

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 18 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14212

研究課題名(和文) 流通式in-situ XAFS法の開発と酸化物ナノ粒子水熱合成過程のその場観察

研究課題名(英文) Development of in-situ XAFS technique for the flow-type reactor and its application to hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles

研究代表者

高見 誠一 (Takami, Seiichi)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：40311550

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：流通式装置を用いて高温高圧水中から金属酸化物を合成する過程において、金属イオンの反応過程及び反応速度を評価するために、まず高温高圧セルに金属塩水溶液を封じ込めて加熱しつつ、X線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを測定した。その結果、高温でXAFSスペクトルを測定できることを確認した。ここで、高温高圧セルの窓材への酸化物の析出が生じるという課題が存在することを見出し、その解決方法を提案した。

研究成果の概要(英文)：In order to study reaction process and reaction rate of metal ion in water during hydrothermal synthesis using a flow-type reactor, X-ray absorption fine edge structure (XAFS) was measured with the high temperature XAFS cell developed in this study. The results showed that the XAFS cell can be used to measure XAFS spectra of liquid reactants at high temperature and high pressure. However, a part of the produced metal oxides deposited on the windows of the XAFS cell. Therefore, different type of XAFS cell without stagnant flow was proposed to realize in-situ XAFS measurement using flow-type configuration.

研究分野：化学工学、反応化学、ナノ粒子

キーワード：水熱合成 反応速度 ナノ粒子 金属酸化物

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、高温高压下で進行する水熱反応を利用して、有機分子修飾金属酸化物ナノ粒子を合成してきた。さらに、生成物のサイズや有機分子修飾量の制御を目的として、ナノ粒子の合成過程の解明に取り組んできた。例えば、カルボン酸で修飾した酸化セリウム (CeO₂) ナノ粒子について、図1に示す2つの合成過程が存在しうると考え、反応過程における化学種を評価した。X線吸収微細構造 (XAFS) などによる反応過程生成物の解析の結果、セリウムイオンがカルボン酸と結合した中間体の存在がわかり、図1右の過程で有機修飾ナノ粒子が生成することが明らかとなった。この反応過程の同定に続いて反応速度の評価に取り組んでいるが、これまで用いてきた回分式反応器では伝熱により原料が加熱されるため、その時定数 (現有反応器では4分程度) より速い反応の速度評価は困難であった。

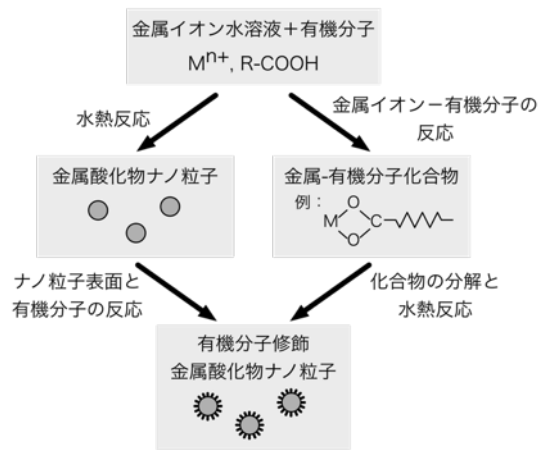


図1 想定した修飾ナノ粒子の合成過程

化学反応過程の分析は反応工学の基礎であり、反応物・生成物の濃度評価は表1に大別される。用いる手法は、解明したい過程の速

表1 水熱合成の反応速度評価法

装置	回分式 (~分)	流通式 (~秒)
測定法		
ex-situ (多くの評価 手法を利用可)		
in-situ (反応時間の 制御に優れる)		

これまでは技術的に困難であり、
本提案で開発を目指す手法

度・観測手段の有無により決まるが、高温場における水熱合成過程を対象にすると、数秒程度のオーダーの速度過程も存在するため、熱伝導でなく混合により短時間で昇温を行える流通系において、反応時間について制御性の

良い in-situ 測定を行うことが理想的である。にもかかわらず、これまで測定が行われなかったのは、水中の金属イオンに対する解析が困難であること、高温高压場における in-situ 観察を実現するため高い装置技術が必要なためであった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、流通式装置を用いて原料水溶液を加熱水と混合することで急速昇温 (0.1秒以下) を実現し、反応管の途中に XAFS 測定セルを導入することで、反応・粒子合成過程における金属種の化学状態を「その場解析」できる流通式 in-situ XAFS 法 (図2) を開発すると共に、これを用いた酸化物ナノ粒子水熱合成過程の速度評価を行うことを目的とする。既に研究代表者は、封入した試料を加熱・測定する回分式高温高压セルを独自に設計・製作して、回分式 in-situ 測定を行ってきた。これを改造して流通式装置に組み込むことで流通式 in-situ 測定を実現すると共に、速度評価を行う。

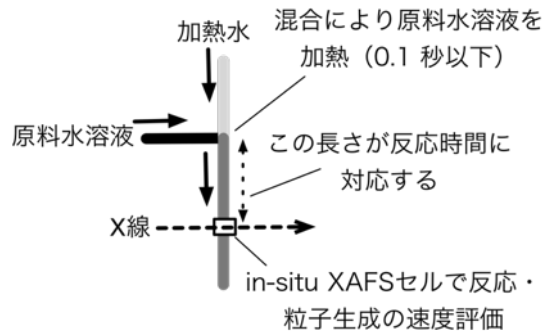


図2 流通式 in-situ XAFS 測定 の概念図

ここで研究代表者は、近年利用する機会が広がりつつある X線吸収微細構造 (XAFS) にいち早く着目し、この手法が溶液中での水熱合成過程の解明に最適であると考えてきた。XAFS は、図3に示すように金属イオンの価数・

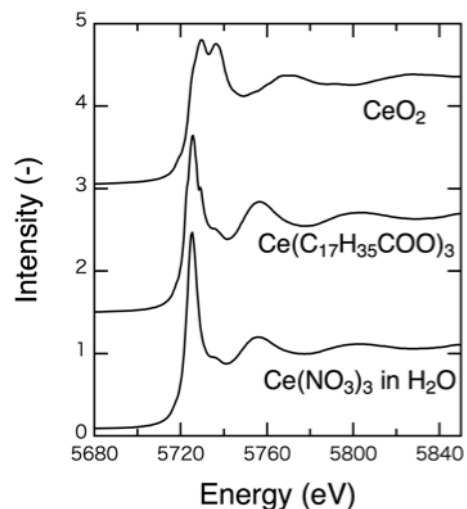


図3 各化合物中 Ce の XAFS スペクトル

周囲の元素種による X 線吸収係数の違いによって化学状態を解明するものであり、溶液中のイオンでも測定が可能で、既知のスペクトルと比較することで定性分析・定量分析が可能である。そこで本研究では、高温高压下で使用可能な in-situ 反応セルを用い、高温高压下での水熱合成反応の可視化を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

まず、高温高压下で使用可能な in-situ 反応セルに金属塩水溶液を封入し、ヒータを用いて徐々に加熱することで水熱反応を進行させながら X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルを測定した (図 4)。

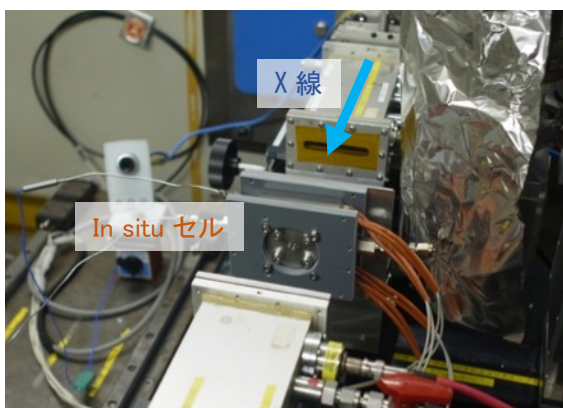


図 4 in-situ 測定に用いたセルの配置

このセルを用いて、観察に用いる反応系の選定及び XAFS セルの動作確認を行った。硝酸セリウムの 0.10 M 水溶液を調製し、これを in-situ 反応セルを用いて 250°C まで加熱した。この時の Ce K 端スペクトルを高エネルギー加速器研究機構 フォトンファクトリーのビームラインにおいて測定した。同様に、硝酸鉄水溶液についても測定を行なった。

4. 研究成果

結果を図 5 に示す。In-situ セルに封入した硝酸セリウム水溶液の XANES 領域のスペクトルを観察することができ (b)、その形状は別途測定を行なった硝酸セリウム (a) と同様であった。これより、in-situ セルを用いて溶液の XAFS スペクトルを測定できることを確認した。続いて、ヒータを用いて溶液の温度を 250°C まで連続的に上げつつ、XAFS スペクトルを測定した。その結果、スペクトルは (c) から (f) まで変化した。最終的に得られたスペクトル (f) は、粉末試料として測定した CeO_2 のスペクトル (g) にピーク位置が近づいており、in-situ セル内部における $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ から CeO_2 への水熱合成過程を観察することに成功した。一方、反応が進行するとともに、シグナル強度が減少し、重畳されるノイズの割合が大きくなっている。これは、反応の進行に伴い生成した酸化セリウムナノ粒子が沈降したためか、

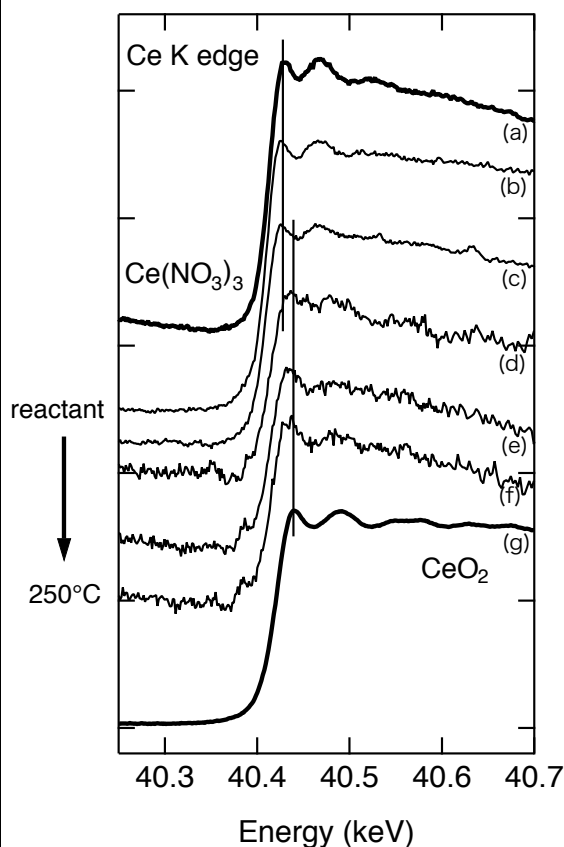


図 5 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の反応過程の XAFS スペクトル

温度上昇に伴う熱膨張のため X 線の光軸に対する in-situ セルの位置がずれ、透過光が減少したためと考える。

本研究では、続いて $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液についても 180°C までの昇温過程における XAFS スペクトルを測定した。結果を図 6 に示す。このように、Fe 系についても反応過程を評価できることが明らかとなった。

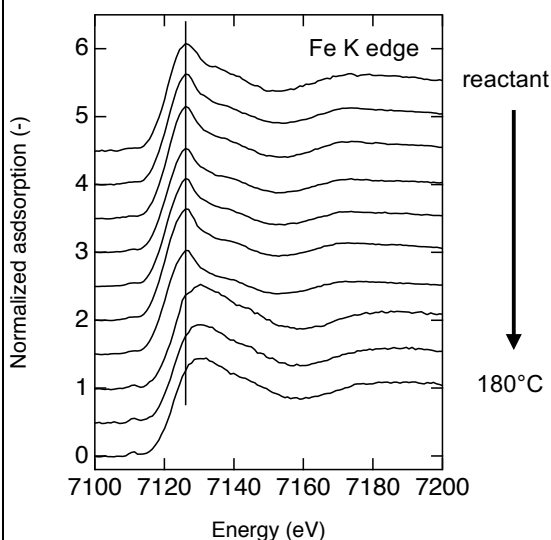


図 6 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ の反応過程の XAFS スペクトル

このように、in-situ セルを用いることで高温液体試料のスペクトルを測定できること、

金属イオンから酸化物への水熱合成の過程を XAFS スペクトルにより評価できることが明らかになり、これを当初の目的である流通式装置を用いた反応過程の解析に適用するための予備的な検討を行ったところ、金属園水溶液を高温で加熱した状態で数時間程度保持した後、溶液を純水に変えても、金属酸化物に由来するスペクトルが観察されることが明らかとなった。これは、in-situ セルで窓材として用いているダイヤモンドに金属酸化物が析出したためと考える。従って、流通式装置を用いた実験においても、窓付近に滞留している溶液から酸化物の析出が少しずつ生じ、これと溶液中の金属種からスペクトルが重畳されたものが観察されることが考えられる。窓材に析出しない反応系の探索も行ったが、研究期間内には見いだすことができなかった。そこで、窓の形状を変え、溶液がしないように装置形状を変更することで、in-situ XAFS 測定が可能になると考える。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① M. Nakayama, R. Sasaki, C. Ogino, T. Tanaka, K. Morita, M. Umetsu, S. Ohara, Z. Tan, Y. Nishimura, H. Akasaka, K. Sato, C. Numako, S. Takami, A. Kondo, “Titanium peroxide nanoparticles enhanced cytotoxic effects of X-ray irradiation against pancreatic cancer model through reactive oxygen species generation in vitro and in vivo”, *Radiat. Oncol.*, 11, 91-1–91-11, 2016. (査読有)
DOI: 10.1186/s13014-016-0666-y
- ② K. Sugioka, K. Ozawa, M. Kubo, T. Tsukada, S. Takami, T. Adschiri, K. Sugimoto, N. Takenaka, Y. Saito, “Relationship between size distribution of synthesized nanoparticles and flow and thermal fields in a flow-type reactor for supercritical hydrothermal synthesis”, *J. Supercrit. Fluids*, 109, 43–50, 2016. (査読有)
DOI: 10.1016/j.supflu.2015.11.008

[学会発表] (計 4 件)

- ① 高見誠一, 「超臨界技術を使ったナノ粒子、ナノ構造の作製」, 日本セラミックス協会資源・環境関連材料部会 講演会, 2016 年 10 月 21 日, 東京都立産業技術センター (東京都江東区)
- ② 高見誠一, 阿尻 雅文, 「表面修飾金属酸化物ナノ粒子の合成手法とその利用」, 『ナノマテリアルの新展開』 in ナノマテリアルコロキウム, 2016 年 1 月 12 日, 秋田大学 (秋田県秋田市)
- ③ S. Takami, “Synthesis of surface-modified metal oxide nanocrystals and their application”, 2nd Japan-France Symposium

on Green-Materials and Advanced Characterization (GMAC2015), 2015 年 8 月 31 日, 筑波大学 (茨城県つくば市)

- ④ 高見誠一, 「中性子線を用いた流通式超臨界水熱合成装置における超臨界水-室温水の混合状態の可視化」, 化学工学会超臨界部会第 14 回サマースクール, 2015 年 8 月 10 日, クロスウェーブ船橋 (千葉県船橋市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高見 誠一 (TAKAMI, SEIICHI)
東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号: 40311550

(2) 研究分担者

沼子 千弥 (NUMAKO, CHIYA)
千葉大学・理学研究科・准教授
研究者番号: 80284280

佐藤 和好 (SATO, KAZUYOSHI)
群馬大学・工学研究科・助教
研究者番号: 40311550