

流通式超臨界水熱合成装置において 混合部形状が生成物に与える影響

1) 名大・工, 2) 東北大・工, 3) 神戸大・工, 4) 京大・複合原子力研

佐藤公星¹、佐々木遼介¹、謝 博¹、高見誠一¹、久保正樹²、
塚田隆夫²、杉本勝美³、大平直也⁴、伊藤大介⁴

酸化物ナノ粒子の水熱合成

2

○水熱合成

水を反応媒体とした、安価で安全な合成方法



- ・水がイオンと反応
- ・加水分解や脱水縮合によって酸化物が生成、成長する

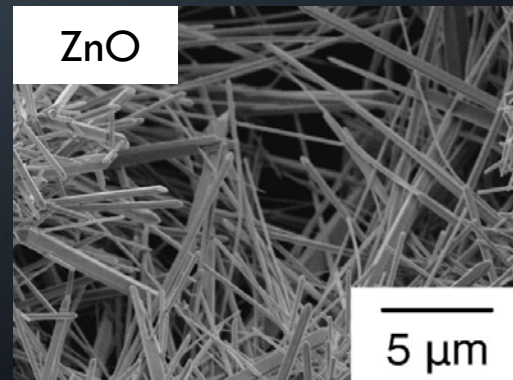
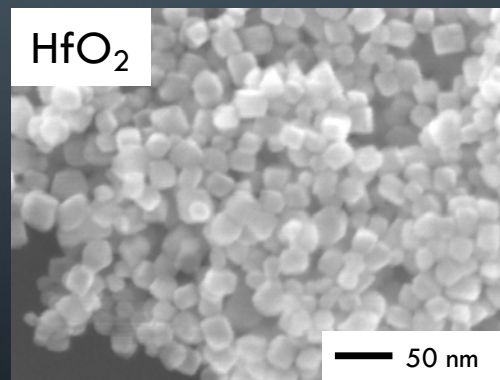
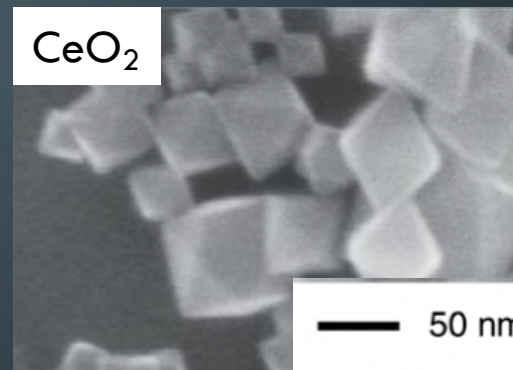
○超臨界水熱合成

超臨界条件では金属酸化物の溶解度が低く、且つ反応速度が極めて大きい

→ナノ粒子合成に適している！

・生成物

CeO₂、HfO₂、TiO₂、
Gd(OH)₃、ZrO₂、CuO₂、
MnO₂、Co₃O₄、NiO、ZnO、
BaTiO₃、YAG:Ce

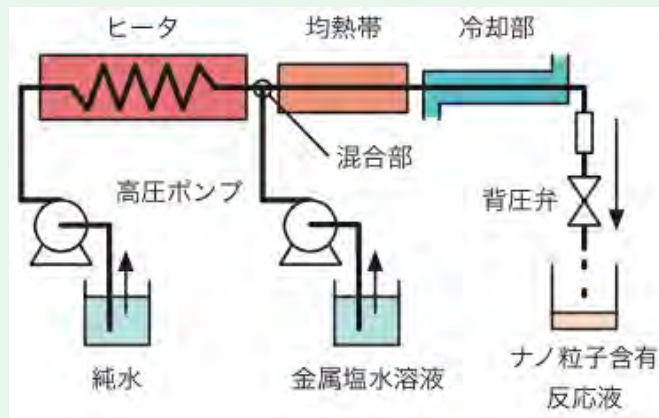
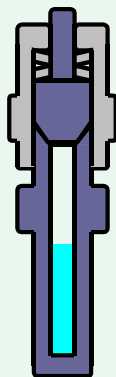


超臨界水熱合成したナノ粒子

○回分式・流通式の特徴

	回分式反応器	流通式反応器
化学反応	同じ	
原料	制限なし	水溶液
反応系	反応器に反応物の全量を封入	反応物の連続供給と生成物の連続採取
昇温方法	恒温槽からの伝熱	熱した蒸留水と常温の原料の混合
合成時間	長時間 (10 min~)	短時間 (1 s~)

模式図



○流通式反応器を用いたナノ粒子の水熱合成

回分式と比較した流通式のメリット

- ・大量合成が可能
- ・温度や圧力、合成時間などの反応条件の制御が容易

課題

- ・生成物のサイズが水と原料水溶液の混合状態によって変化する

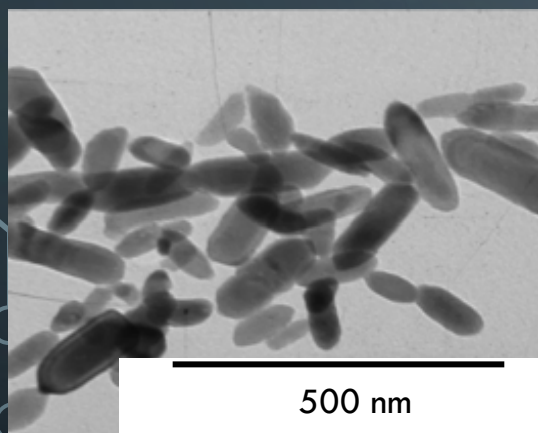


混合状態と粒子サイズの関係調べる

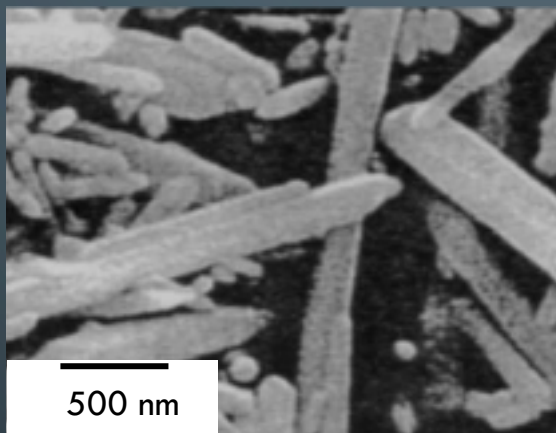
流通式装置における混合状態と生成物

4

○混合状態による生成物の変化例



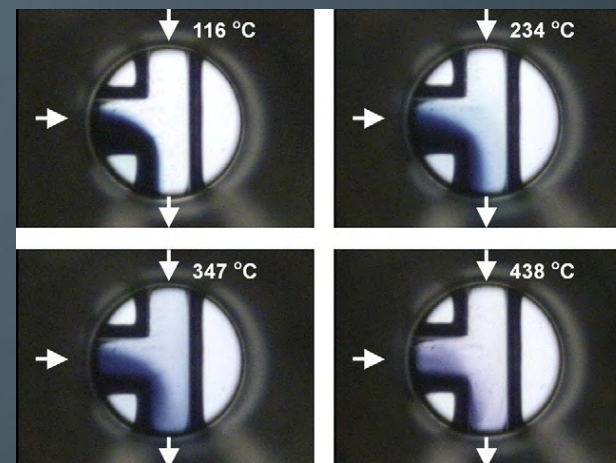
ZnO



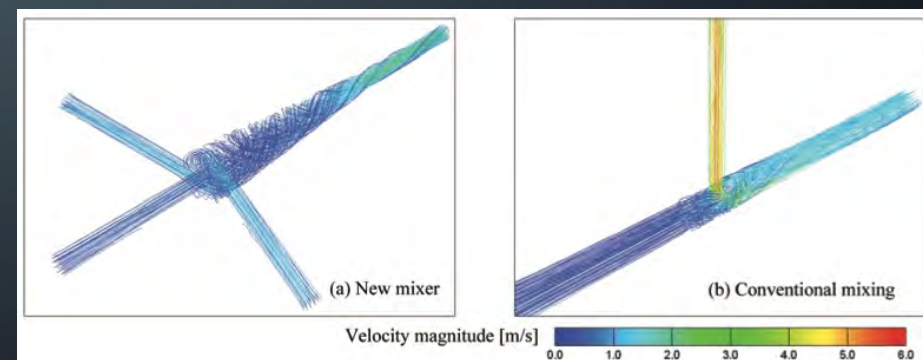
T. Adschiri, *et al*, in *Materials Chemistry in Supercritical Fluids*, Research Signpost, 79-97 (2005).

混合状態によって生成物のサイズに大きな違いが生じた

○これまでの混合状態の評価方法



T. Aizawa *et al.*, *J. of Supercrit. Fluids* 43, 222-227 (2007)

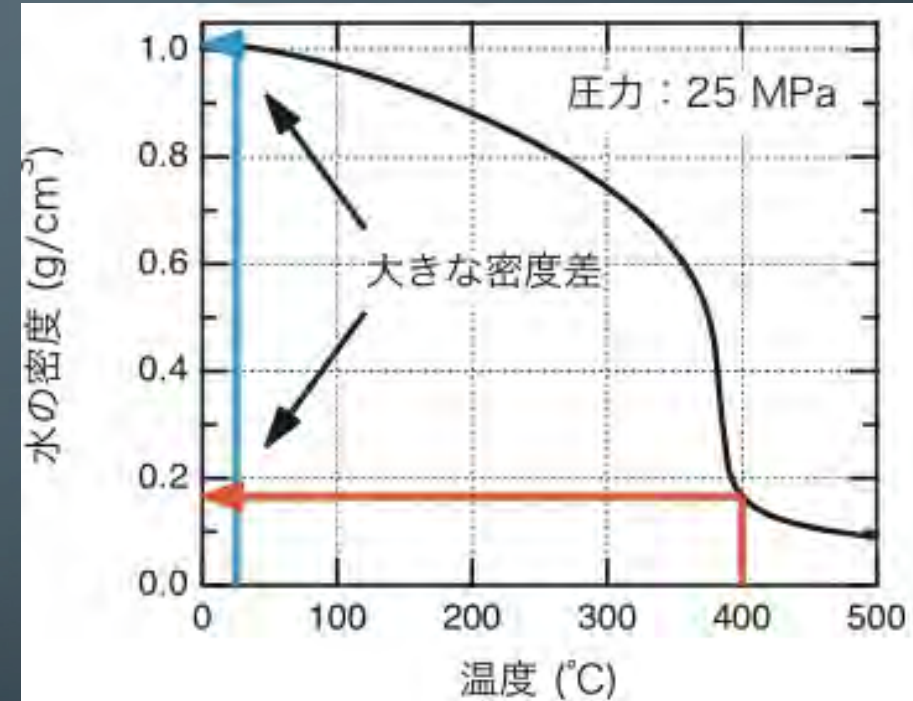
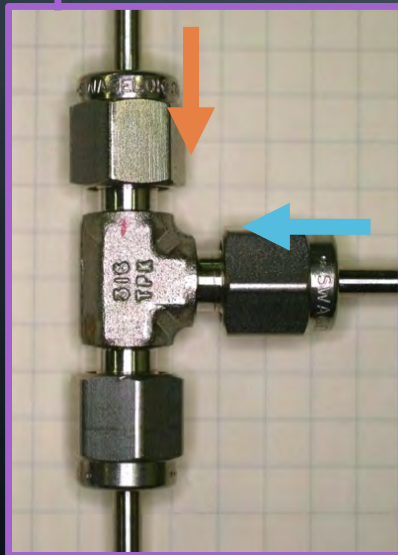
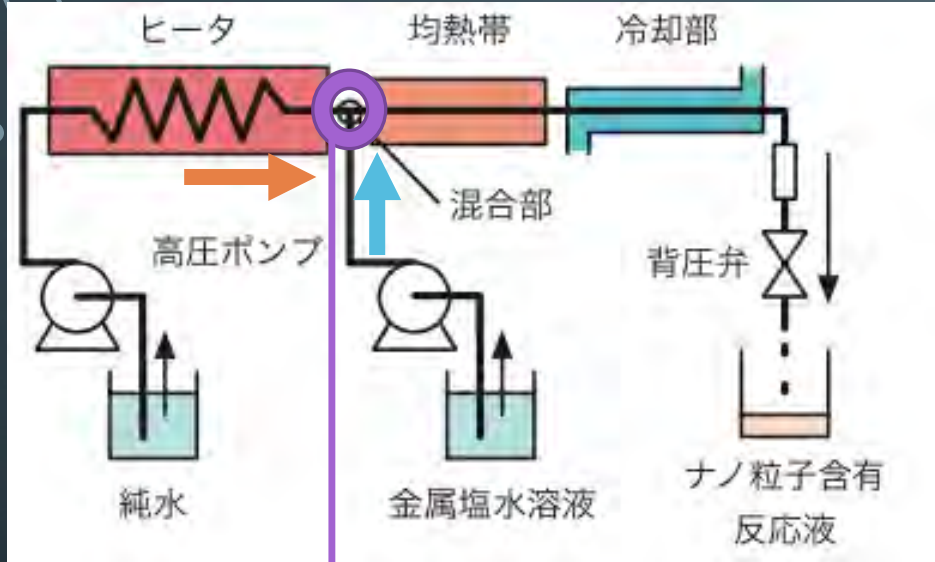


Y. Wakashima *et al.*, *J. Chem. Eng. Jpn.* 40, 622-629 (2007)

中性子ラジオグラフィーによる混合評価

6

○中性子ラジオグラフィーを流通式装置に適用



25 MPaにおける水の密度

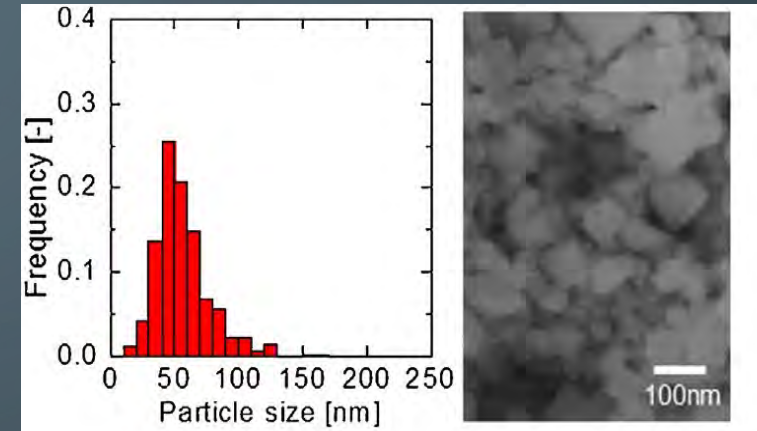
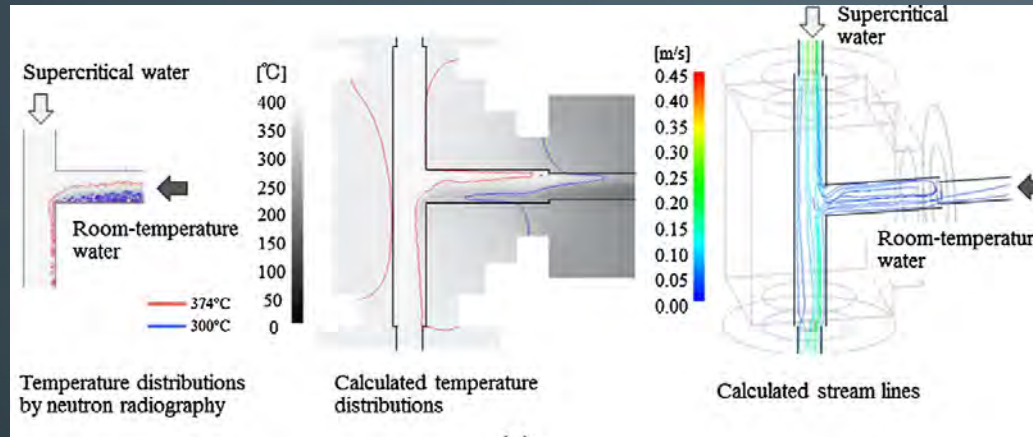
水密度は臨界点近傍で温度に大きく依存
→等圧下では、高温の水と常温の原料水溶液の混合状態を知ることができる

既往の知見と本研究の目的

7

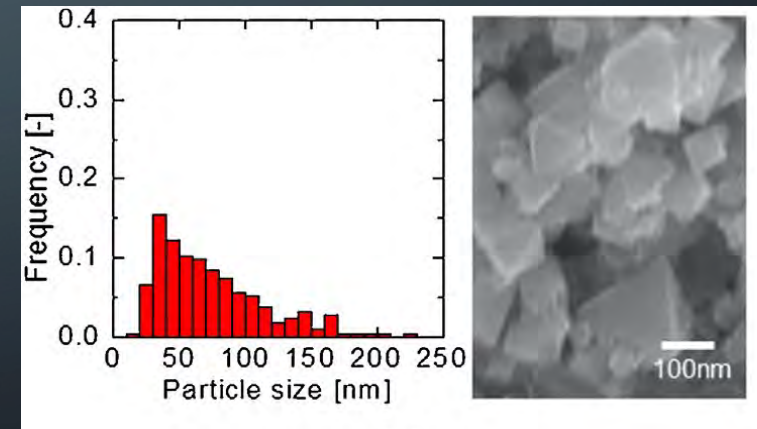
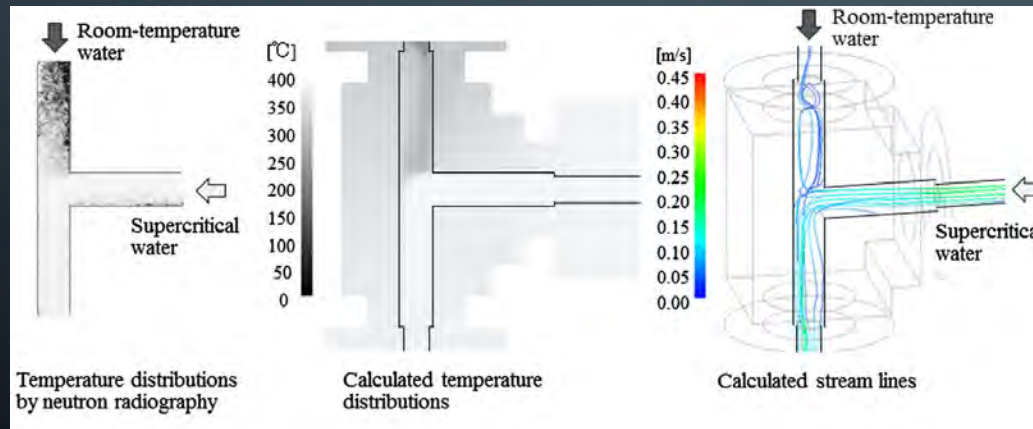
超臨界水: 室温水 = 8 g/min : 1 g/min

(1)

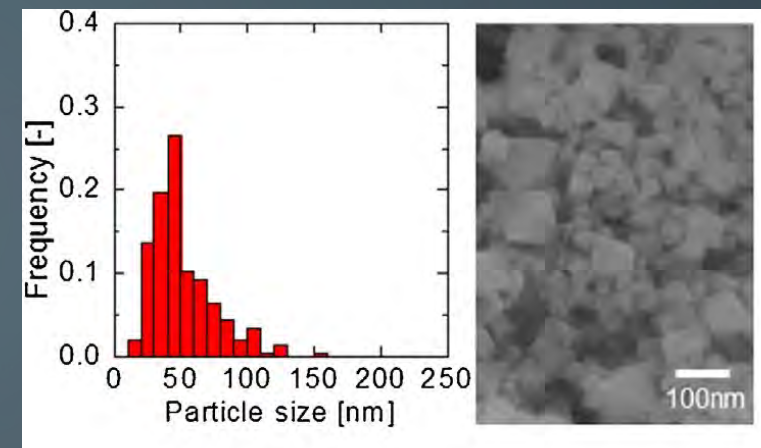
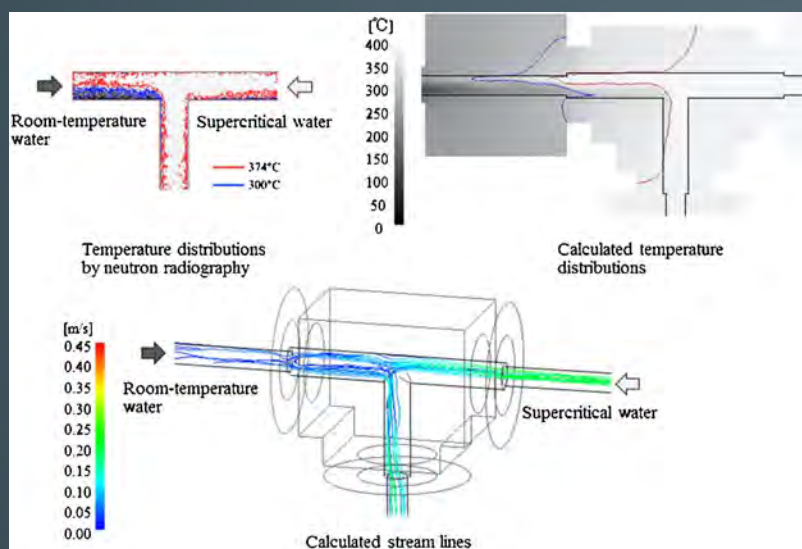
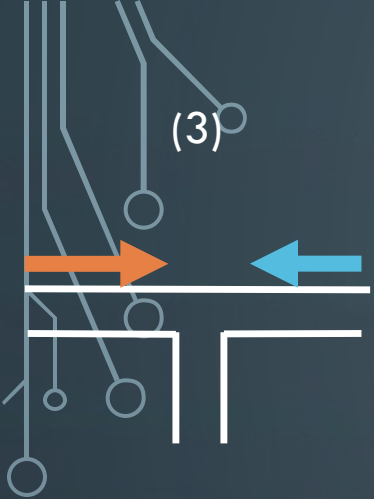


56.8 nm

(2)



76.0 nm



51.6 nm

K. Sugioka et al., J. Supercrit. Fluids 109, 43-50 (2016)

超臨界水と原料水溶液の混合の仕方によって生成する粒子のサイズに違いが見られた

混合部の形状を変えると粒子サイズはどうなるか

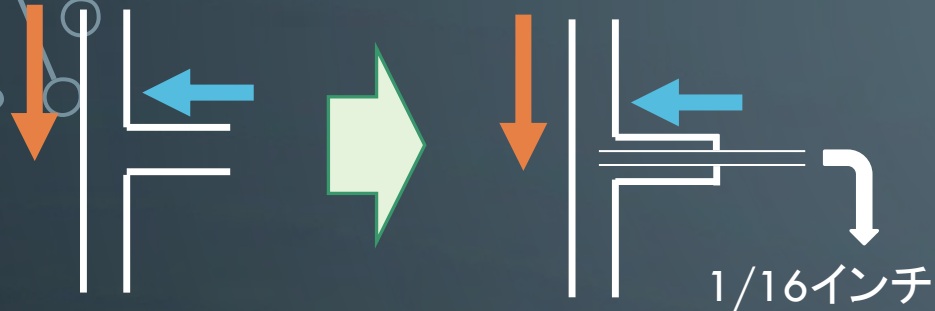
○研究目的

混合部の形状を新たに提案し、その混合状態の違いを中性子ラジオグラフィーを用いて明らかにし、それが生成するナノ粒子のサイズにどのような影響を与えているか評価する

実験方法

○実験条件

・混合部



・温度:(上方)超臨界水 (~390°C)
(横方)室温水(25°C)

・圧力: 25 MPa

・流量

上方向 (g/min)	横方向(g/min)		
8.0	2.0	4.0	8.0
12.0	3.0	6.0	12.0
16.0	4.0	8.0	16.0
20.0	5.0	10.0	15.0

○測定条件

・カメラ

BITRAN BU-53LN

・レンズ

シグマ光機 180 mm F2.8

・コンバータ

トライテック $^6\text{LiF/ZnS}$ 200 μm

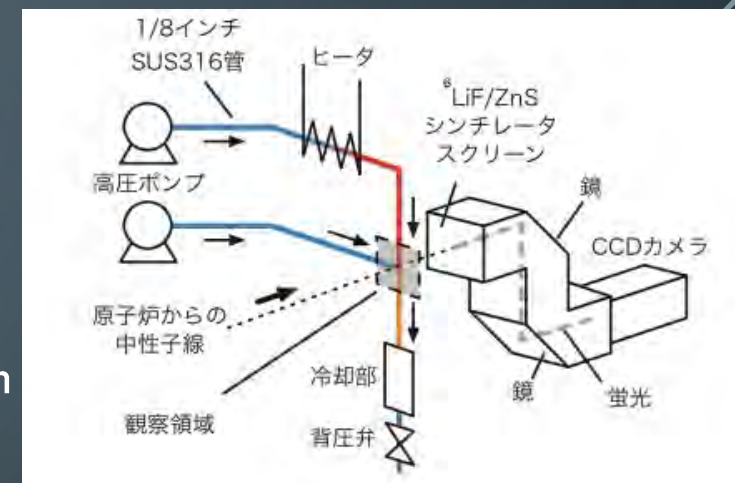
5MW

露光時間: 30 s

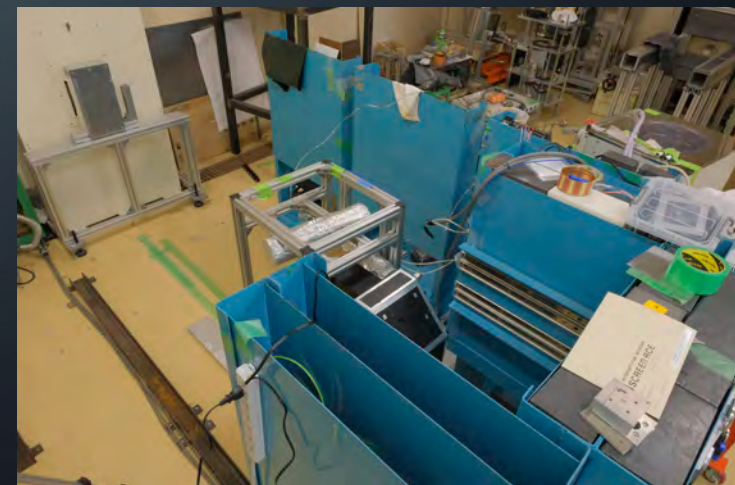
撮像枚数: 10枚

1024 × 1024 pixel

ポートからの距離: ~2 m



実験装置の模式図

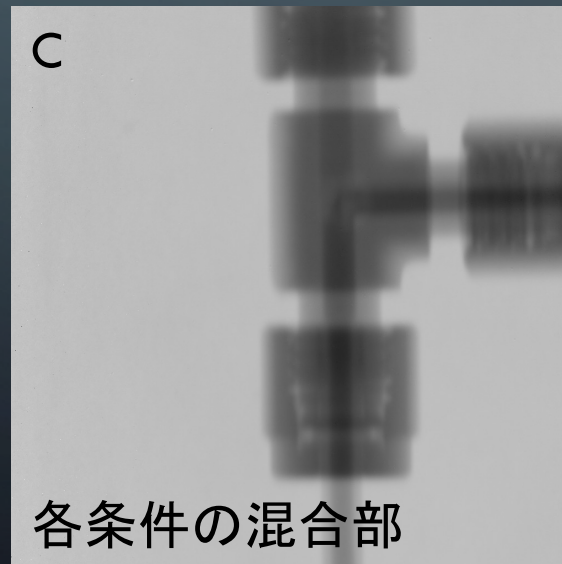
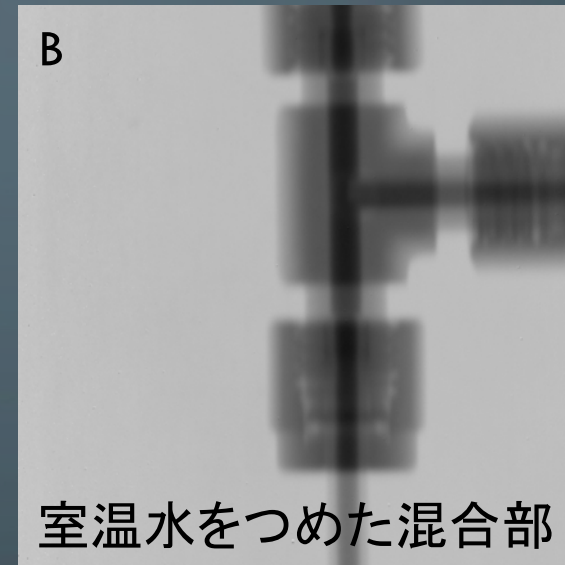
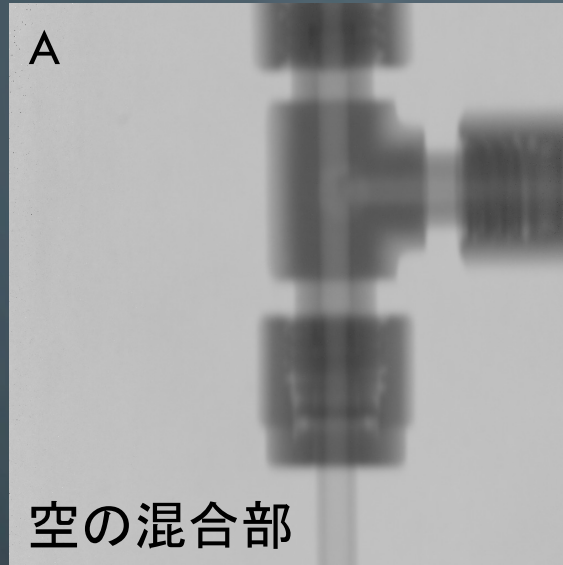


実験装置の写真

解析方法

11

吸光度像



得られた透過像

- Dark
- Flat image
- 各条件



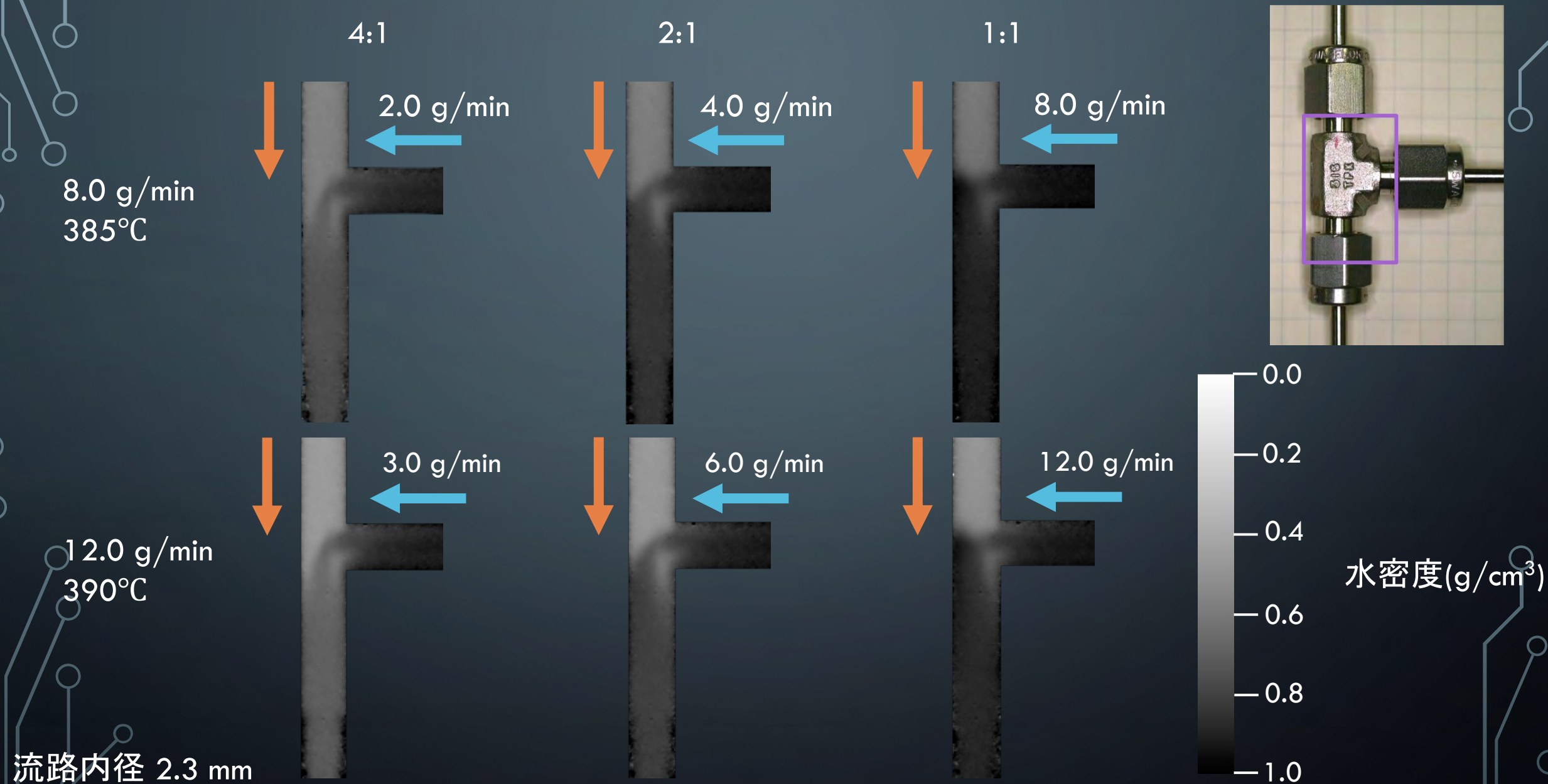
水密度の像



$$\frac{C - A}{B - A}$$

実験結果①

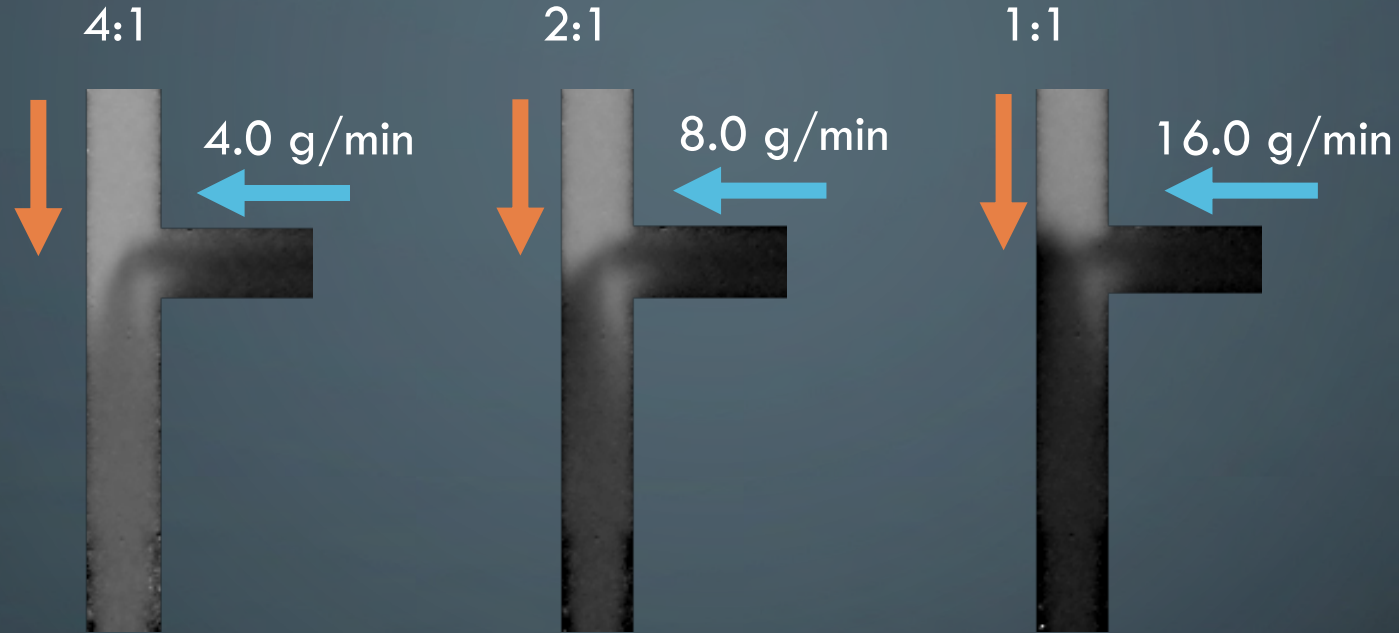
12



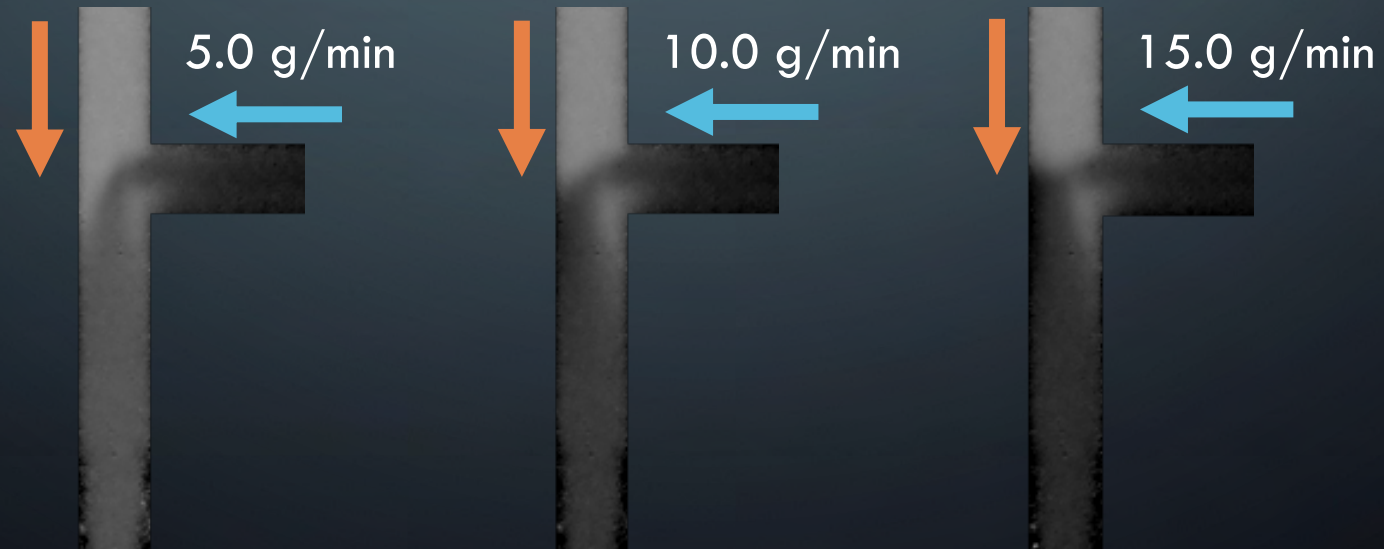
実験結果②

13

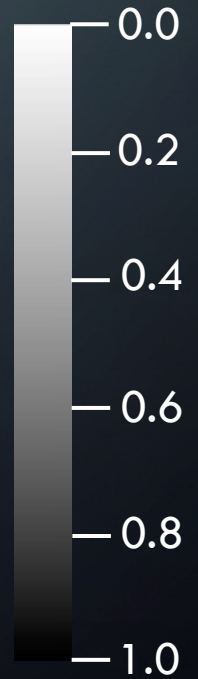
16.0 g/min
388°C



20.0 g/min
390°C



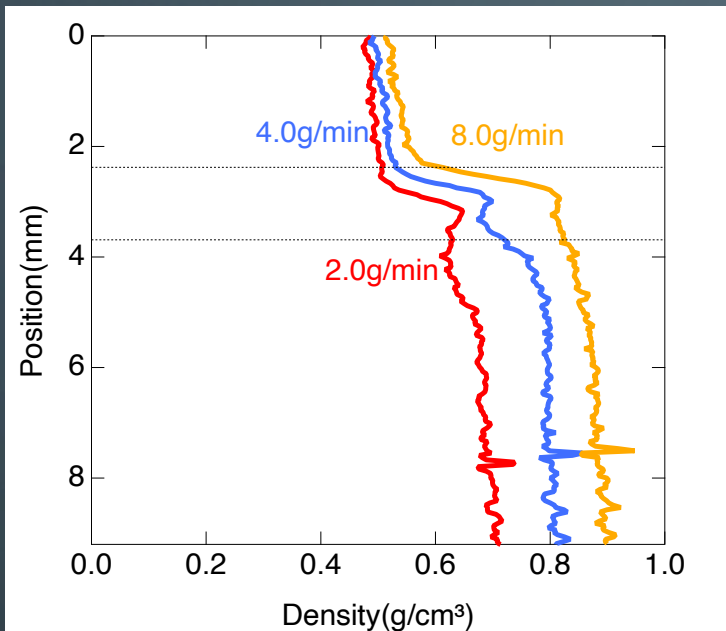
水密度(g/cm³)



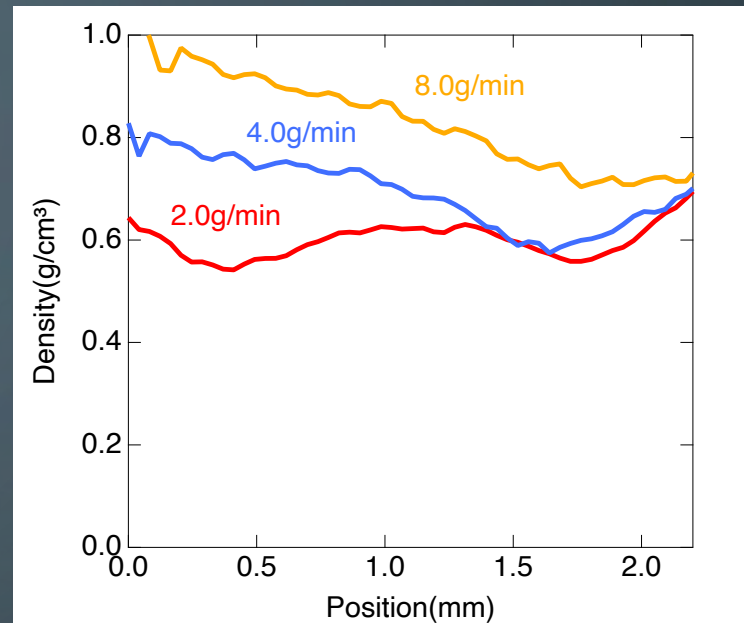
水密度变化

14

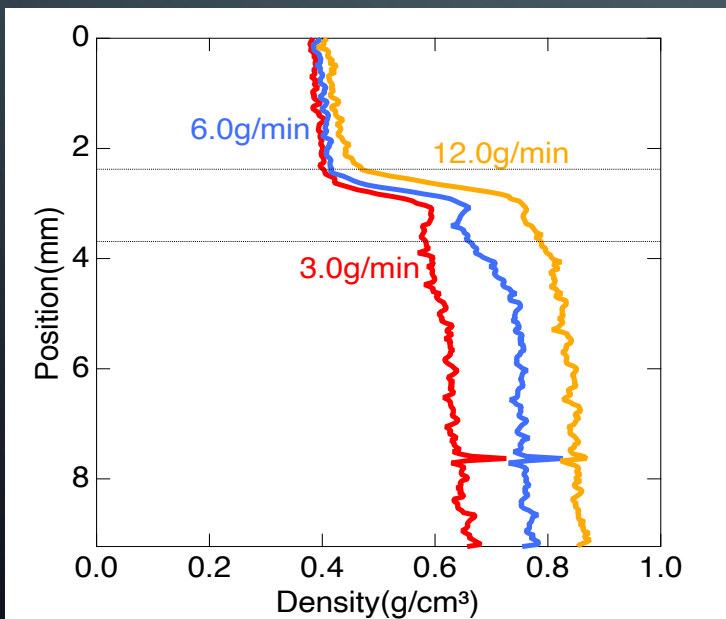
8.0 g/min
385°C



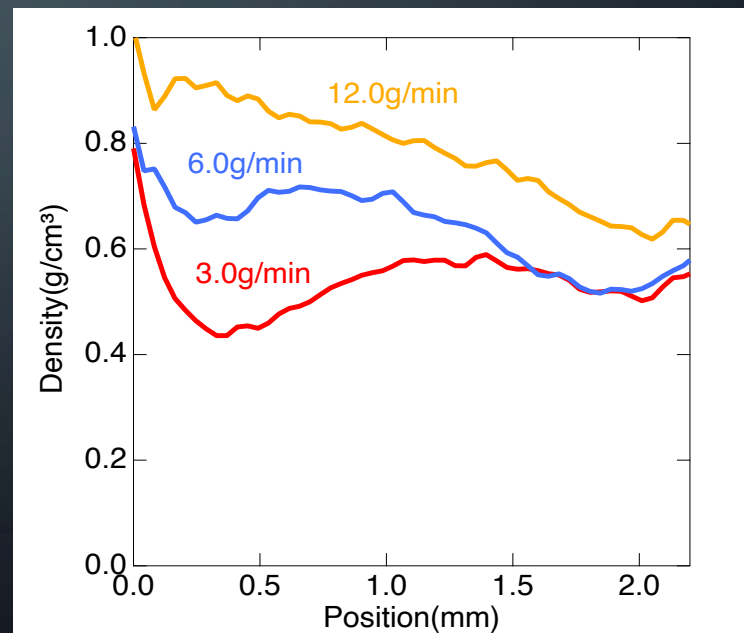
8.0 g/min
385°C



12.0 g/min
390°C



12.0 g/min
390°C

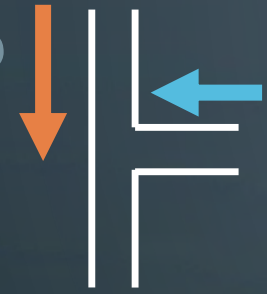


混合状態の比較

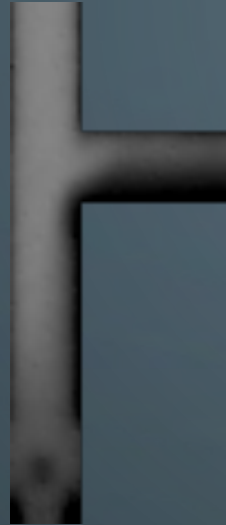
15

8.0 g/min : 2.0 g/min

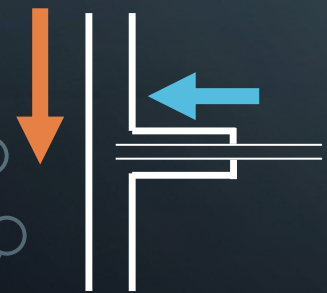
12.0 g/min : 3.0 g/min



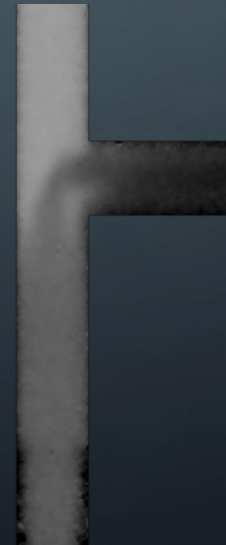
1/8インチ



1/16インチの混合部の方が
超臨界水と室温水がよく混
合されている



1/16インチ



- 流通式超臨界水熱合成装置について、新しい混合部形状を提案した。
- 上記の混合部を用いて超臨界水と室温水を混合し、その過程を中性子ラジオグラフィーを用いて観察した。
→ 4:1の流量比で急速かつ均一な混合が実現できる。