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の TEM 画像である。

ミリ秒レーザーは、これまであまり研究に使われてこなかったため、新規性が高く、ユニークな性質を持つナノ粒子を生成することが期待される。ミリ秒パルスレーザー（波長 1064nm）で生成した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子は、XRD パターンにおいて弱いアナターゼとルチルのピークを持つアモルファスが主体であることが確認された。これらのナノ材料の光触媒試験結果を以下に示し、考察する。

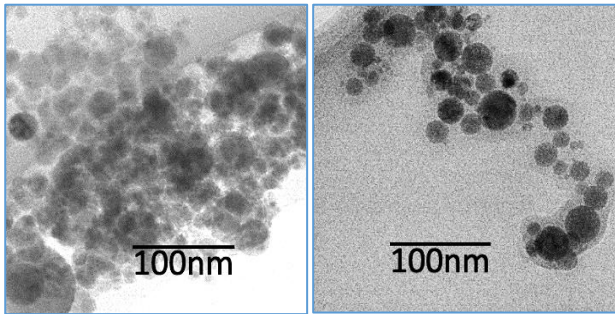


図 2. ミリ秒パルスレーザーを用いて異なる条件で製造した TiO<sub>2</sub> ナノ材料の SEM 画像。

TiO<sub>2</sub> 材料は波長 1064nm で透明であることが知られているため、水中照射による TiO<sub>2</sub> のレーザー修飾はこれまで行われていなかった。本研究では、このようなナノ粒子の表面欠陥が波長 1064nm のレーザー照射を吸収し、液体媒体中で照射すると、YAG レーザーの基本波が TiO<sub>2</sub> ナノ微粒子を修飾することを発見した[1]。

図 3 及び図 4 は、市販の TiO<sub>2</sub> 粉末に YAG ミリ秒レーザーを照射し、その形態や粒度分布がどのように変化したかを示す。図 3 及び図 4 より、レーザー照射後（右）、TiO<sub>2</sub> 粒子の分布が変わり、サイズは小さくなった。以下では、照射された TiO<sub>2</sub> 粒子の特性も変化し、室温で光触媒やガスセンサーとして使用できることを示した[1]。ここで重要なのは、市販の TiO<sub>2</sub> 粉末も貴金属で装飾する前に照射したことである。これは、照射時に形成される表面欠陥が、Au（または Pd）ナノ粒子の形成部位になると考えられるためである。

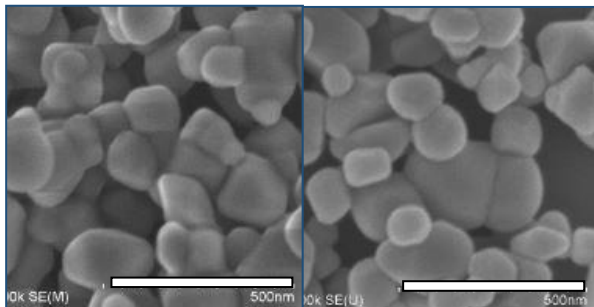


図 3. YAG ミリ秒パルスレーザー照射前(左)と照射後(右)の市販 TiO<sub>2</sub> 粉末の SEM 画像。市販の粉末材料は、和光ケミカルズの TiO<sub>2</sub> を使用した。目盛りは 500nm を示す。

これまでの研究で、高い光子エネルギーを持つ YAG レーザー波長 532nm と 355nm による TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の改質が報告されており、これにより、液相に懸濁した物質を断片化したり、熔融・固化させることができる。しかし、今回の実験では、基本波の YAG レーザー1064nm の光を TiO<sub>2</sub> に照射することで、材料を修飾できることを示した（図 3、図 4 参照）。図 3、図 4 から、照射により TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の形状や大きさが変化していることが示された。1064nm の YAG レーザーは、学術的にも工業的にも、より入手しやすく手頃な価格であるため、これは重要な発見である。このように、TiO<sub>2</sub> ナノ材料は、安価な従来のレーザーで修飾できることが実証された。レーザーの光子エネルギーは比較的 low (1.16eV) 状況でも、TiO<sub>2</sub> ナノ材料との相互作用を適切に制御できた。

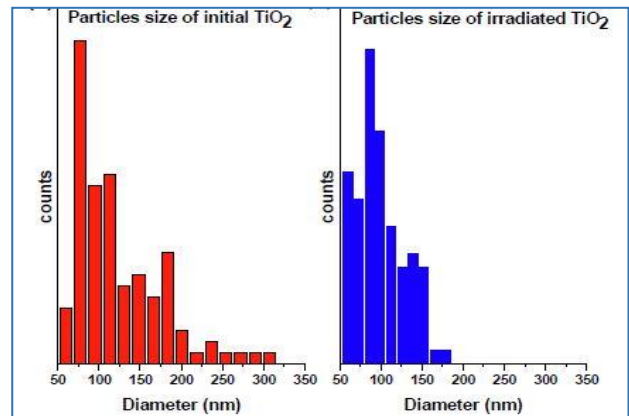


図 4. 図 3 に対応する TiO<sub>2</sub> 粒子の粒径分布： YAG ミリ秒パルスレーザー照射前(左)と照射後(右)の粒度分布のヒストグラム。市販の粉末材料は、和光ケミカルズの TiO<sub>2</sub> を使用した。

## 2.2. 金ナノ粒子で装飾された TiO<sub>2</sub> ナノ材料 (Au@TiO<sub>2</sub>) の調製

その後、YAG レーザーを一定時間照射した後、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を Au ナノ粒子で装飾した（図 3）。それは、Au を含む塩の溶液を加えることで実現した。図 5 に見られるように、異なる濃度の Au 含有塩 (NaAuCl<sub>4</sub>) を加えることによって、表面の Au ナノ粒子の密度を制御した[1]。Au@TiO<sub>2</sub> ナノ構造は、装飾の程度によって異なる特性を示すことが知られているため、Au ナノ粒子による表面装飾の制御は重要である。本研究では、レーザー照射と異なる量の NaAuCl<sub>4</sub> の添加により、表面装飾の程度が異なる Au@TiO<sub>2</sub> ナノ構造を作製できることを示した[1]。

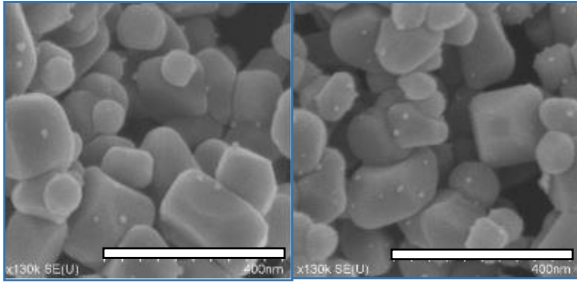


図 5. YAG ミリ秒パルスレーザー照射後の、1% (左) と 5% (右) の Au で装飾された市販 TiO<sub>2</sub> 粉末の SEM 画像。初期材料として、和光ケミカルズの TiO<sub>2</sub> を使用した。目盛りは 400nm を示す。

比較のために、図 6 に、より小さな TiO<sub>2</sub> 粒子 (P25) も同様の実験手順で Au ナノ粒子で装飾できたことを示す。このように、開発した手法は普遍的であり、様々な TiO<sub>2</sub> 粉末に適用できるため、全く異なる金装飾 TiO<sub>2</sub> ナノ材料が得られることが示された。明らかに、サイズ、形態、相組成、および金装飾の程度が異なる TiO<sub>2</sub> ナノ材料は、異なる特性を示す。

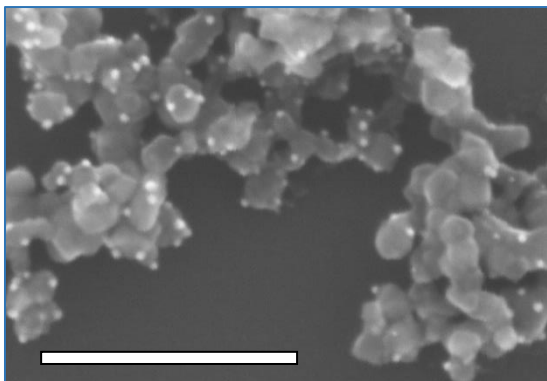


図 6. YAG ミリ秒パルスレーザー照射後、5%の Au で装飾された市販の TiO<sub>2</sub> 粉末の SEM 画像。初期材料としてデグサ社製 P25 を使用した。スケールは 200 nm を示す。

### 2.3. Au と Pd のナノ粒子で装飾された TiO<sub>2</sub> (Au, Pd@TiO<sub>2</sub>) の場合

TiO<sub>2</sub> 粒子を 2 種類の貴金属で装飾することは、技術的に難しいため、あまり知られていない。しかし、2 種類の金属ナノ粒子で装飾された TiO<sub>2</sub> は、より広い範囲で支持体 TiO<sub>2</sub> 粒子の特性を制御・改善することができる可能性がある。ここでは、概念実証として、液体中でのレーザー加工により、2 種類の貴金属で装飾された TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を得ることができることを実証した。

ここでは、Au と Pd の塩を選択し、Au, Pd@TiO<sub>2</sub> 装飾粒子を作製することで実証します。図 7 は、2 種類の塩 (NaAuCl<sub>4</sub> と K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, 1% と 1%) を用いて製造した小さな Pd ナノ粒子と大きな Au ナノ粒子で覆われた TiO<sub>2</sub> 支持粒子の TEM 画像である。生成した Pd, Au@TiO<sub>2</sub> 粒子は、非常に小さな Pd ナ

ノ粒子が TiO<sub>2</sub> 粒子上に均一に分布し、より大きな Au ナノ粒子は表面密度が低くなっている。また、Au と Pt による TiO<sub>2</sub> 同時装飾の予備的な結果も得られている (ここでは示していない)。今後、このようなナノ粒子の特性 (光触媒やガスセンサーなど) を調べるとともに、粒子径や分布をどのように制御するかを検討する計画である。

このように、液相でのレーザー加工は、いくつかの貴金属のナノ粒子で装飾された TiO<sub>2</sub> を調製する有望な方法であることが示された。

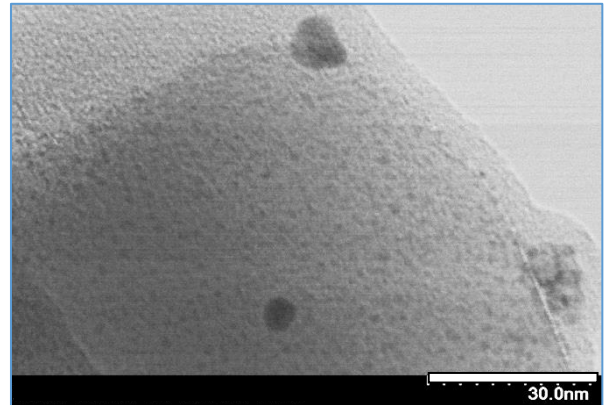


図 7. レーザー照射により製造した TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を Pd ナノ粒子 (小さい方) と Au ナノ粒子 (大きい方) で装飾した場合の SEM 画像。

### 2.4. ハイブリッド TiO<sub>2</sub>-ZnO の作製

半導体ナノ材料のハイブリッドは、改良された特性を示すことが知られている。そこで、最もポピュラーな半導体材料である TiO<sub>2</sub> と ZnO のハイブリッドナノ材料の作製を試みた。これは、Ti と Zn の金属板を水中でアブレーションすることで実現した [3, 13]。

図 8 は、Miyachi/Amada のミリ秒パルス YAG レーザーを用いて、異なる条件で作製した 2 つの TiO<sub>2</sub>-ZnO ハイブリッドナノ材料である。SEM 画像では、ZnO ロッドと TiO<sub>2</sub> 球状ナノ粒子が密着しており、このような接合部での電荷分離に重要であると考えられる [3, 13]。

以下では、このようなナノ材料の室温でのガスセンシングを実証する [13]。

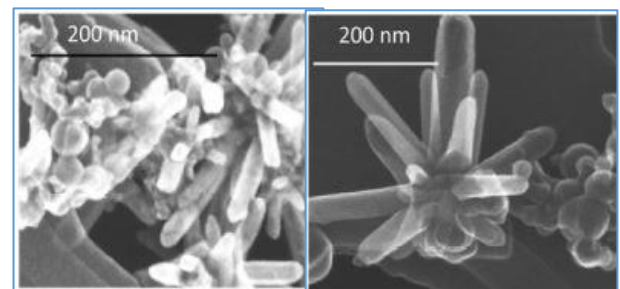


図 8. ミリ秒パルスレーザーを用いて異なる条件で作製した TiO<sub>2</sub>-ZnO ハイブリッドナノ材料の SEM 画像。



### 3. 作製した TiO<sub>2</sub> 系ナノ材料の特性と応用例

製造したナノ材料は、光触媒、ガスセンシング、さらにはフォトニックアプリケーションなど、さまざまな用途で特性評価とテストを行った。以下では、得られた結果を簡単にレビューする。

#### 3.1. 光触媒

本研究では、レーザーで製造した装飾のない TiO<sub>2</sub> ナノ材料と Au@TiO<sub>2</sub> ナノ材料の両方を光触媒としてテストした。図9は、水中でのミリ秒レーザーアブレーションによって製造した材料（図2参照）が、Xe ランプ照射下でメチレンブルーを破壊する様子を示している。はっきりとわかるように、2時間後には、メチレンブルーはこのナノ材料によって効率的に分解された。

液相でナノ材料を用いて光触媒を行うことは、その活性を調べる上で非常に一般的な方法だが、気相で有機物を分解することは一般的ではない。

図10は、水中でのレーザー照射により製造した Au@TiO<sub>2</sub> ナノ材料（図5と同様）が、紫外線照射により空気中のイソプロパノールを分解する様子を示している。金で装飾された TiO<sub>2</sub> ナノ材料は、参照触媒として使用された同じ供給されたままの前駆体 TiO<sub>2</sub> 粉末よりもはるかに効率的にイソプロパノールを分解することがわかる。

この研究は現在も進行中であり、より詳細な分析を行い、すべての結果を確定した上で、後日、結果を発表する予定である。

#### 3.2. 室温でのガスセンシング

半導体金属酸化物は、多くの化学抵抗性ガスセンサーの基礎となることがよく知られている[13]。しかし、これまでのところ、ほとんどの化学抵抗式センサーは高温（通常 100~300℃）で動作している。本研究では、これまで実現が難しいとされてきた室温でガスを検知できる TiO<sub>2</sub> ベースのナノ材料の作製を目指した。以下に、液中でレーザー加工して作製した2種類のナノ材料が、室温でガスセンシングを実証したことを紹介する[1, 13]。

まず、レーザー照射した和光ケミカルズの TiO<sub>2</sub> ナノ材料（非装飾と Au 装飾の両方、図3および図5参照）をテストした。このようなレーザー処理されたナノ材料を用いたガスセンサーは、室温で異なるガスを感知することができることがわかった。図11は、金による装飾度の関数として、室温でのガス選択性を示している。サンプルAは、レーザーを照射しただけの非装飾の TiO<sub>2</sub> ナノ材料である。また、サンプルBとCは、異なる量の Au ナノ材料で装飾された同様のナノ材料である[1]。

図11から、照射した非装飾材料はアンモニアに、異なる量の金で装飾した試料はアセトアルデヒドやベンゼンに感度があることが分かる。これらの結果は、異なる濃度の貴金属で半導体材料を表面装飾することにより、異なるガスに選択性を持つ新しいガスセンサーを開発する道を切り拓く可能性を秘めている[1]。

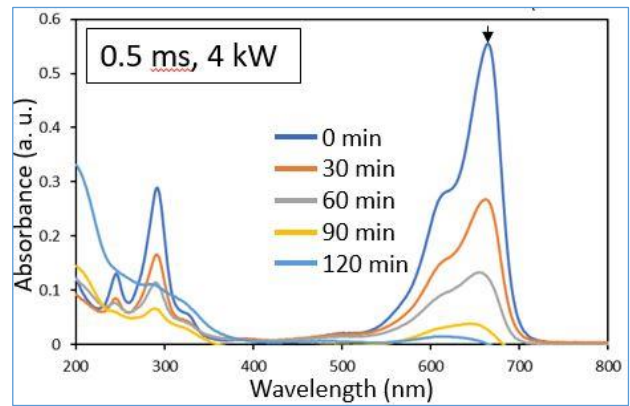


図9. 水中でミリ秒レーザーにより作製した TiO<sub>2</sub> 材料により破壊されたメチレンブルーの吸光度スペクトル。約2時間でほぼ全てのメチレンブルーが分解されたことがわかる。

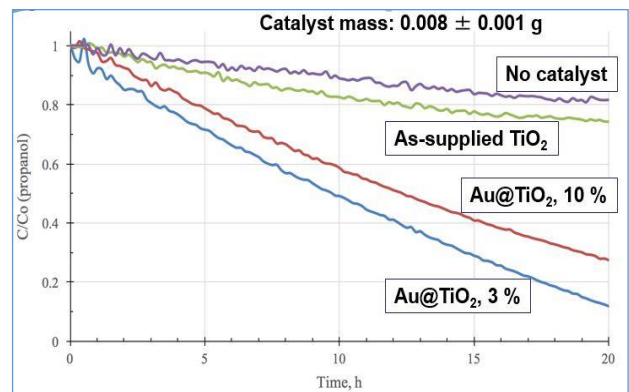


図10. 水中でミリ秒レーザーを用いて作製した異なるレーザー処理 TiO<sub>2</sub> 材料による気相中のイソプロパノールの分解。3%の Au を含む Au@TiO<sub>2</sub> が最も高い効率を示すことがわかる。

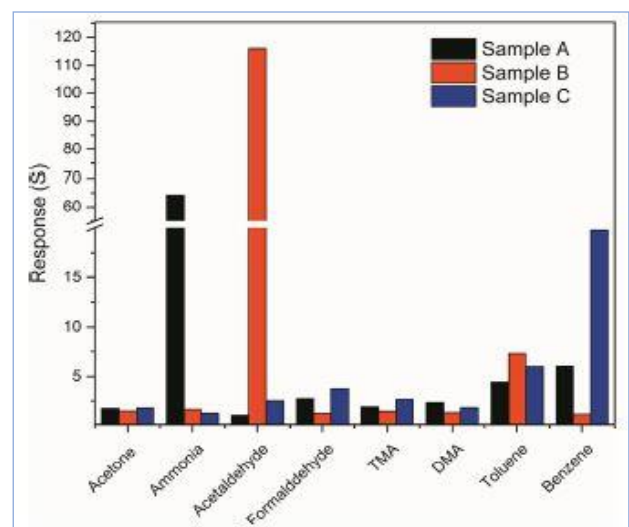


図11. レーザー照射した3種類の TiO<sub>2</sub> 材料の異なるガスに対する選択性。(A) 非装飾 TiO<sub>2</sub>、(B) Au を1%添加した Au@TiO<sub>2</sub>、(C) Au を5%添加した Au@TiO<sub>2</sub>。

また、図 8 に示した  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  ハイブリッドを室温ガスセンサーとしてテストした [13]。興味深いことに、異なる条件で調製した材料では、異なるガスに対する選択性が見られた。図 12 に見られるように、ターゲットプレート (Zn と Ti) のアブレーションの順序によって、製造された材料はイソプロパノールまたはエタノールへの選択性を示した [13]。

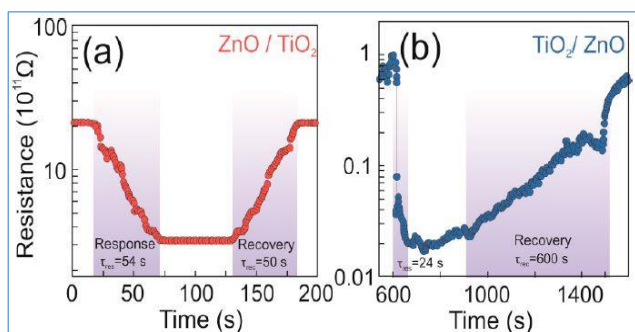


図 12. ミリ秒パルス YAG レーザーで作製した 2 種類の  $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$  ハイブリッドの 100ppm (a) イソプロパノールと (b) エタノールに対する動的応答曲線。いずれのサンプルも室温で使用した。その SEM 画像は図 8 に示す。

### 3.3. フォトニック・アプリケーションへの応用

図 1 3 は、 $\text{HAuCl}_4$  水溶液の存在下で市販の  $\text{Au@TiO}_2$  ナノ粒子を照射したナノ秒パルスレーザーによって調製された  $\text{Au@TiO}_2$  ハイブリッド微粒子を示す [4]。ハイブリッドナノ構造は非晶質であり、内部および表面に金クラスターが閉じ込められていた。この組み合わせにより、プラズモニック特性と非常に高い光吸収特性 (可視および近赤外範囲で約 96 %) が実現した [4]。

Au ナノ粒子からのプラズモニック効果と  $\text{TiO}_2$  のバンドギャップの減少の結果、調製されたハイブリッドは、微量濃度の分析物を識別するためのパッシブ SERS バイオセンサーとして適用された [4]。さらに、この材料は光吸収体として使用でき、基準として使用した純水よりも 2.5 倍速く水を蒸発させることができる [4]。

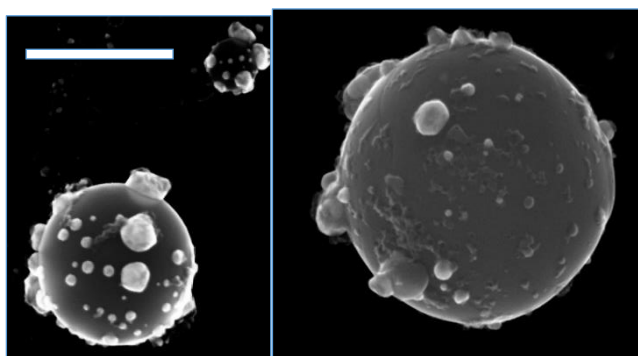


図 13. 水中での  $\text{TiO}_2$  の照射 ( $\text{HAuCl}_4$  の添加) によって調製された  $\text{Au@TiO}_2$  ハイブリッド微粒子。使用したレーザーはナノ秒パルスレーザー (532 nm) でした。スケールバーは 500 nm を示す。

## 4. まとめ

本研究課題では、ナノ秒およびミリ秒のパルス YAG レーザーを用いて、様々な用途に使用可能な新規  $\text{TiO}_2$  系ナノ材料の作製を行った。この目的のために、金属 Ti 板をアブレーションしたり、市販の  $\text{TiO}_2$  粉末を液相で照射した。

また、さまざまな用途に向けた新規なナノ構造を作り出すことを目的として、単相またはハイブリッド (ZnO との組み合わせ、または貴金属ナノ粒子で装飾したもの) のナノ材料を準備した。更に液体媒体中の金属板のアブレーションから、液体中に分散したナノ粒子の照射まで、さまざまなレーザーベースの加工アプローチが適用された。

本研究により初めて、1 種類または 2 種類 (Au、または Au と Pd) の貴金属ナノ粒子で装飾された  $\text{TiO}_2$  ナノマテリアルを作製することに成功した。このような材料は、室温で動作するガスセンサーや光触媒として有望であることが実証された。

特に、異なる量の金で装飾された  $\text{Au@TiO}_2$  ナノ粒子は、異なるガスに感応することを明らかにした。また、2 種類の金属をアブレーションして作製した  $\text{ZnO-TiO}_2$  ナノ材料も、レーザー加工の手順によって異なるガスに対して選択性を示した。

本成果は、液相でのレーザー加工 (固体材料のアブレーションまたは照射に基づく) が、さまざまな用途に向けたさまざまな  $\text{TiO}_2$  ベースのナノ材料を製造する強力かつ効率的なアプローチであることを示唆している。用途として、触媒、ガスセンシング、バイオセンシング、プラズモニクス関連などが含まれる。更に液相でのレーザー加工により、幅広い特性を持つ多様な  $\text{TiO}_2$  ベースのナノ材料を調製できる可能性を示し、 $\text{TiO}_2$  およびその他の関連ナノ材料に関する新しい加工研究分野を切り拓くだろう。

## 謝 辞

ハイブリッドナノ材料とガスセンシングに関する共同研究を行った N. Mintcheva 准教授 (University of Geology and Mining, Sofia, Bulgaria) と J.B.B. Rayappan 教授 (SASTRA University, India) に感謝いたします。また、液相レーザーアブレーションとガスセンシングに関する共同研究を行った A.A. Kuchmizhak 博士と S.O. Gurbatov 博士 (極東連邦大学、ロシア)、触媒と液相レーザーアブレーションに関する共同研究を行った V.V. Svetlichnyi 博士、O.V. Vodyankina 博士、A.V. Shabalina 博士、S.G. Anikeev 博士 (トムスク州立大学、ロシア) にも感謝します。また、X.W. Du 教授 (中国・天津大学) のエネルギー関連材料に関する共同研究にも感謝します。

また、岩森悟教授、橋田昌樹教授、P. Shankar 博士、山口滋教授 (東海大学) には、研究の組織化、実験、本研究に関する議論にご協力いただいたことに感謝します。また、本助成金 (AF-2019225-B3) の援助により、水素関連産業 (製造、貯蔵、センシング) のために液中レーザーアブレ

ーション法で製造したナノ材料に関するレビュー論文[5]など一連の研究を加速させることができ、心より感謝します。また、水素発生用材料[10, 14]、生物医学応用材料[7, 11]、光触媒[8]、フォトニクス[6, 9]、ナノ粒子/マトリクス材料[12]など、他の材料に関する共同研究も一部サポートした。

### 成果論文

- [1] N. Mintcheva, P. Srinivasan, J.B.B. Rayappan, A.A. Kuchmizhak, S. Gurbatov, S.A. Kulinich, Room-temperature gas sensing of laser-modified anatase TiO<sub>2</sub> decorated with Au nanoparticles. // Applied Surface Science 507 (2020) 145169.
- [2] P. Shankar, M.Q.H. Ishak, J.K. Padarti, N. Mintcheva, S. Iwamori, S.O. Gurbatov, J.H. Lee, S.A. Kulinich, ZnO@graphene oxide core@shell nanoparticles prepared via one-pot approach based on laser ablation in water. // Applied Surface Science 531 (2020) 147365.
- [3] N. Mintcheva, S. Yamaguchi, S.A. Kulinich, Hybrid TiO<sub>2</sub>-ZnO nanomaterials prepared by laser ablation in liquid method. // Materials 13 (2020) 719.
- [4] S.O. Gurbatov, E. Modin, V. Puzikov, P. Tonkaev, D. Storozhenko, A. Sergeev, N. Mintcheva, S. Yamaguchi, N. Tarasenko, A. Chivilin, S. Makarov, S.A. Kulinich, A.A. Kuchmizhak, Black Au-decorated TiO<sub>2</sub> produced via laser ablation in liquid. // ACS Applied Materials & Interfaces 13 (2021) 6522-6531.
- [5] A.V. Shabalina, V.A. Svetlichnyi, S.A. Kulinich, Green laser ablation-based synthesis of functional nanomaterials for generation, storage and detection of hydrogen. // Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry 33 (2022) 100566.
- [6] S. Gurbatov, V. Puzikov, E. Modin, A. Shevlyagin, A. Gerasimenko, E. Mitsai, S.A. Kulinich, A. Kuchmizhak, Ag-decorated Si nanospheres produced by laser ablation in liquid: All-in-one temperature-feedback SERS-based platform for nanosensing. // Materials 15 (2022) 8091.
- [7] M.Q.H. Ishak, P. Shankar, M.E. Turabayev, T. Kondo, M. Honda, S.O. Gurbatov, Y. Okamura, S. Iwamori, S.A. Kulinich, Biodegradable polymer nanosheets incorporated with Zn-containing nanoparticles for biomedical applications. // Materials 15 (2022) 8101.
- [8] A.V. Shabalina, A.G. Golubovskaya, E.D. Fakhruddinova, S.A. Kulinich, O.V. Vodyankina, V.A. Svetlichnyi, Phase and structural thermal evolution of Bi-Si-O catalysts obtained via laser ablation. // Nanomaterials 12 (2022) 4101.
- [9] M. Valakh, A.P. Litvinchuk, Y. Havryliuk, V. Yukhymchuk, V. Dzhanan, D. Solonenko, S.A. Kulinich, L. Piskach, Y. Kogut, L. He, D.R.T. Zahn, Raman- and

infrared-active phonons in nonlinear semiconductor AgGaGeS<sub>4</sub>. // Crystals 13 (2023) 148.

- [10] L.J. Kong, X.Z. Hu, C.Q. Cheng, S.A. Kulinich, X.W. Du, Surface-dependent hydrogen evolution activity of copper foil. // Materials 16 (2023) 1777.
- [11] S.G. Anikeev, M.I. Kaftaranova, V.N. Hodorenko, S.D. Ivanov, N.V. Artyukhova, A.V. Shabalina, S.A. Kulinich, G.V. Slizovsky, A.V. Mokshin, V.E. Gunther, TiNi-based material with shape memory effect for surgical treatment of diseases of small intestine in newborn and young children. // Journal of Functional Biomaterials 14 (2023) 155.
- [12] I.A. Ditenberg, I.V. Smirnov, K.V. Grinyayev, A.N. Tyumentsev, V.M. Chernov, M.M. Potapenko, S.A. Kulinich, Increasing the thermal stability and high-temperature strength of vanadium alloys by strengthening with nanosized non-metallic particles. // Materials 16 (2023) 2430.
- [13] N. Mintcheva, D.K. Subbiah, M.E. Turabayev, S.O. Gurbatov, J.B.B. Rayappan, A.A. Kuchmizhak, S.A. Kulinich, Gas sensing of laser-produced hybrid TiO<sub>2</sub>-ZnO nanomaterials under room-temperature conditions. // Nanomaterials 13 (2023) 670.
- [14] L.J. Kong, Y.M. Xie, X.Y. Chen, C. Xi, F.F. Zhang, M. Wang, L. Shang, Y. Huang, X.W. Du, S.A. Kulinich, Ag-doped Cu nanosheet arrays for efficient hydrogen evolution reaction. // Chemical Communications 59 (2023) 6533-6535.

### 国内外学会・研究会における成果発表

- [a-1] S.A. Kulinich, "Semiconductor nanomaterials prepared by laser processing in liquid and their photocatalytic performance". Technical University of Denmark (DTU) - Tokai University Joint Symposium, Hiratsuka (Kanagawa), November 7, 2019.
- [a-2] 宮崎凌介, クリニッチセルゲイ, 岩森暁, 抗菌特性を有するポリ乳酸ナノシートの開発を目的とした液中レーザーアブレーション法により作製した銀ナノ粒子の特徴, 第26回若手研究者討論会, 関東学院大学 小田原キャンパス, 2019.12.06.
- [a-3] M. Shinoda, S. Iwamori, S.A. Kulinich, "Titanium dioxide nanomaterials prepared by laser processing in liquid phase and their photocatalytic activity toward methylene blue", Annual Meeting of the Materials Science Society of Japan, Tokyo, July 16-17, 2020.
- [a-4] T. Dikova, S.A. Kulinich, S. Iwamori, S. Yamaguchi, "Optimization of technological parameters for texturing of titanium surfaces with picosecond laser", Conference and School on Quantum Electronics: Laser Physics and Applications, Varna (Bulgaria), September 21-25, 2020.

- [a-5] S.A. Kulinich, “Homogeneous CuZn catalyst produced by laser ablation in liquid phase and its use for selective electroreduction of CO<sub>2</sub> to ethylene”, 6th International Scientific School-Conference for Young Scientists (Catalysis: from Science to Industry), Tomsk State University, Tomsk (Russia), October 6-10, 2020.
- [a-6] N. Mintcheva, S.A. Kulinich, “Decorating titania nanoparticles with gold through laser processing in water”, 6th International Conference on Advanced Nanoparticle Generation & Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL 2020), Hefei, China, June 16-18, 2021.
- [a-7] W. Wunderlich, S.A. Kulinich, “Material compounds on nanoscale: Photocatalysts based on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and CQDs”. Nanotechnology Innovation Baltic Sea Conference (NIBS 2021), Kiel, Germany, August 4, 2021.
- [a-8] A.Y. Zhizhchenko, M. Masharin, A. Pushkarev, A.A. Kuchmizhak, S.V. Makarov, S.A. Kulinich, Anion exchange reaction in halide perovskite single crystals structured by laser pulses, 6th International Conference on Metamaterials and Nanophotonics (METANANO 2021), Tbilisi (Georgia), September 13-17, 2021.
- [a-9] S.A. Kulinich, “Laser-prepared nanomaterials for gas sensing”, Sixth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (ASCO – NANOMAT 2022), Vladivostok (Russia), April 25-29, 2022.
- [a-10] S.A. Kulinich, “Nanomaterials prepared by laser ablation for gas sensing”, 6th Tokai-KMITL Joint Seminar “Hand in Hand to the Future”, Hiratsuka, June 21, 2022.
- [a-11] S.A. Kulinich, “Decorated TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by means of laser processing in liquid phase and their use as photocatalysts”, 21st Asia-Pacific Conference on Fundamental Problems of Opto- and Microelectronics (APCOM-2022), Far Eastern Federal University, Vladivostok (Russia), October 3-5, 2022.
- [a-12] S.A. Kulinich, “Room-temperature chemoresistive gas sensors based on laser-generated nanomaterials”, RIST Symposium, Hiratsuka, Kanagawa, February 28, 2023.