

[22030]

中性子ラジオグラフィによる超臨界水熱合成場の解析 Neutron Radiography Study on the Supercritical Hydrothermal Synthesis

高見誠一^{#,A)}, 久保正樹^{B)}, 飯倉 寛^{C)}, 栗田圭輔^{C)}
Seiichi Takami^{#,A)}, Masaki Kubo^{B)}, Hiroshi Iikura^{C)}, Keisuke Kurita^{C)}
A) Nagoya University, B) Tohoku University, C) Japan Atomic Energy Agency

Abstract

Supercritical hydrothermal synthesis is a method to produce metal oxide nanoparticles in water at around 400°C. We have synthesized various metal oxide nanoparticles using either flow-type or batch-type reactors. Previous researches suggested that the flow and phase behaviors of reactant solution affected the size of the produced nanoparticles. However, the behaviors of reactant solution were unclear, because hydrothermal synthesis was performed in reactors made with thick stainless steel. In this project, we tried to visualize the behaviors of the reactant solution using neutron radiography. In this year, we successfully visualized the dynamic flow behavior of the reactant solution at a mixer of a flow-type supercritical hydrothermal reactor. We also visualized the phase behavior of reactant solution in a batch-type reactor.

Keyword: flow behavior, phase behavior, reactant solution, metal oxide nanoparticle

1. 諸言

金属酸化物ナノ粒子の超臨界水熱合成とは、250~300 気圧程度の加圧下で金属イオンを含む原料水溶液を水の臨界点である 374°C 以上に加熱することで、金属イオンを水と反応させて金属酸化物のナノ粒子を合成する手法である。回分式装置を用いて行う場合、原料水溶液は高温高压反応容器中に封入され、これを外部からの熱伝導により 400°C 程度まで昇温させる。一方、流通式装置を用いて超臨界水熱合成を行う場合、高压ポンプで室温の原料水溶液を供給すると共に、別の高圧ポンプで供給した純水をヒータで 400°C 程度まで加熱し、両者を T 字型混合部において混合する。これまで様々な金属酸化物の合成を行ってきたが、反応装置内における反応溶液の挙動は明らかとなっていなかった。

一方、我々は流通式装置内において原料水溶液と加熱水が混合する過程を中性子ラジオグラフィにより明らかにしてきた^[1-3]。これまで、上方から供給される超臨界水が室温水を供給する横管の上部に流入する挙動などを明らかにしてきたが、中性子線の強度や視野の制約により、動的挙動の解明や回分式装置内における反応過程などを明らかにすることは困難であった。そこで本研究では、JRR-3 において中性子ラジオグラフィを行うことで、超臨界水熱合成の過程を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2.1 流通式合成における混合ダイナミクスの評価

中性子ラジオグラフィ測定は、JRR-3 のビームポート 7R で行った。Fig. 1 に示すように高压ポンプ、ヒータ、チラーを 7R のハッチ内に設置し、天井のアクセス孔を經由して流量及び温度を調節すると共に、混合部近傍の温度、系全体の圧力などをモニタリングした。中性子線の減衰は水密度により決まるため、中性子ラジオグラフィ測定では金属塩水溶液に代わ

り純水を供給した。高压ポンプを用いて純水を供給し、ヒータを通過させることで加熱する一方、もう 1 つの高压ポンプを用いて純水を供給して内径 4.8 mm の T 字型混合部において混合した。T 字型混合部は、重力方向にある直線状流路に対して水平方向からもう 1 つの流路が交差するように設置した。ヒータは上方の管及び横管のいずれにも設置し、実験条件に応じて温度を設定した。流量は超臨界水 8.0 or 12.0 g/min, 室温水 2.0 or 3.0 g/min とし、混合前後の温度を 390, 379 °C, 圧力 25 MPa とした。混合後の水は熱交換器により室温程度に冷却し、これを再度流通式装置に供給した。ハッチ内の換気を行うことで、実験中にハッチ内の室温が大きく上昇することはなかった。運転中の流通式装置の混合部に中性子線を照射し、60 fps のフレームレートで混合過程を撮像した。

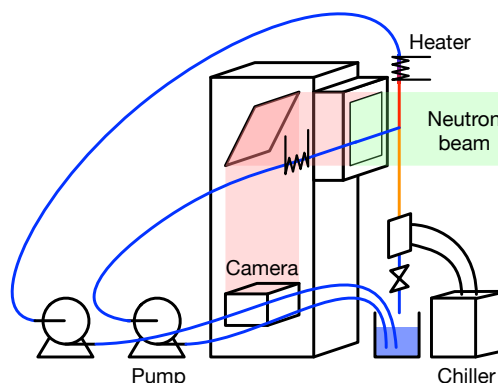


Figure 1. Schematics of experimental apparatus.

2.2 回分式装置内における反応溶液挙動の観察

回分式水熱合成過程における反応溶液の挙動を明らかにするため、通常の合成実験で用いているのと

e-mail: takami.seiichi@material.nagoya-u.ac.jp

[22030]

同じ反応器を使用して観測を行った。回分式反応器は外径が 16 mm、肉厚が 5 mm のステンレス製円筒管から構成されており、内容積は 5.0 cm³ である。その内部を可視化できるように中性子線の透過方向にスリットを持つヒータを製作して外部から加熱を行った。内部の温度は熱電対を反応管内部に挿入して測定した。ヒータは鉛直方向に立て、内部に 1.25 cm³ の純水ないし 2.0 cm³ の硝酸ガドリニウム水溶液を封入し、400°Cまで加熱した。

3. 結果と考察

3.1 流通式合成における混合ダイナミクスの評価

本実験では、重力方向の直線流路に対し、水平方向から流路が交差する T 字型混合部において、上方ないし水平方向から超臨界水を供給した際のダイナミクス測定を行った。超臨界水および室温水をそれぞれ 12.0, 3.0 g/min の流量で供給した際の吸光度像のスナップショットを Fig. 2 に示す。

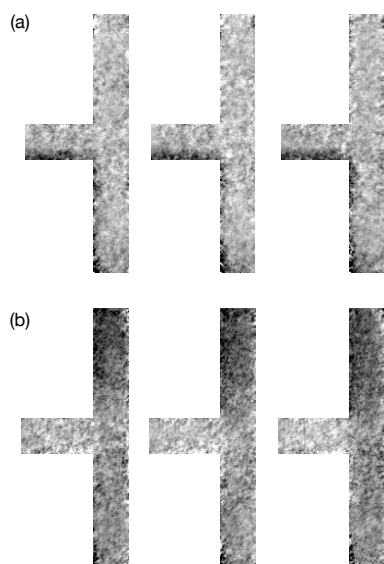


Figure 2. Snapshots of the neutron radiography images at a mixer in flow-type reactor when supercritical water was supplied from (a) top and (b) side.

上方から超臨界水を供給した場合、Fig. 2a に示すように横管の下部に密度の高い室温水が流れる一方、横管の上部は水密度が低く明るく示される高温水で占められることが明らかとなった。この様子は、各スナップショット像でほぼ同様である。一方、横管から超臨界水を供給した場合 (Fig. 2b)、超臨界水が供給される横管が明るく示され、混合部の上方にも密度の小さい部分が存在することがわかる。これは、横管から供給された超臨界水の密度が低いために縦方向の管内で上方に浮上するためである。ここで、スナップショット間を比較すると、各像で明るい領域が異なることがわかる。これは、上方からは密度の低い水が供給されるため、渦の形成や流れの不安定性が存在するためと考える。このような挙動は、静的な中性子ラジオグラフィ測定から想定されて

いたものの、実際に確認されたのは初めてである。今後、さらに時間分解能の高い測定を試みるとともに、別の混合部形状における混合過程の評価を行う。

3.2 回分式装置内における反応溶液挙動の観察

内容積が 5.0 mL の回分式反応装置に 1.25 mL の純水を封入後、400°Cまで加熱しつつ観察したラジオグラフィ像より、液相・気相で存在する水の体積を評価した結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3 には、水の気液平衡物性より予測した各温度における液相・気相の体積を併せて曲線で示す。これより、温度上昇に伴う熱膨張のため液相の水の体積が増加する過程は予測通りであったが、温度が 150°C付近で液体の体積が急激に減少し、その後、増加・減少することが明らかになった。150°C付近における水の挙動を詳しく見ると突沸に似た現象が観察された。これは、温度上昇に伴って気液平衡が成立するには水の十分な蒸発が必要である一方、反応管の形状が細長く、気液界面の面積が小さいため気相側の圧力が十分に上昇しなかったためと考える。この突沸に似た現象は、s 硝酸ガドリニウム水溶液を封入した場合にも確認された。この現象は、液相の水からの蒸発が遅い場合に発生すると考えられ、反応管を横にして合成する場合と縦にして合成する場合で、反応溶液の挙動および生成物に変化する可能性がある。今後、実際に酸化物を合成して生成物に対する影響があるかを検証する。

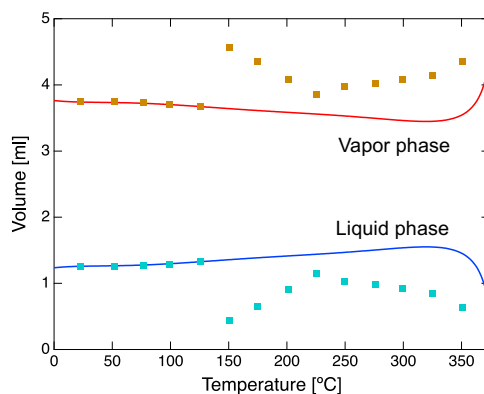


Figure 3. Volumes of liquid and vapor phase water in a batch type reactor.

4. 結言

金属酸化物ナノ粒子の超臨界水熱合成において生成物に影響を与えることが指摘されてきた原料水溶液の挙動を、流通式装置と回分式装置の2種類の装置において中性子ラジオグラフィ法により明らかにする事に成功した。

参考文献

- [1] S. Takami, et al., *J. Supercrit. Fluids* **63**, 46 (2012).
- [2] K. Sugioka, et al., *AIChE J.* **60**, 1169 (2014).
- [3] K. Sugioka, et al., *J. Supercrit. Fluids* **109**, 43 (2016).