

# 流通式水熱合成装置における 原料室温水-超臨界水混合状態の観察と 生成物評価

1) 名大・工, 2) 東北大・工, 3) 神戸大・工

佐々木遼介<sup>1</sup>、黒野泰平<sup>1</sup>、高見誠一<sup>1</sup>、久保正樹<sup>2</sup>、杉本勝美<sup>3</sup>

# 金属酸化物ナノ粒子

## 金属酸化物の物性

- ・ 磁性
- ・ 誘電性
- ・ 蛍光特性
- ・ 触媒作用



## ナノ粒子化

- ・ 量子サイズ効果
- ・ 反応性の向上
- ・ 分散性の向上

## 金属酸化物ナノ粒子

### 用途

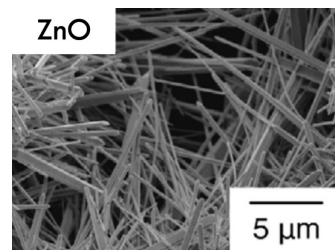
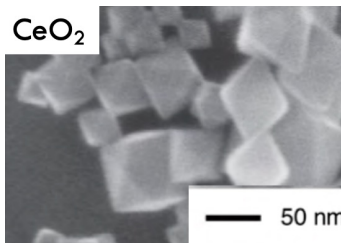
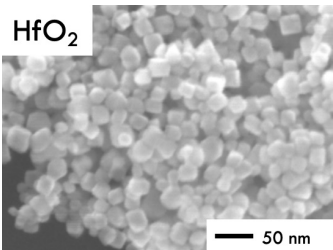
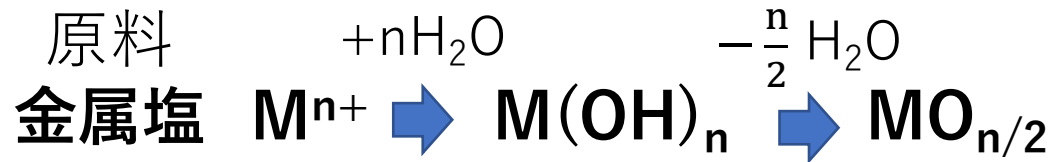
- ・ 触媒
- ・ 半導体デバイス
- ・ 医療
- ・ ナノコンポジット
- ・ ナノフルイド

### 合成方法

- ・ 固相法
- ・ 気相法
- ・ ゼルゲル法
- ・ **水熱合成法**

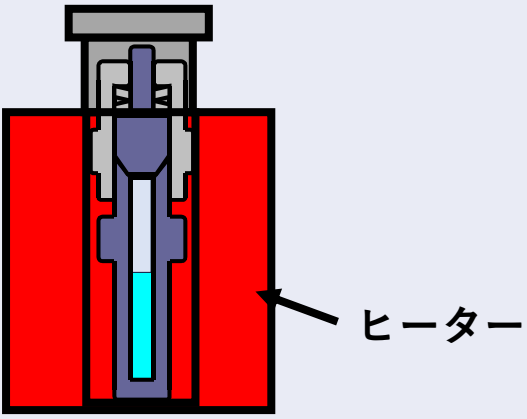
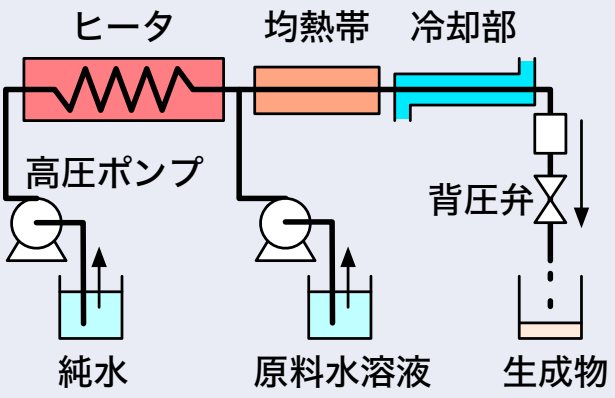
## 水熱合成

水を反応媒体とした、安全で安価な合成手法



- ・ **高温**下(200~400 °C)で金属イオンと水が反応
- ・ 超臨界条件(374 °C, 22.4 MPa以上)では、
  - ①反応速度が大きい
  - ②金属酸化物の溶解度が低い
 → ナノ粒子合成に適している

# ・水熱合成の反応器

	回分式反応器	流通式反応器
化学反応	$M^{n+} \xrightarrow{+nH_2O} M(OH)_n \xrightarrow{-\frac{n}{2}H_2O} MO_{n/2}$	
反応方式	反応器に反応物の 全量を封入する密閉系	反応物の連続供給と 生成物の連続採取
原料	水溶液、分散液	水溶液のみ
昇温方法	恒温槽からの伝熱	高温水と常温原料水の混合
昇温時間	長時間 (5 min~)	短時間 (0.1 s~)
概略図		

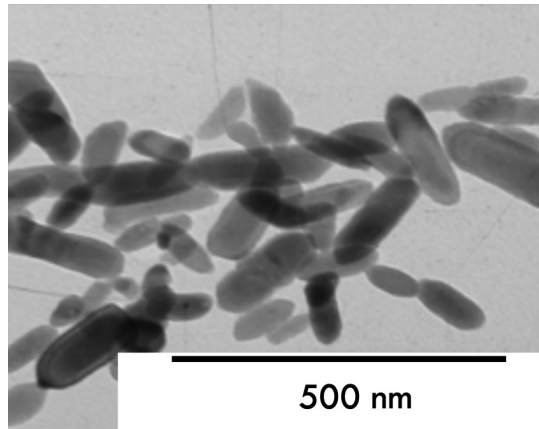
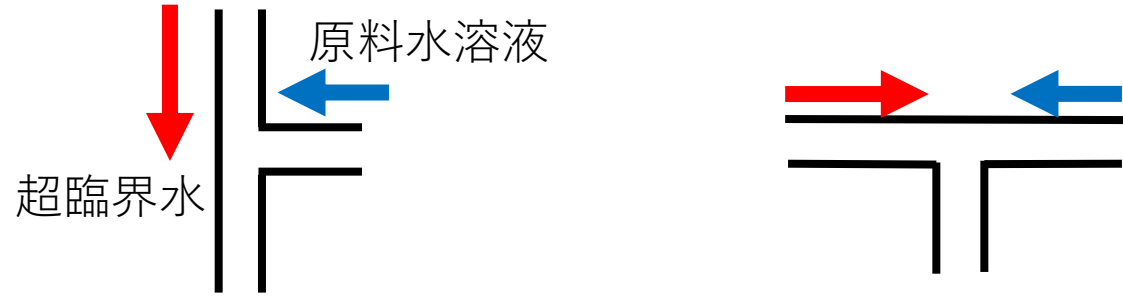
## 流通式のメリット

- ・大量合成が可能
- ・瞬時に反応が起きることで、小さく、粒径分布が狭い粒子の合成が可能

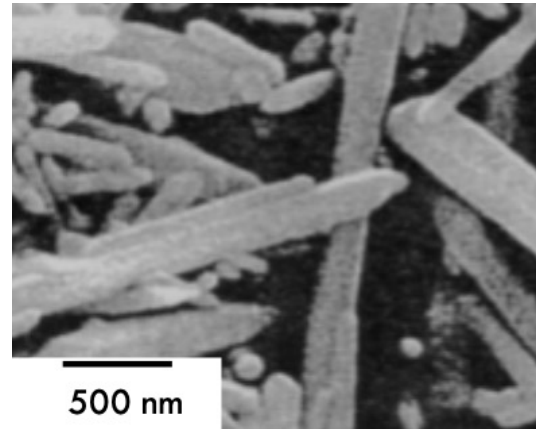
# ・ 流通式装置の課題

生成物のサイズや形状が高温水と原料水溶液の混合方法に依存する

## 混合状態による生成物の変化例



ZnO

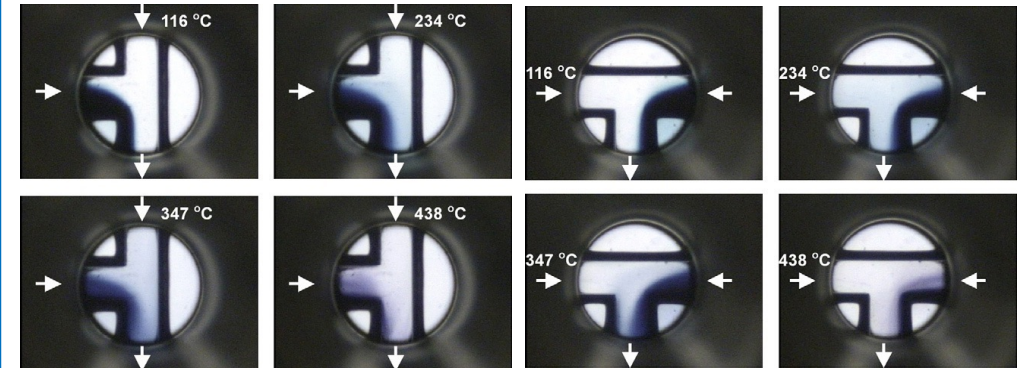


T.Adschiri, et al, in Materials Chemistry in Supercritical Fluids, Research Signpost, 79-97 (2005)

混合方法の違いによって生成物のサイズに大きな違いが生じた

反応速度 >> 物質移動速度のため  
混合の最中に反応が進行

## 混合状態の観察例



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

色付きの室温水と高温水の混合状態を  
高温高圧セルを用いて観察

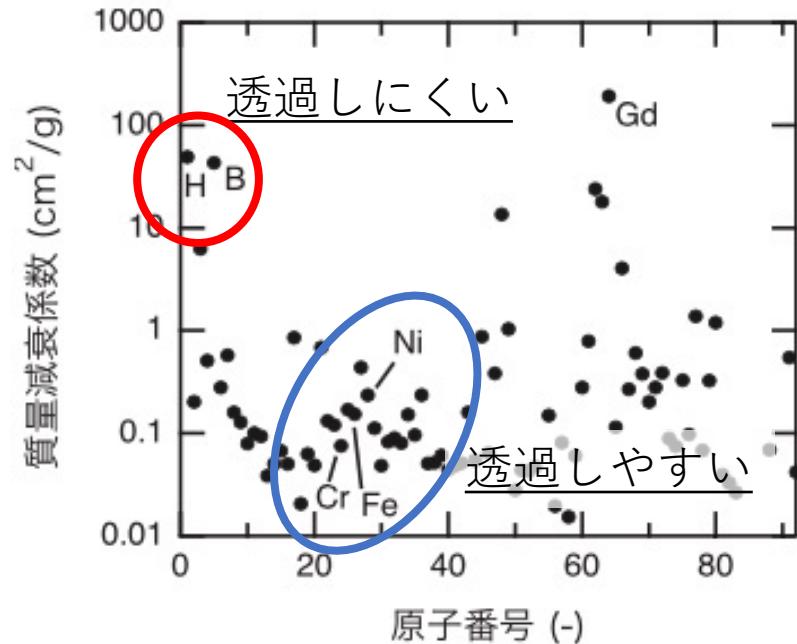
➡ 実際の装置内の混合状態は  
観察できていない

# ・中性子ラジオグラフィ

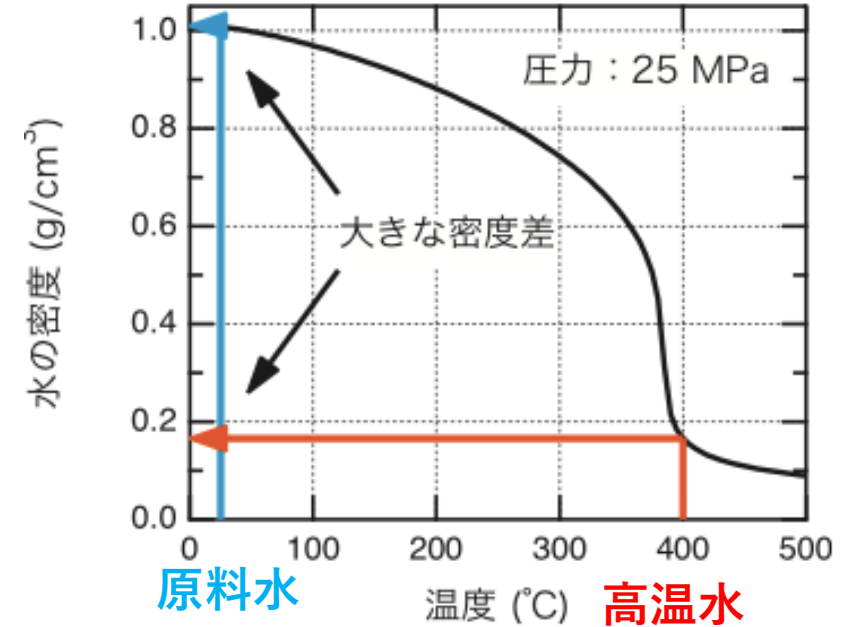
可視光やX線でステンレス管内部の混合過程は観察できず、  
臨界点付近で水の物性値が急激に変化するため数値計算も困難

## 中性子線の特徴

- ・ HやB, Gdで強く減衰
- ・ Fe, Cr, Niなどの金属元素を透過しやすい



熱中性子線に対する質量減衰関数

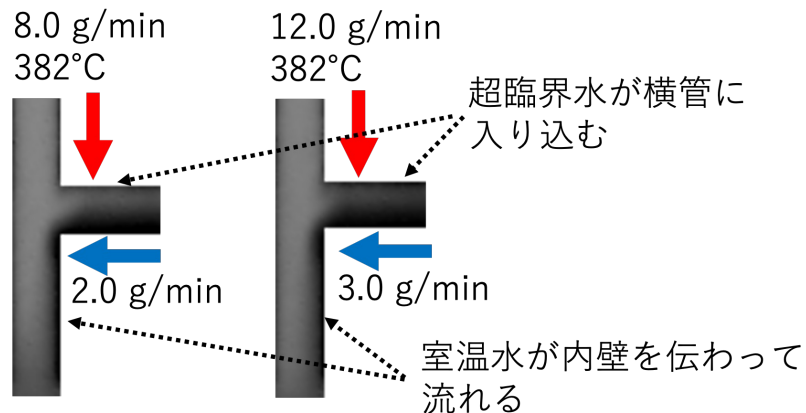
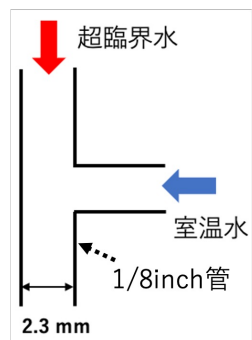
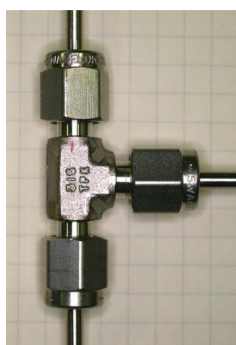


水密度は臨界点近傍で温度に大きく依存

流通式装置内の混合状態を  
可視化できる

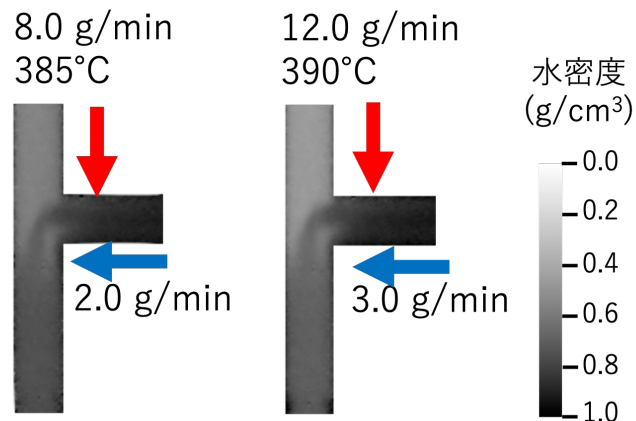
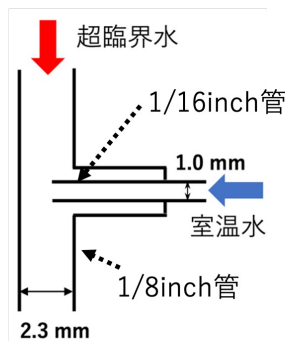
## 新しい形状の混合部の提案と混合状態の評価、生成物の評価

### 従来の混合部



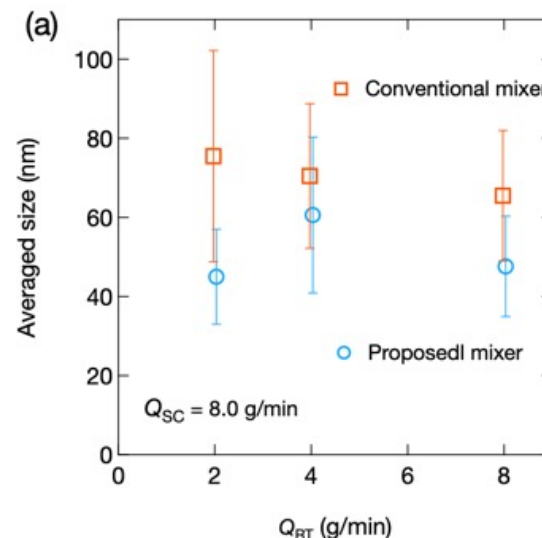
- ・ 二重管構造
- ・ 混合前の加熱を防ぐ
- ・ 超臨界水と原料水の均一な混合を期待

### 新しい混合部



- ・ 混合前の昇温が緩和
- ・ 均一な混合が実現

### CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成



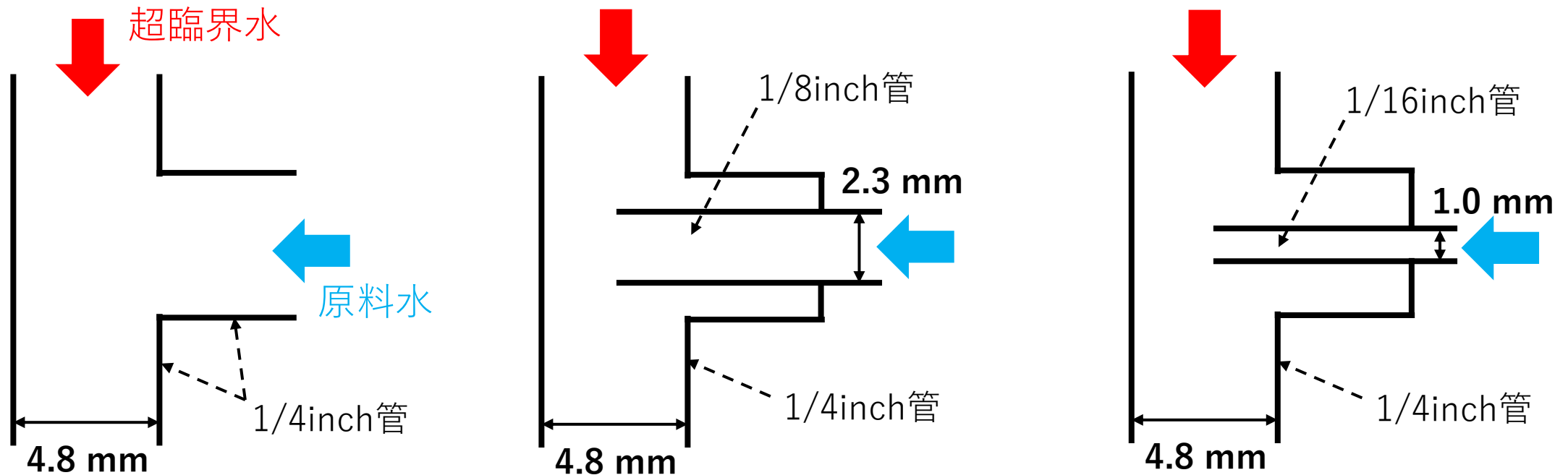
新しい混合部の方が平均粒径・粒径分布が小さくなった

#### ➤ 原料水溶液の混合前の昇温の抑制

→ 反応時間の短縮化

#### ➤ 超臨界水と室温水の均一な混合

→ 原料水溶液の昇温速度分布の均一化



## ➤ 二重管の内径比の違いによる混合状態の違いの解明

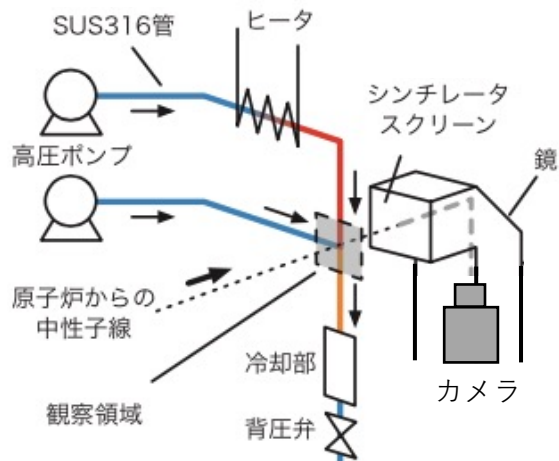
→中性子ラジオグラフィを用いた混合過程の観察

## ➤ 混合状態の違いが生成物に与える影響から最適な二重管の内径比を解明する

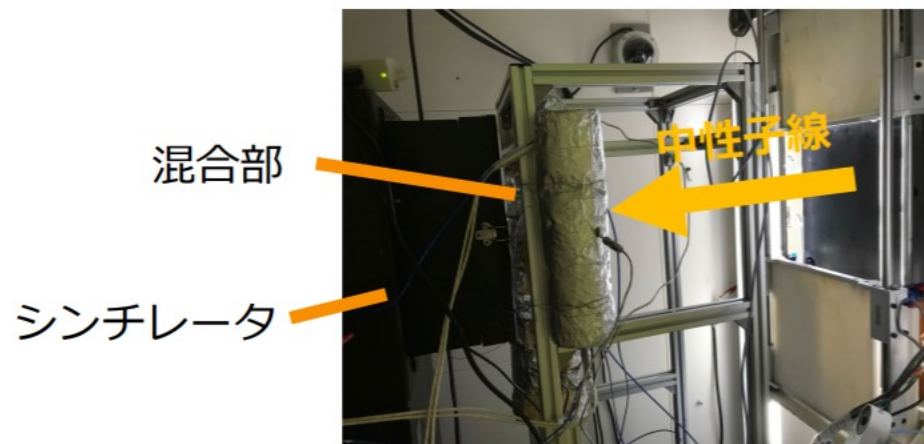
→金属酸化物ナノ粒子の合成

# ・ 実験方法

## 中性子ラジオグラフィによる混合過程の観察 @日本原子力開発機構 JRR-3



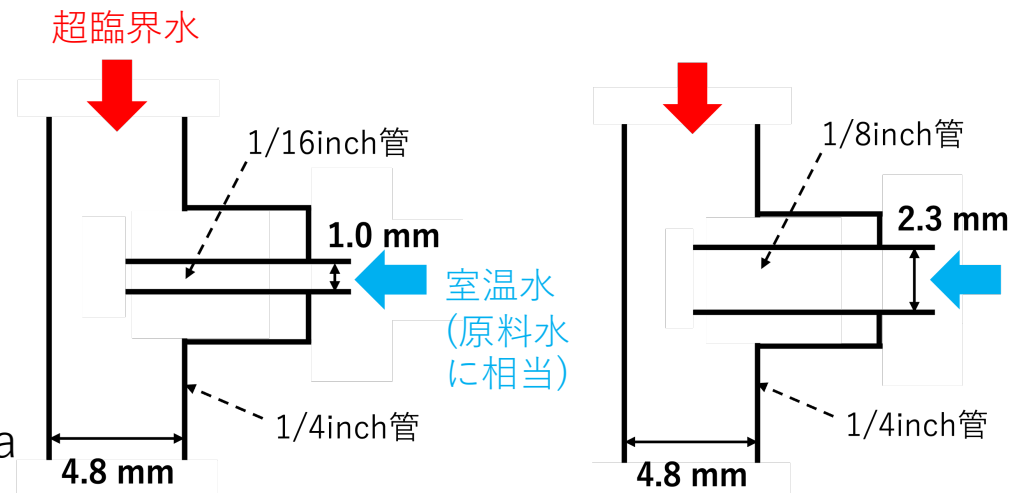
実験装置の模式図



測定装置のセットアップ

### 実験条件

#### ・ 混合部



圧力：25 MPa

### 撮像条件

カメラ：ANDOR iKON-L-936  
レンズ：200mm F4.0  
コンバータ： $^6\text{LiF/ZnS}$  200  $\mu\text{m}$

出力：20 MW

露光時間：9 s/1 枚

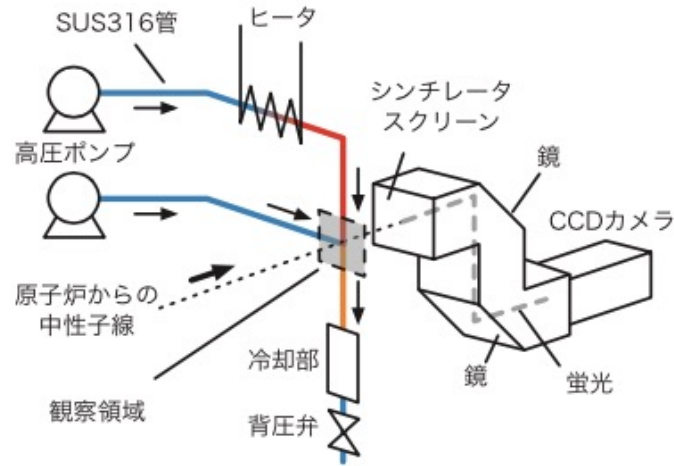
撮像枚数：3 枚/1 条件

2048 × 2048 pixels

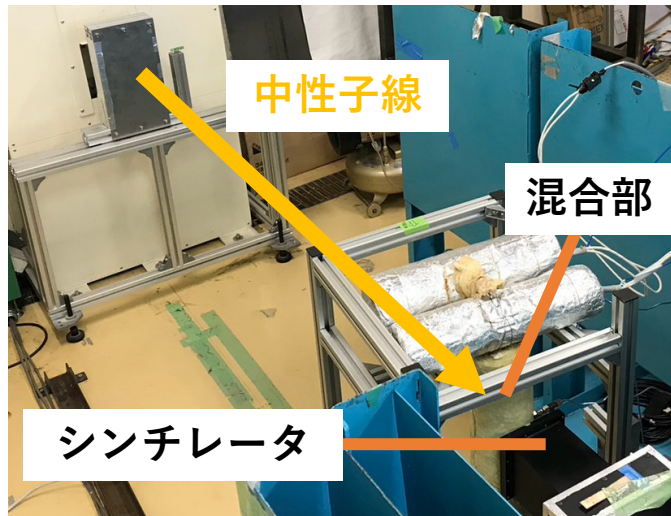


# ・ 実験方法

## 中性子ラジオグラフィによる混合過程の観察 @京都大学複合原子力科学研究所



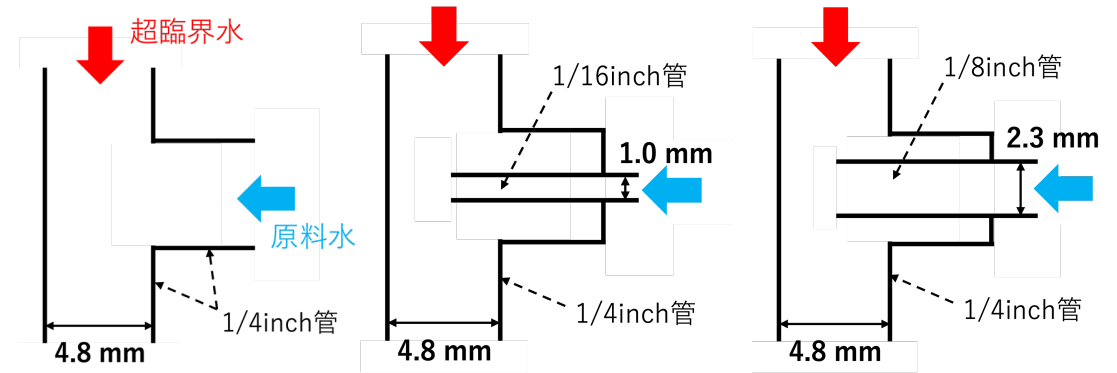
実験装置の模式図



測定装置のセットアップ

### 実験条件

#### ・ 混合部



圧力：25 MPa

### 撮像条件

カメラ：ANDOR Zyla

レンズ：180mm F3.5

コンバータ： ${}^6\text{LiF}/\text{ZnS}$  200  $\mu\text{m}$

出力：1.0 or 5.0 MW

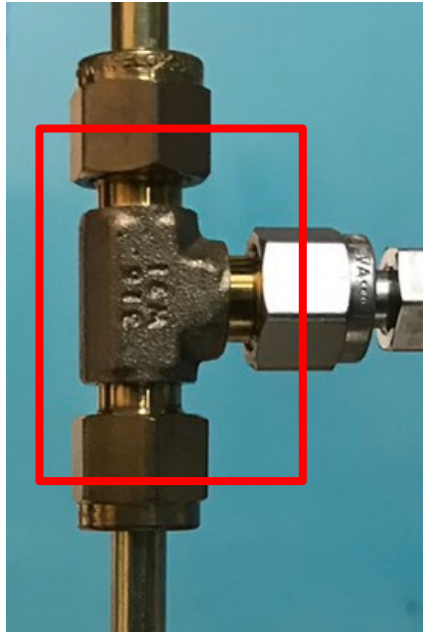
露光時間：30 s/1 枚 (1.0 MW) or 10 s/1 枚 (5.0MW)

撮像枚数：10 枚/1 条件

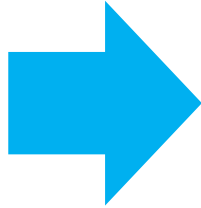
1024 × 1024 pixels

# 解析方法

T字型混合部

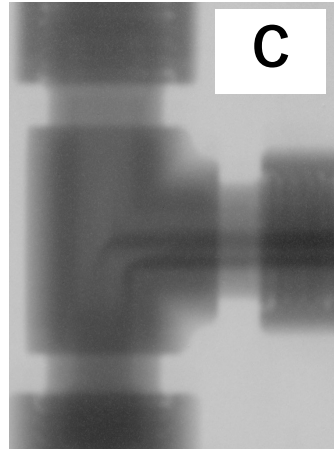
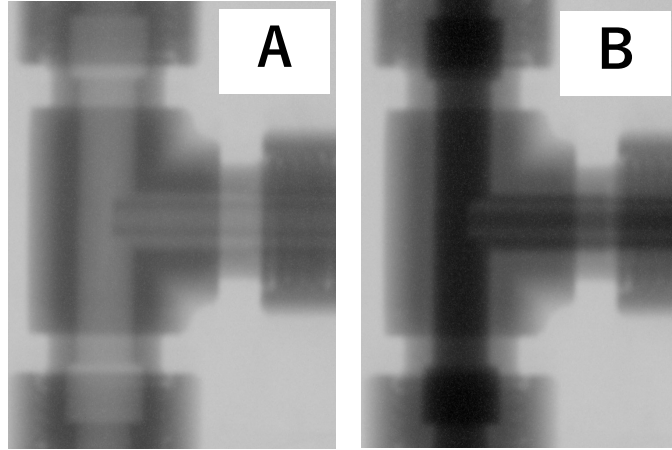


実装置を用いた混合

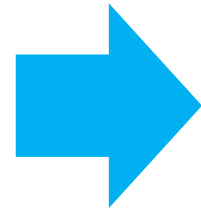


撮像  
ノイズ除去

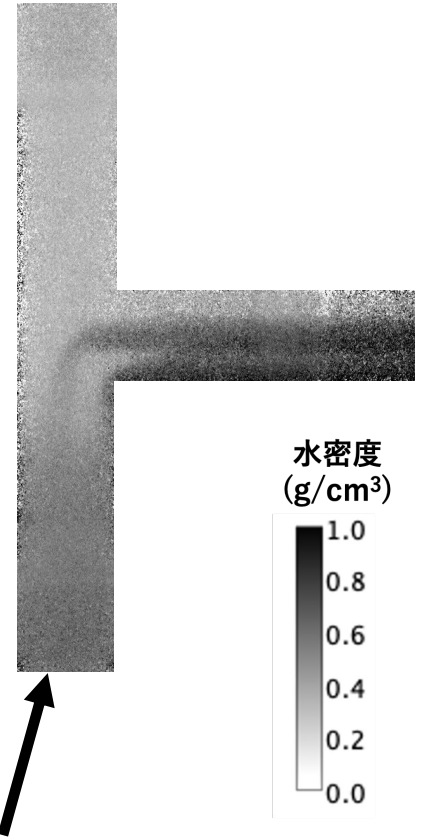
吸光度像  
A: 空, B: 室温水, C: 各条件



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



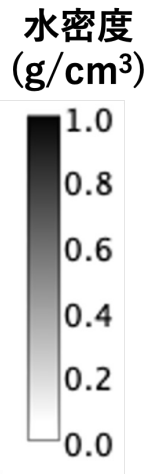
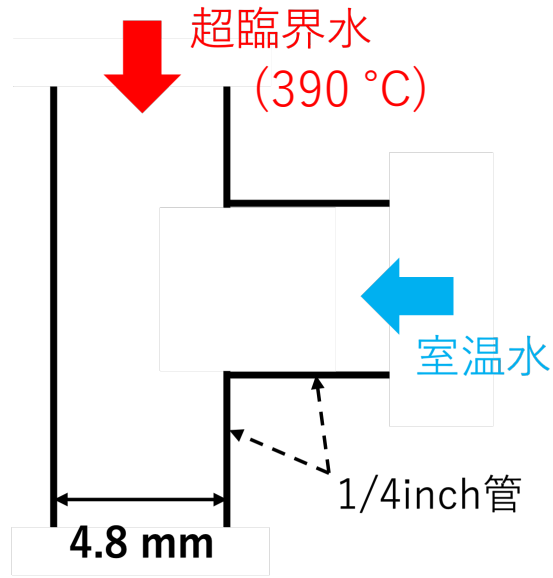
平均水密度像



混合部のパーツが写っている  
円管流路であるため厚みが同一でない

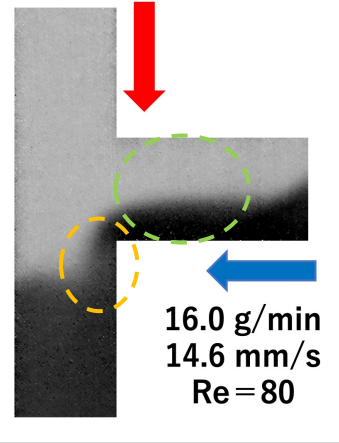
混合部の奥行き・時間の  
平均水密度分布を得た

# 各条件の混合状態



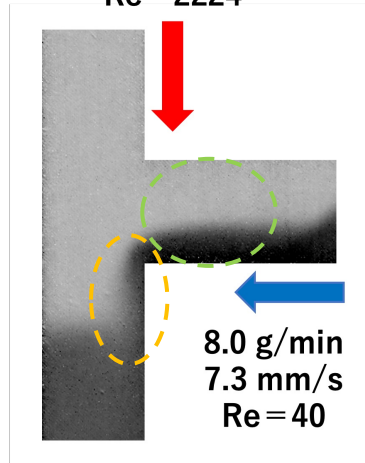
1 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re = 2224



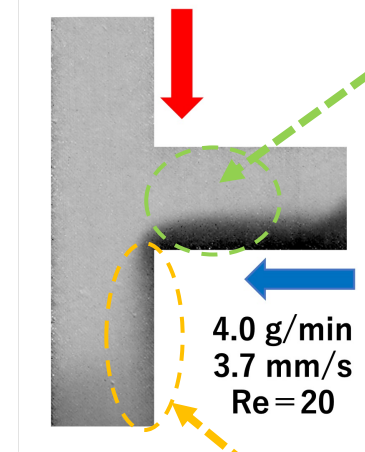
2 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re = 2224



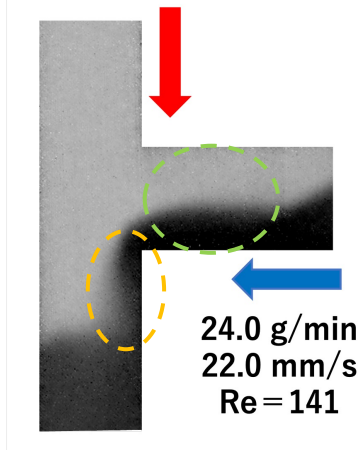
4 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re = 2224

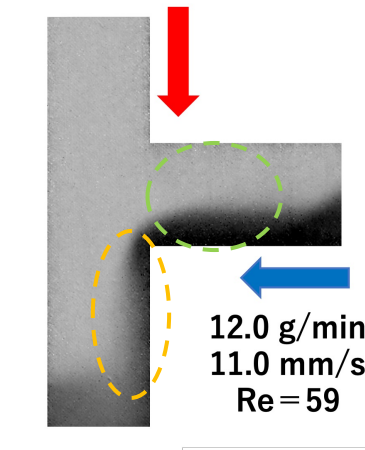


超臨界水が  
横管に入り込む

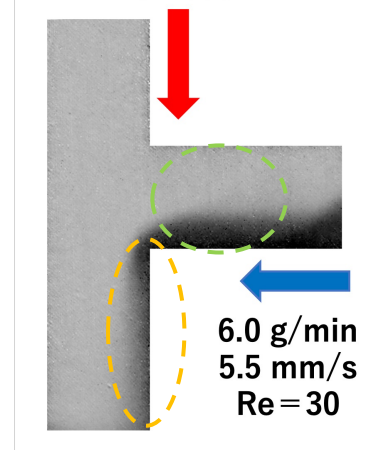
24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re = 3337



24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re = 3337



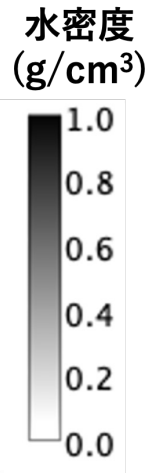
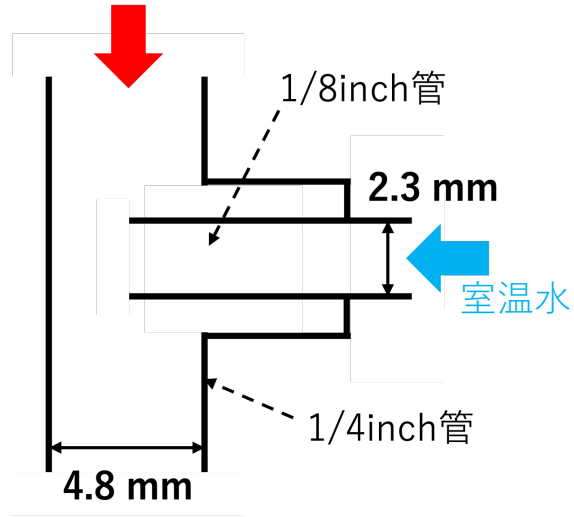
24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re = 3337



室温水が  
内壁を伝って  
流れる

# 各条件の混合状態

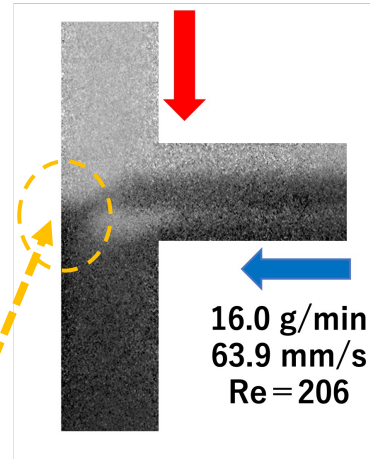
超臨界水(390°C)



室温水が内壁に衝突している

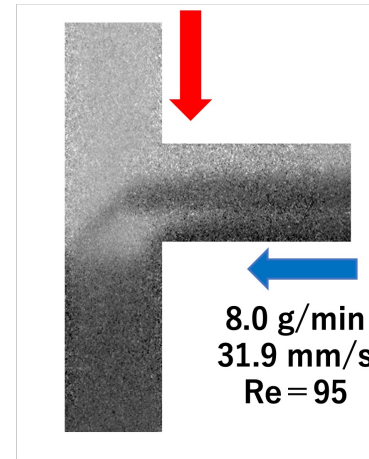
1 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re = 2224



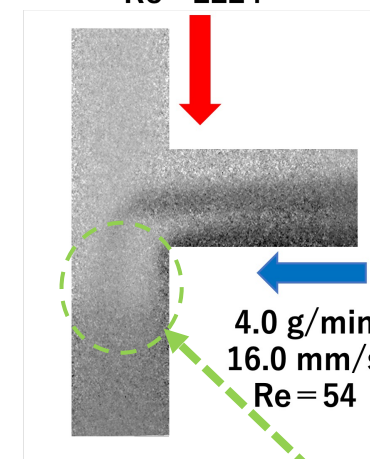
2 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re = 2224

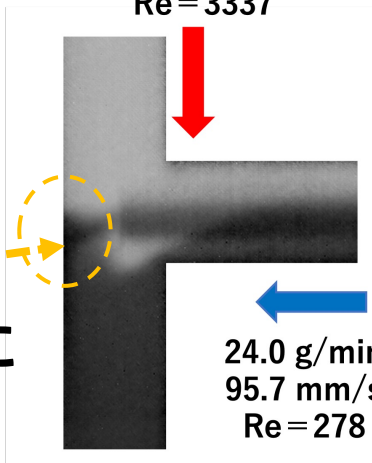


4 : 1

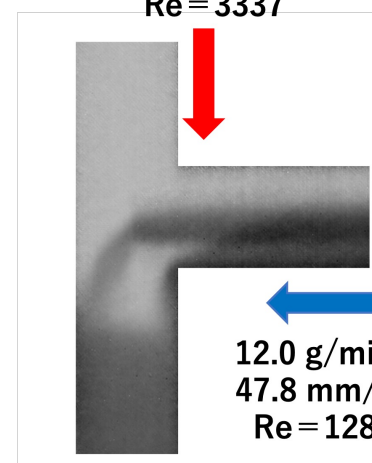
16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re = 2224



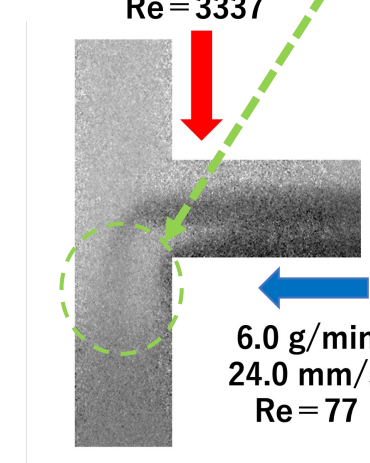
24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re = 3337



24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re = 3337



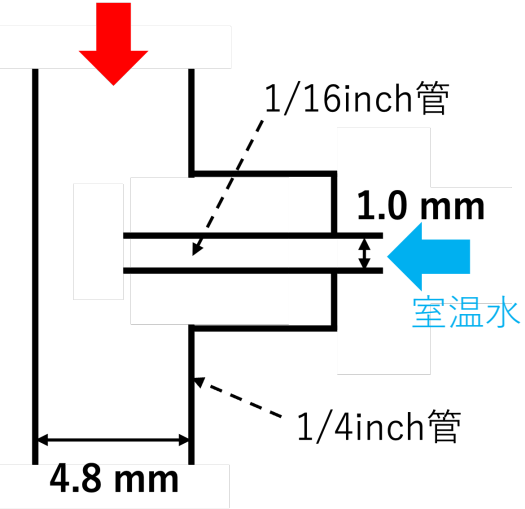
24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re = 3337



均一な混合

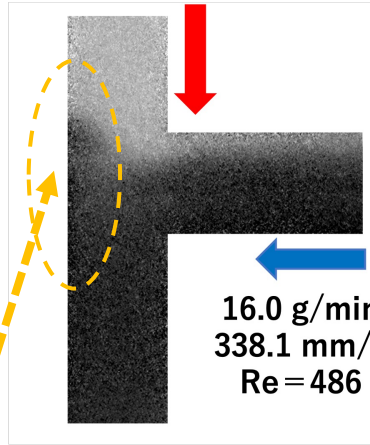
# 各条件の混合状態

超臨界水(390°C)



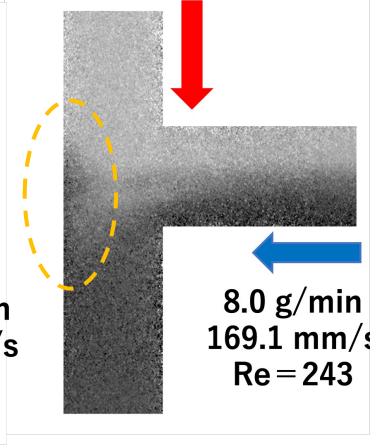
1 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re=2224



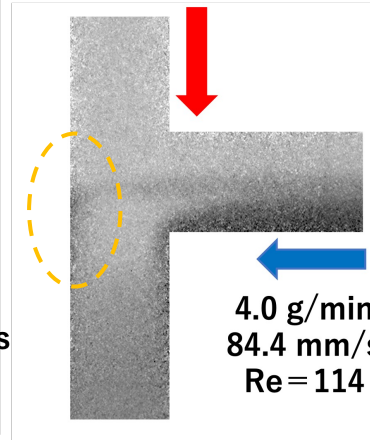
2 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re=2224



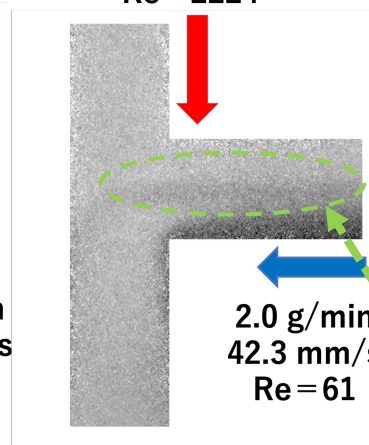
4 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re=2224

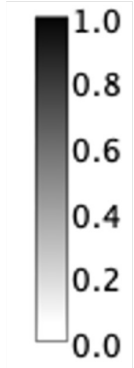


8 : 1

16.0 g/min  
68.5 mm/s  
Re=2224

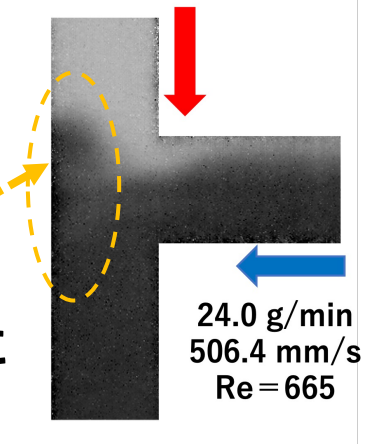


水密度  
(g/cm<sup>3</sup>)

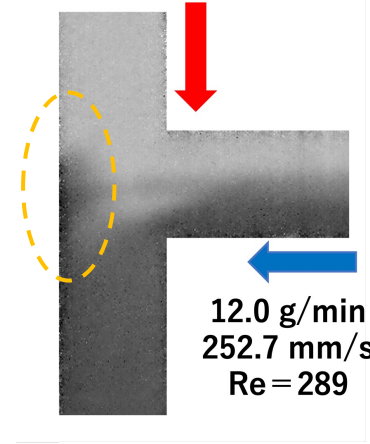


室温水が内壁に  
衝突している

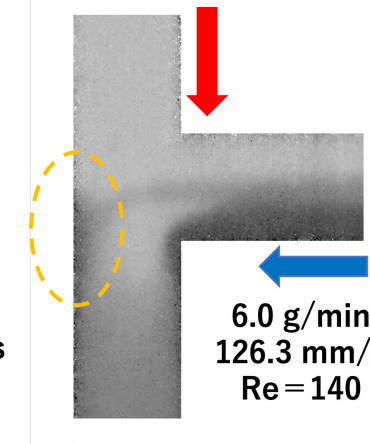
24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re=3337



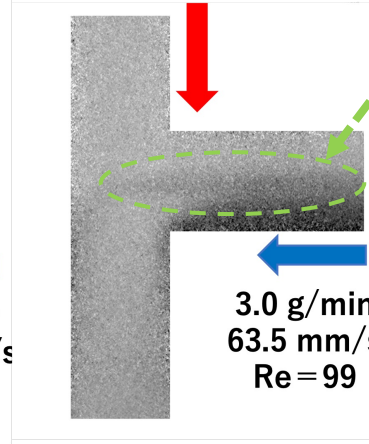
24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re=3337



24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re=3337

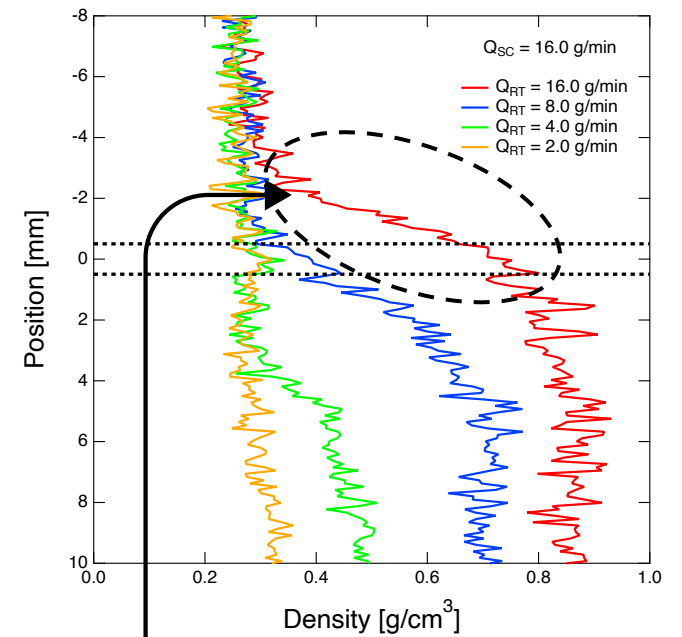
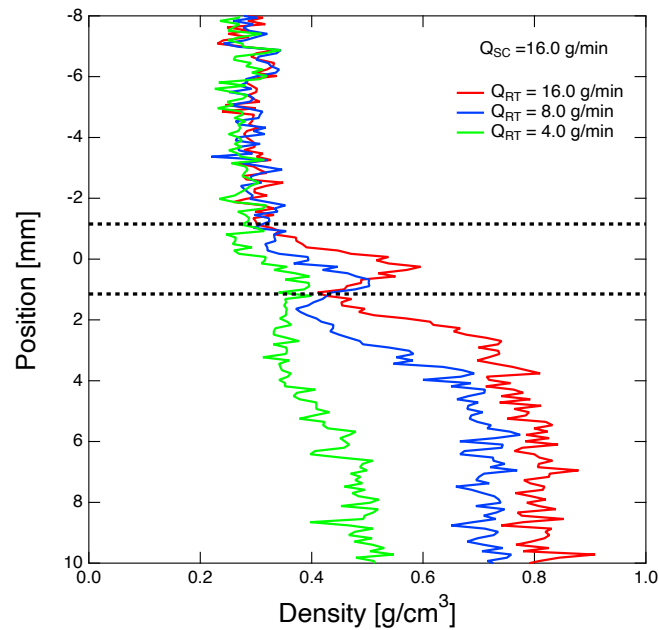
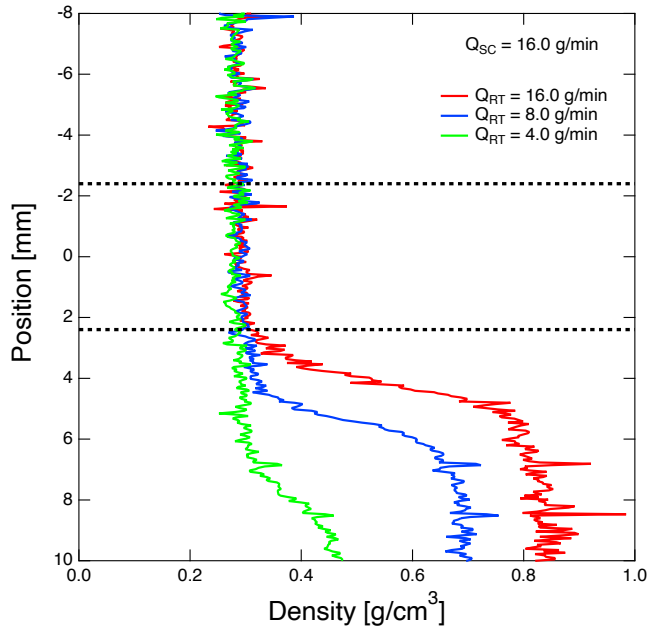
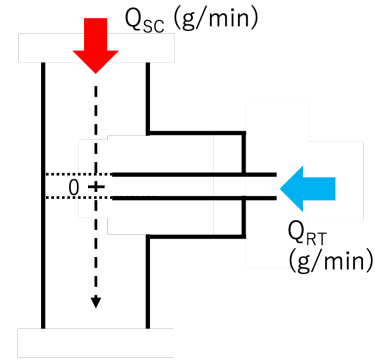
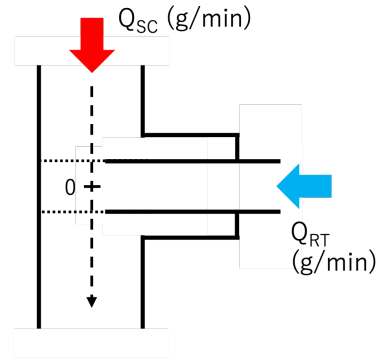
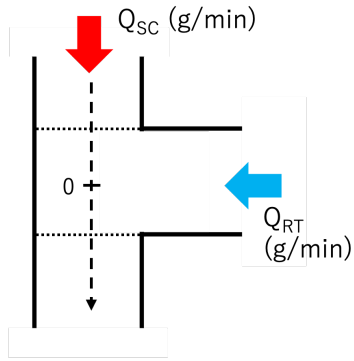


24.0 g/min  
102.7 mm/s  
Re=3337



横管の室温水が  
昇温されている

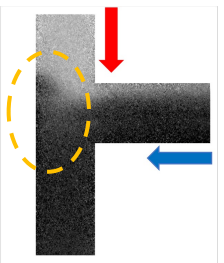
# 水密度変化(縦管中心)



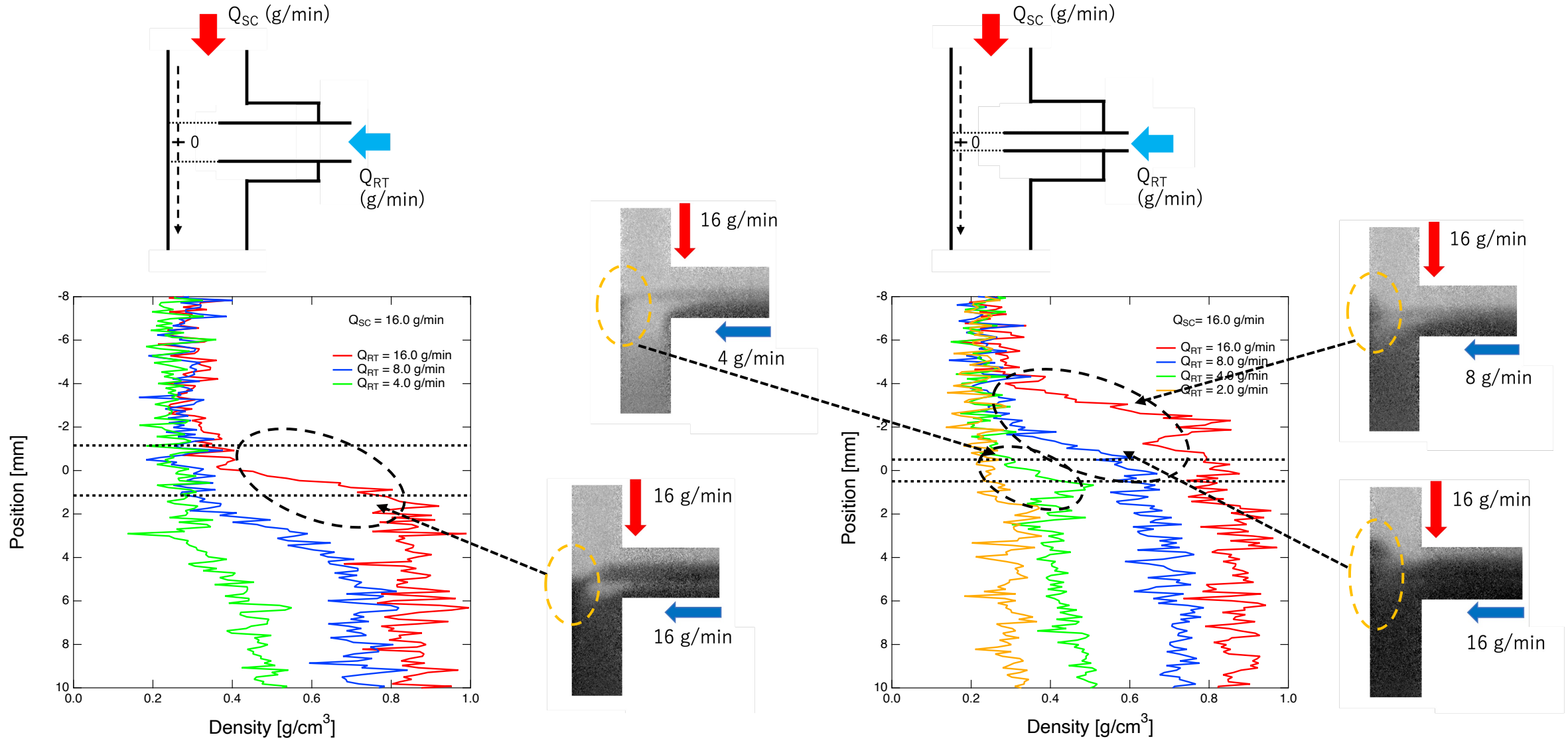
• 二重管構造を持つ混合部の方が急速に昇温されている

横管より高い位置で昇温されている

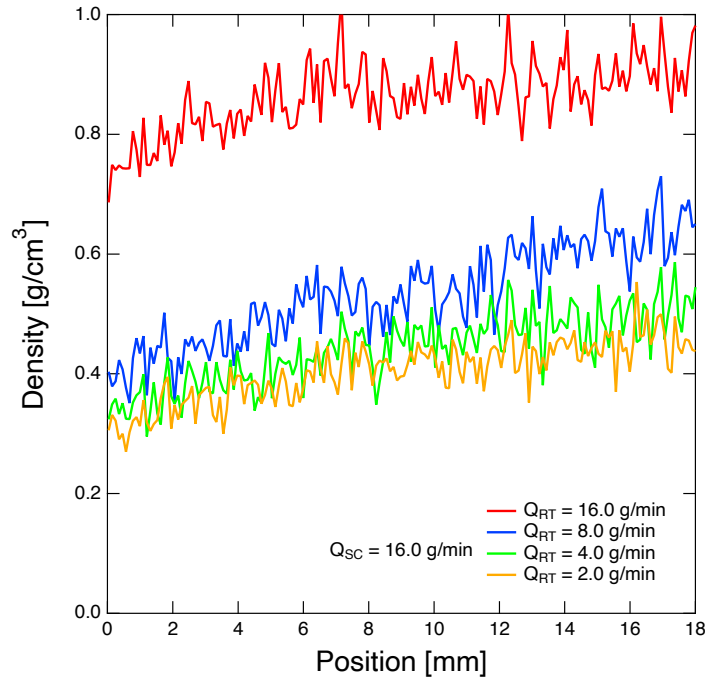
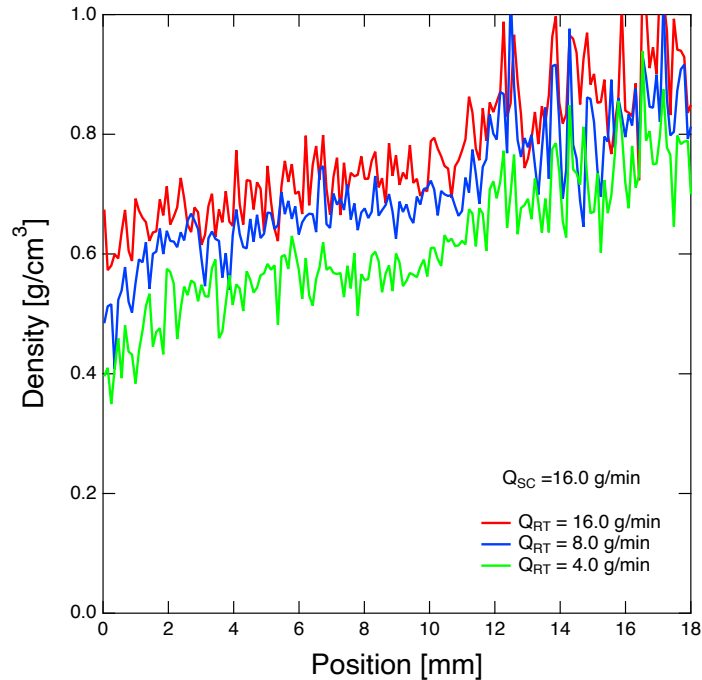
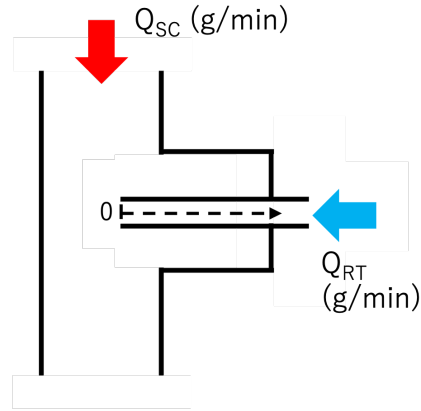
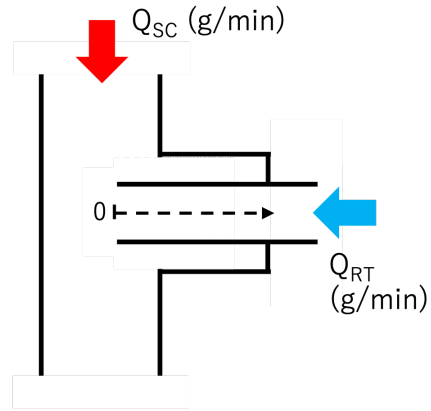
内壁への衝突の影響



# 水密度変化(縦管内壁)



# ・水密度変化(横管中心)



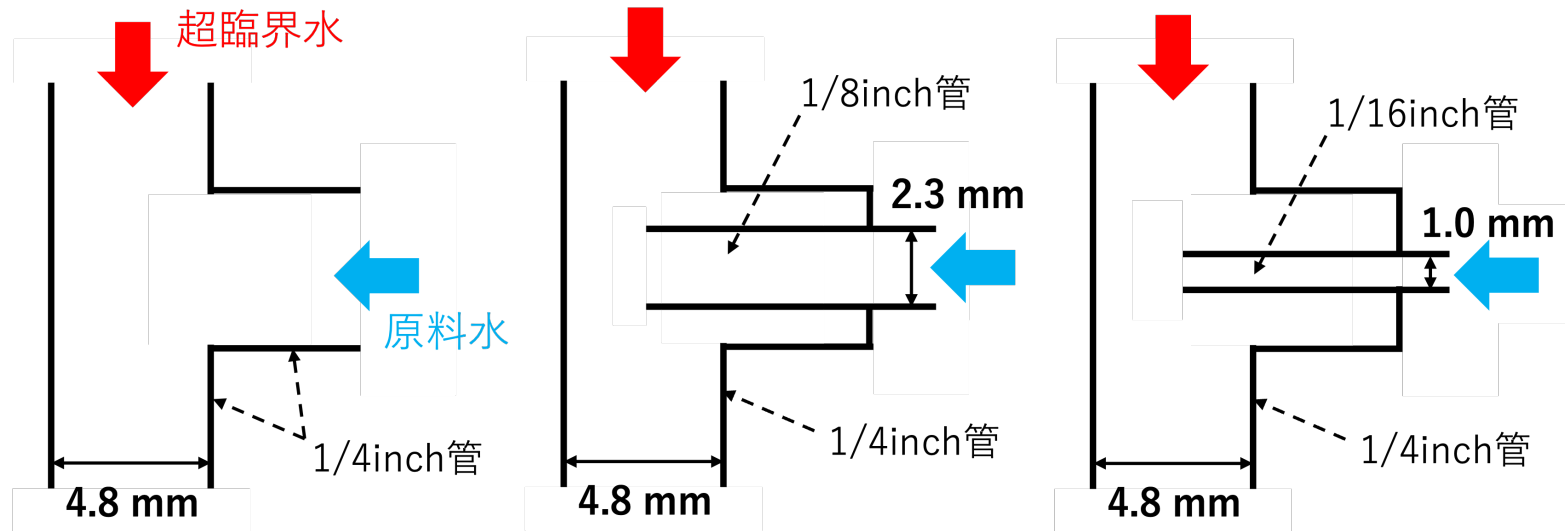
- ・ どちらの混合部でも縦管に近づくにつれて横管の室温水が昇温されている
- ・ 1/16inch管を挿入した混合部の方が横管内でより昇温されている



# ・ 酸化物ナノ粒子合成

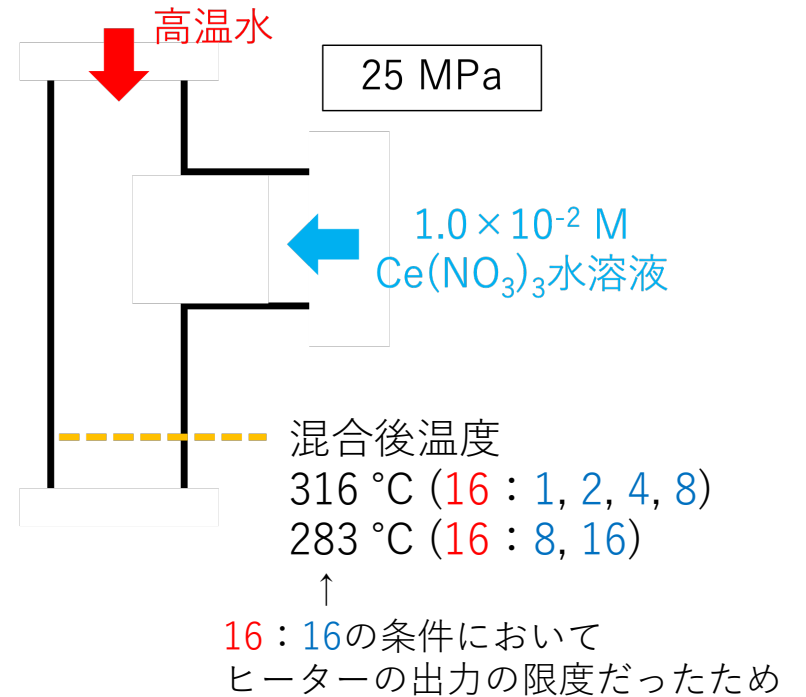
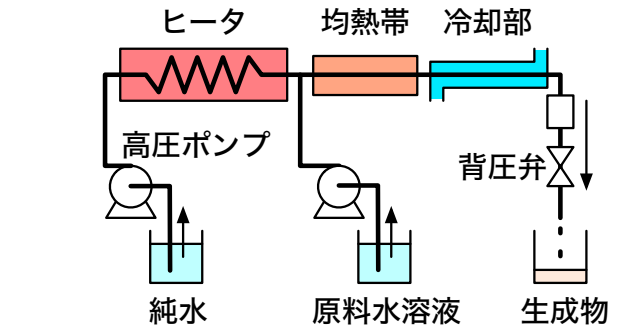
Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液を原料としてCeO<sub>2</sub>を合成

生成物を分離精製後、SEMで観察し粒径分布を評価



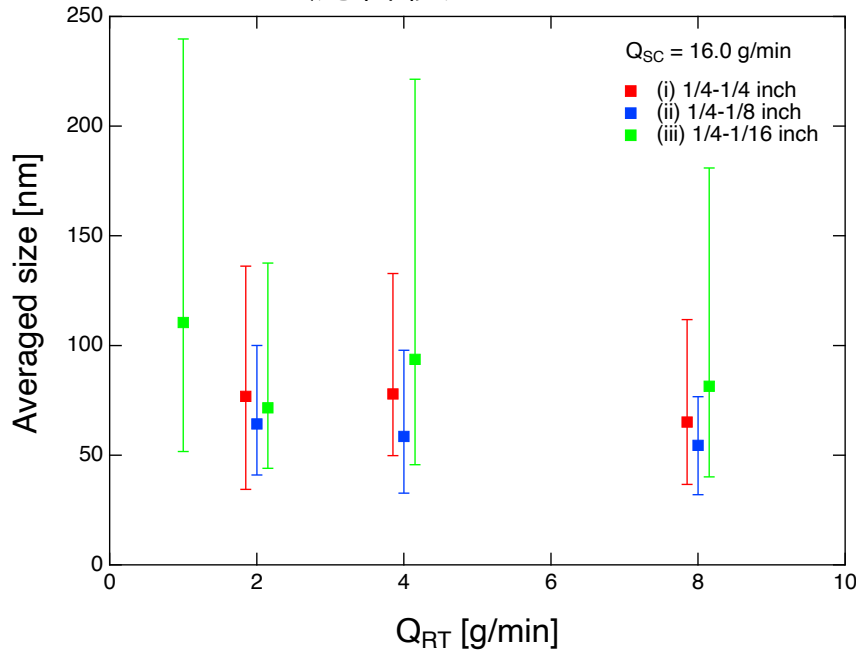
・ 3種類の混合部で粒径分布に違いが出るか

## 合成条件

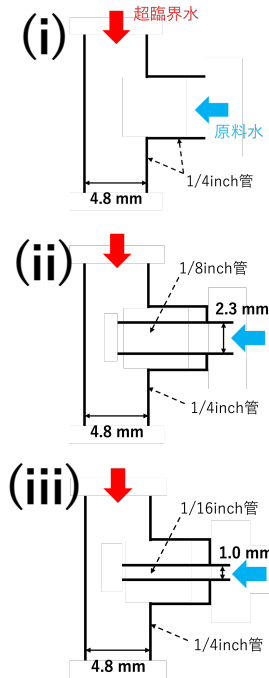
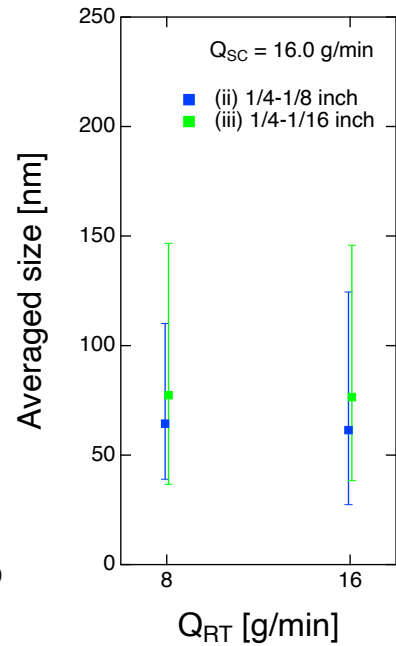


# 酸化セリウムナノ粒子の合成結果

混合後 316°C

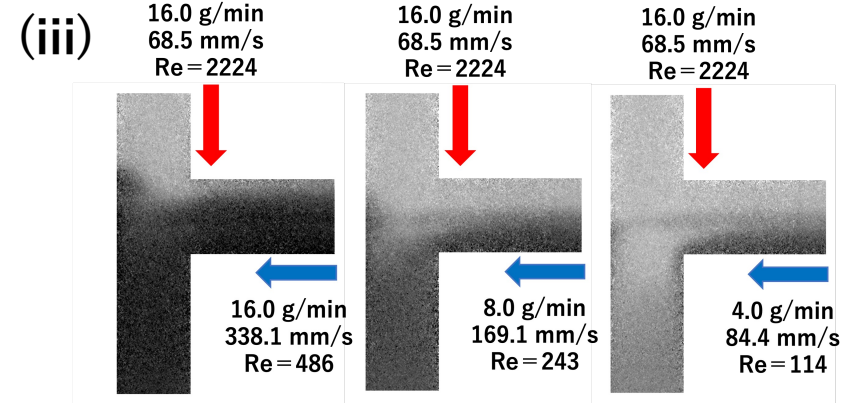
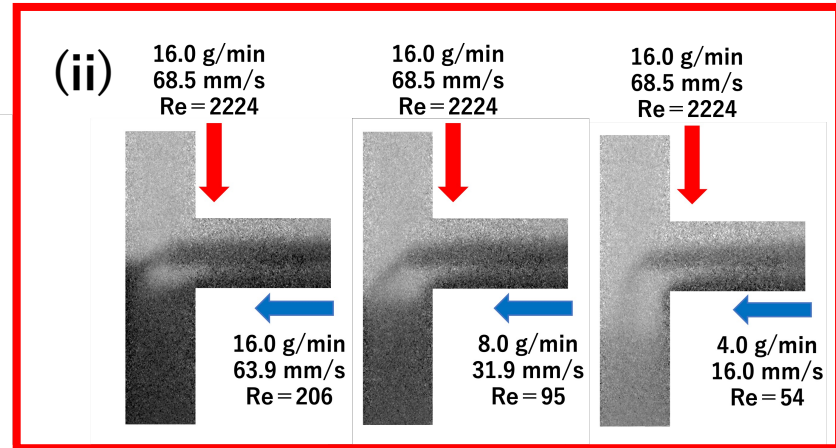
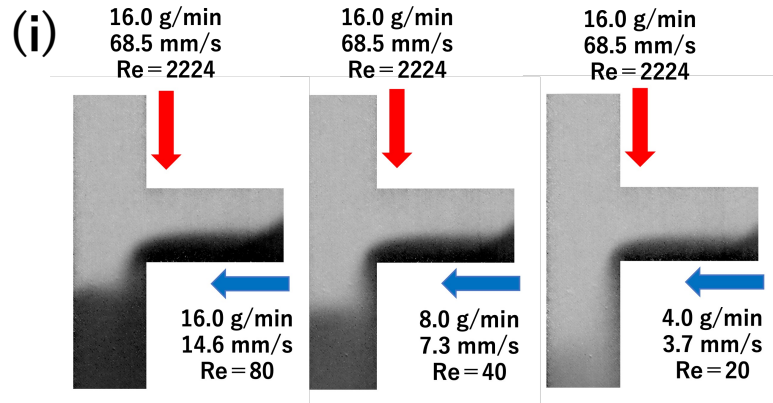


混合後 283°C

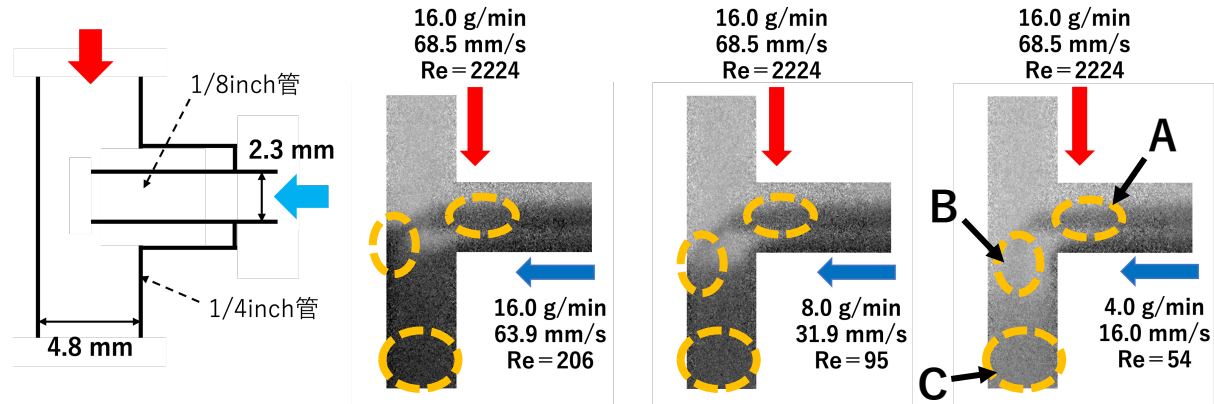


いずれの流量比でも (ii) の混合部で最も平均粒子径が小さくなった

どの流量比においても (ii) の混合部で最も均一かつ急速な混合が実現できている



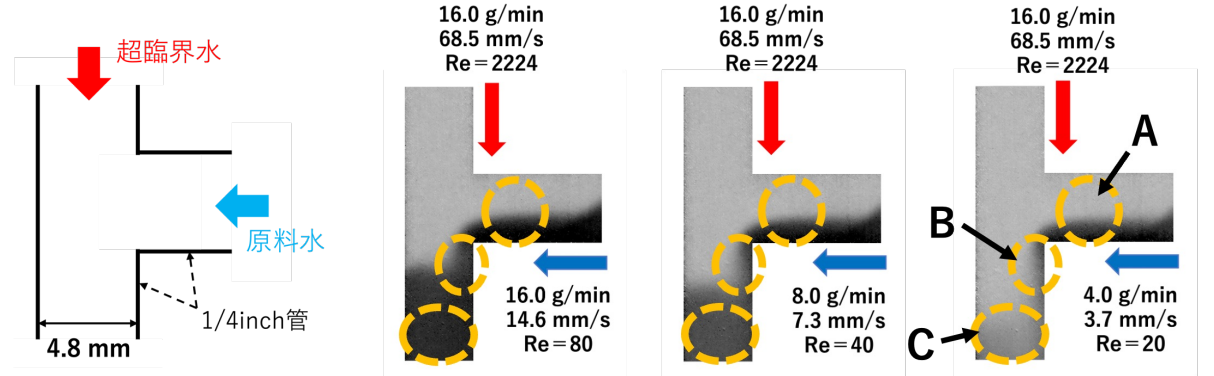
# 混合状態の違いが生成物に与える影響



**B**の位置で反応

急速な昇温により反応時間の短縮化  
均一な混合により昇温速度分布の均一化

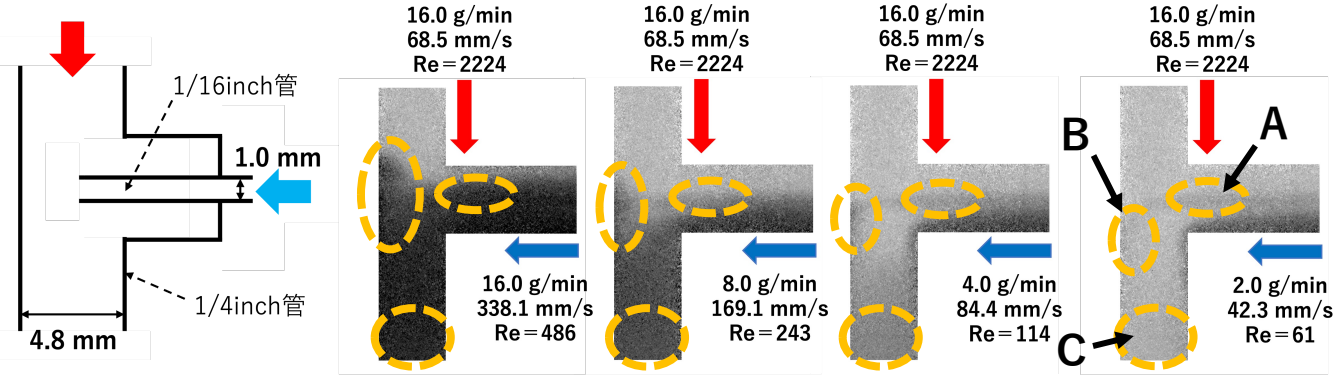
小さく、粒径分布の狭い生成物が合成



**A**の位置から反応→反応時間が長い

**A, B**の位置での不均一な混合  
→昇温速度が不均一

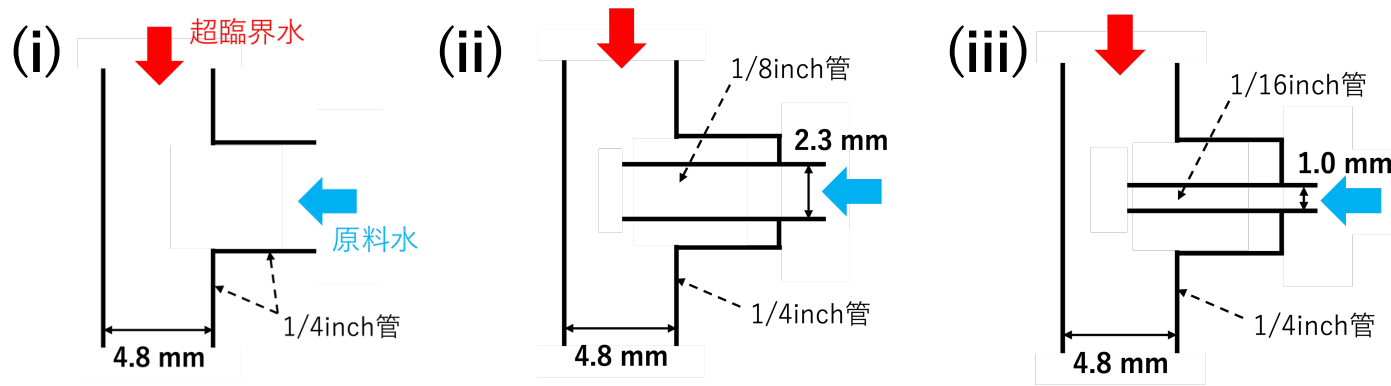
大きく、  
粒径分布の  
広い生成物



原料水流量が小さい場合  
横管内で昇温され、**A**の位置で反応  
→反応時間が長い

原料水流量が大きい場合  
**B**の位置で反応  
→壁への跳ね返りが大きく、滞留時間の増加、  
不均一な昇温

## ・まとめ



中性子ラジオグラフィを用いて  
左の3種類の混合部における  
原料-超臨界水の混合状態を  
可視化できた

(ii)の混合部において、最も均一かつ急速な混合が観察でき、  
小さく、粒径分布の狭い $\text{CeO}_2$ ナノ粒子の合成ができた

縦管に対して内径が1/2程度の横管を挿入した二重管構造の混合部において、  
均一かつ急速に混合可能で、小さく、粒径分布の狭い金属酸化物ナノ粒子の  
合成に期待できる

原料室温水-超臨界水の混合状態についての計算も東北大・久保先生と行う予定

## ・謝辞

中性子ラジオグラフィ測定はJAEA JRR-3、および京都大学複合原子力科学研究所にて行いました。  
実験にご協力いただいた栗田圭輔氏、飯倉寛氏、大平直也先生、伊藤大介先生、齊藤泰司先生に感謝申し上げます。