

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：22604

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18989

研究課題名（和文）無機材料の水熱合成過程をリアルタイム観測する光ファイバーセンシング技術の開発

研究課題名（英文）Fiber optic sensing for hydrothermal synthesis of inorganic material

研究代表者

岡崎 琢也（Okazaki, Takuya）

東京都立大学・都市環境科学研究科・特任准教授

研究者番号：60772556

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：水熱反応を利用した無機材料の合成は高温高压下の密閉容器内で行われるため、反応過程に関する情報の取得には困難が伴う。本研究では、光透過窓を有するオートクレーブを用い、分光学的手法による水熱反応過程のリアルタイム評価技術を開発した。目的物質として可視光応答光触媒であるSrTiO<sub>3</sub>:Rhを選択し、反応進行に伴う光吸収挙動の変化を観測した。分光学的手法として、光ファイバープローブによる反射光測定と画像解析を用いた。それぞれの方法にて連続的かつ反応の変化を計測できた。測定によって得られた応答の変化からの反応速度論解析を可能とした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水熱反応による材料合成は、容易な粒子制御や低エネルギー消費などの利点から研究・産業目的で広く実用されている。目的の水熱合成において、反応過程に関する知見を得ることは反応メカニズムの理解や目的の材料特性を得る上で重要である。一方、水熱反応は高温高压の密閉容器で進行するため、内部の情報を得ることは難しい。本研究では光ファイバー型のプローブや写真撮影に基づく画像処理によって反応過程の連続的な観測に成功した。これらは高額または大規模な装置を用いず、容易かつ迅速に利用できる。

研究成果の概要（英文）：Synthesis of inorganic materials using hydrothermal reactions is conducted in a closed vessel under high temperature and high pressure, making it difficult to obtain information on the reaction process. In this study, we developed a real-time evaluation technique of the hydrothermal reaction process by spectroscopic method using an autoclave with a light-transmitting window. SrTiO<sub>3</sub>:Rh, a visible light responsive photocatalyst, was selected as the target material, and the change in light absorption behavior during the reaction was observed. Two spectroscopic techniques were used: reflected light measurement using an optical fiber probe and image analysis. Each method allowed us to measure the changes in the proposed response continuously. Reaction kinetics analysis was achieved from the changes in response obtained from the measurements.

研究分野：無機分析化学

キーワード：水熱反応 in situ 反射光 光ファイバー 画像解析

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

無機半導体は、その特徴的な化学・物理特性より、エレクトロニクスやエネルギー変換、化学的反応性、光学などの領域で、広く検討と実用化が進んでいる。また、その性能は粒子サイズや形状、結晶構造等に強く依存することから、これらを制御するための合成法の検討は極めて重要である。

水熱反応は、主にイオンの溶解-析出機構により進行する。わずかな反応物質の溶解でも反応が進行するため、低温での合成を可能とする。例えば BaTiO<sub>3</sub> の合成には、固相法では 1000°C 程度の焼成を必要とするが、水熱反応の利用により 200°C 以下でも合成可能である。水熱反応による材料合成は、容易な粒子制御や低エネルギー消費などの利点から研究・産業目的で広く実用されている。目的の水熱合成において、反応過程に関する知見を得ることは反応メカニズムの理解や目的の材料特性を得る上で重要である。

水熱反応は高温高压の密閉容器で進行するため、内部の情報を得ることは難しい。相変化の評価では、反応を停止するために急冷を行って試料を回収した後に分析するのが一般である。一方で、連続的な変化を評価するには測定点ごとに試料数が必要であり、速度論的議論のためにはより高い再現性が求められる。そこで、水熱合成中の試料の変化をリアルタイムに評価すべく、in situ での X 線回折法 (XRD) (菊間淳 他, 分析化学, 61, 37-47 (2012) など) や中性子回折法 (R. I. Walton, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12547-12555 (2001)) による計測が提案されてきた。一方で、これらの装置を水熱反応系と組み合わせて利用することは容易ではなく、また XRD は回折角走査のために時間分解能が低い課題がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、光透過窓を有するオートクレーブを用い、分光学的手法による水熱反応過程のリアルタイム評価を行った。光ファイバーをベースにした分光学的なセンシング技術は目的物質の屈折率や吸光特性を連続的に評価でき、小規模で比較的安価に構築できる。また、カメラによって撮影された画像を解析し測定値を得る「画像解析(あるいは画像処理)」法は、極めて簡便かつ容易で疑似的な分光学的評価が可能である。

本研究では、目的物質として可視光応答光触媒である SrTiO<sub>3</sub>:Rh を選択し、反応進行に伴う光吸収挙動の変化をプローブによる反射光測定とカメラ撮影による画像処理によって評価した。

### 3. 研究の方法

反応物は TiO<sub>2</sub> (anatase) と Sr(OH)<sub>2</sub>, Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> であり、モル比 Ti : Sr : Rh = 0.95 : 1 : 0.05 となるようオートクレーブに封入した。オートクレーブはサファイア窓付きのフランジから構築され、材質は SUS304 で反応面にニッケルめっきを施した。反射吸光測定装置は、D<sub>2</sub> ハロゲン光源と紫外-可視光領域に対応した分光検出器から構成され、光ファイバーによる反射吸光プローブがそれぞれに接続されている。反射吸光の連続測定はプローブの先端をオートクレーブの底面であるサファイア窓に取り付けて行った。水熱反応は反応温度を 180°C、保持時間を 12h とし、各昇温速度 1.0, 0.75, 0.50°C min<sup>-1</sup> で実施した。カメラ撮影では、乾燥機内に水平に配置したサファイア窓の底面に対し 90°反射鏡を通じて市販のビデオカメラによる定点撮影を毎分 1 枚の設定で行った。光源には市販のハロゲン光源を用い、暗室環境下で反射鏡に順光を当て撮影した。

### 4. 研究成果

#### ・光ファイバー表面プラズモンセンサーによる水熱反応観測の試み

当初計画として、光ファイバー先端に金を被覆した表面プラズモン型センサーによる固体屈折率からの計測を試みた。センサー用の密閉容器を作製し、水熱環境下での純水の屈折率変化を明瞭に計測することに成功した。一方で、水熱反応による複合酸化物の生成は多くの場合、高アルカリ環境下で進行する。5 M NaOH を溶液モデルとして使用し、密閉容器にて 150°C まで加熱したところ母材である光ファイバー(主に SiO<sub>2</sub>)は溶解した。金の被覆方法についていくつかの方法を試みたが改善しなかった。

#### ・反射光による SrTiO<sub>3</sub>:Rh の水熱反応過程の観測

サファイア窓を有するオートクレーブを作製し、プローブ型の光ファイバーセンサーによる反射光を通じた反応過程の計測を着想した。昇温速度 1.0°C・min<sup>-1</sup> での SrTiO<sub>3</sub>:Rh 合成過程における反射吸光スペクトルの連続測定結果を Fig.1 に示す。図より SrTiO<sub>3</sub>:Rh の生成に伴って、吸収端が原料 TiO<sub>2</sub> に由来する 380 nm から 550 nm 程度まで次第に拡大していく様子が測定できた。これは生成物の UV-vis 拡散反射法による測定結果と概ね一致していた。よって反射吸光度測定により、生成物の分光学的な吸収特性の変化をリアルタイムで連続的に取得できることがわかった。また、400 nm における吸光度は約 100 min から増加した後、200 min 程度で値がほぼ一定と

なっており、反応の割合の変化が推定できた。また、容器内部温度が 180°C に到達する前に吸光度の上昇が開始し、180°C 到達時には吸光度が一定に達していたことがわかった。

#### ・画像処理による SrTiO<sub>3</sub>:Rh の水熱反応過程の観測

昇温速度 1.0°Cmin<sup>-1</sup> の試料について、水熱反応前後での画像比較により、Fig. 2 のようにわずかながら反応物の色変化を確認することができた。画像解析の結果、反応の前後で試料の色調が白色から黄色に変化していた。これらの画像について、RGB 値を取得し Blue/Green としたところ Fig. 3 のように反応時間に対応した連続的な変化が得られた。

上記二つの分析手法で得られた測定値を用いて、速度論解析を行い、活性化エネルギーを算出した。反応温度はフランジに熱電対を封入して各昇温速度にて測定した。

小澤-Flynn-Wall 法を適用して Arrhenius プロットを行った。プロットの線形から、反射吸光度測定と画像解析の活性化エネルギー  $E_a$  をそれぞれ  $52 \pm 5.8$ ,  $49 \pm 15$  kJmol<sup>-1</sup> ( $n = 3$ ) と同等の値が得られた。一方、Fig. 4 のノイズ量から予想されるように、画像解析でのばらつきは反射吸光のものより大きいことがわかった。

#### まとめ

本研究では、SrTiO<sub>3</sub>:Rh の合成における水熱反応過程のリアルタイム評価および解析に関する検討を行った。反射吸光度測定と画像解析のそれぞれの分光学的手法によって、水熱反応過程のリアルタイム観測を達成し、速度論解析が可能であることを示した。

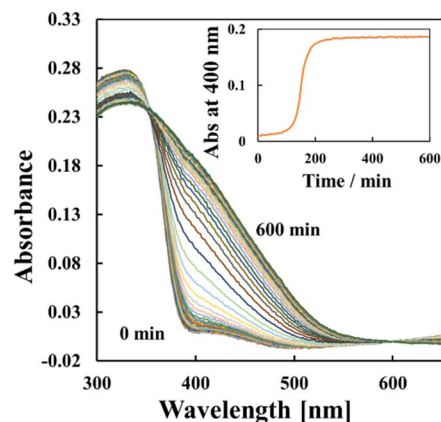


Fig. 1. Reflectance spectra in hydrothermal process of SrTiO<sub>3</sub>:Rh.

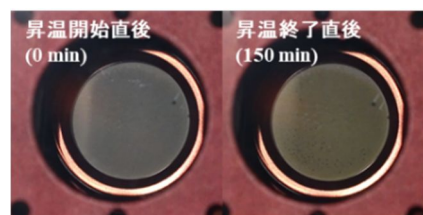


Fig. 2. Photographs before and after hydrothermal process of SrTiO<sub>3</sub>:Rh.

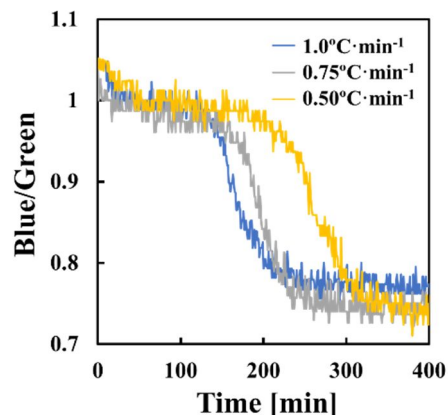


Fig. 3. Change in Blue/Green value of the photographs in hydrothermal process of SrTiO<sub>3</sub>:Rh.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 蛭川哲志, 森橋勇太, 岡崎琢也, 渡邊友亮
2. 発表標題 水熱反応過程の光学的なリアルタイム観測に関する研究
3. 学会等名 日本セラミックス協会秋季シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Okazaki, R. Seto, H. Kamio, A. Ueda, H. Kuramitz, T. Watanabe
2. 発表標題 U-Shaped Fiber Optic Sensor for Real-time Monitoring of Scale Formation in Geothermal Brine
3. 学会等名 RSC Tokyo International Conference 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉岡 昌紀, 岡崎 琢也, 我田 元, 倉光 英樹, 渡邊 友亮
2. 発表標題 化学浴析出法にて直接成長させたZnOの損失モード共鳴に基づく光ファイバーセンサーの開発
3. 学会等名 日本分析化学会第70年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------