

[2023105101]

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 under pressurized conditions. We have synthesized various metal oxide nanoparticles using either flow-type or batch-type reactors. Previous experiments have 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 visualized the mixing behavior in different mixer components of a flow-type supercritical hydrothermal reactor. We also compared the phase behavior of reactant solution in a batch-type reactor that was positioned either vertically or horizontally.

Keyword: supercritical water, synthesis of nanoparticles, phase behavior, 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、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、外部からの加熱により 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、別の高压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、これまでに我々は中性子ラジオグラフィ法を用いて流通式装置の混合部における超臨界水と室温水の混合過程を明らかにする^[1-3,5]とともに、混合部形状が混合過程^[4]に与える影響を明らかにしてきた。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、流通式装置を用いた幅広い条件において混合部形状が混合過程に与える影響を評価するとともに、回分式装置における反応溶液の挙動を解明することを目的とした実験を行った。

2. 実験方法

2.1 流通式装置における混合過程の評価

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。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用いた。内径 4.8 mm の T 字型混合部を用い、鉛直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設置した。超臨界水を上方から下方に流すと同時に、横管に内径 1.0 ないし 2.3 mm のチューブを挿入し、これから室温の純水を供給して混合した。超臨界水および室温水の流量はそれぞれ 16.0, 4.0~16.0 g/min とし、混合前の温度を 390 °C、圧力を 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。

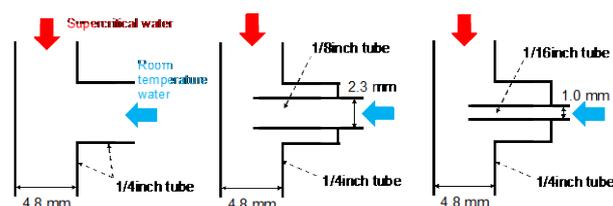


Figure 1. Mixers used in this study.

2.2 回分式装置内における溶液挙動の観察

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、合成実験と同様の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。これまでの実験より、反応器を縦および横に設置して合成する

[2023105101]

と生成したナノ粒子のサイズが異なることが明らかとなっており、中性子ラジオグラフィ観察でも 2 通りの設置方法を試み、内部に 1.5 ないし 2.5 cm³ の純水を封入して 400°C まで加熱した。

3. 結果と考察

3.1 流通式装置における混合過程の評価

本実験では、Fig. 1 に示す 3 種類の混合部を用いて超臨界水と室温水の混合過程を観察した。これらの混合部を用いた超臨界水と室温水との混合過程の中性子ラジオグラフィ像を Fig. 2 に示す。

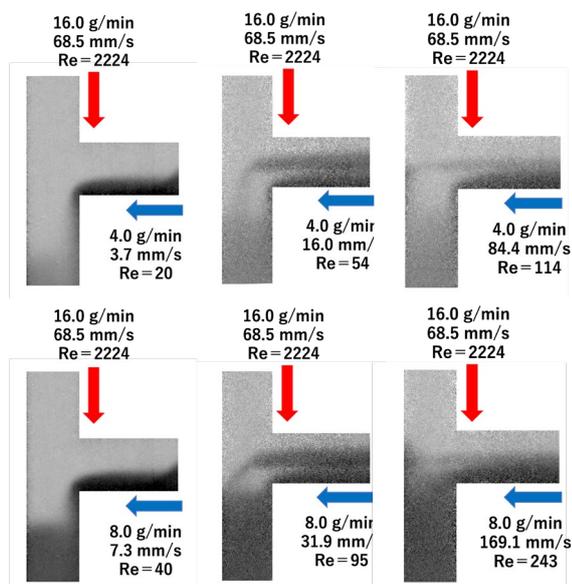


Figure 2. Neutron radiography image of the mixing behavior using different mixers.

このように、同じ流量・温度の超臨界水および室温水を混合した場合でも、混合部の形状により混合過程が大きく異なることが明らかとなった。この測定とは別に、この 3 種類の混合部を用いた酸化セリウムナノ粒子を合成した結果、横方向から 1/8 inch 管を挿入した場合、生成したナノ粒子のサイズが最も小さくなった。これより、混合過程が合成したナノ粒子の影響を与えること、均一な混合により生成するナノ粒子のサイズを小さくすることが可能であることが示された。

3.2 回分式装置内における溶液挙動の観察

内容積が 5.0 mL の回分式反応装置に 1.5 mL の純水を封入後、縦置きおよび横置きに設置して 400°C まで加熱しつつ中性子ラジオグラフィ像を観察した。この像より液相として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、横置きの場合は気液平衡物性より予測した液相体積と同様であったが、縦置きの場合は 150°C 付近で液体の体積が急激に減少

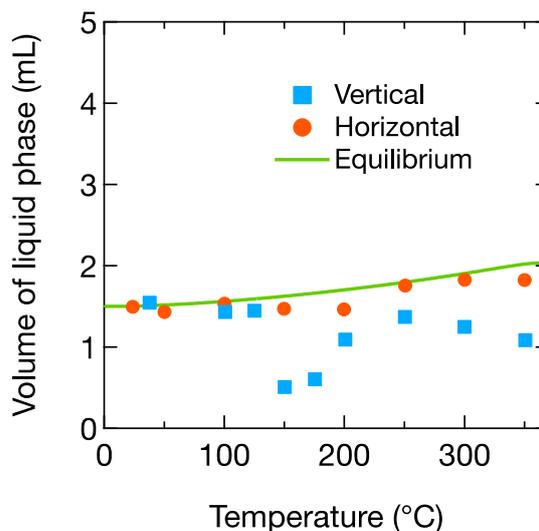


Figure 3. Neutron radiography image of the mixing behavior using different mixers.

し、その後、増加することが明らかになった。150°C 付近における中性子ラジオグラフィ像を見ると、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。一方、横置きにすると気液界面の面積が大きく十分に蒸発が進むため、気相側の圧力が十分に高くなり突沸しなかったと考える。この観察とは別に、回分式反応器を用いて酸化鉄ナノ粒子の合成を行った所、横置きと縦置きで合成したナノ粒子のサイズ分布が異なり、中性子ラジオグラフィ像より観察した反応器内の溶液挙動が生成するナノ粒子のサイズに影響することが明らかとなった。

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。今後、さらに反応溶液の挙動と生成物との関係を明らかにする。

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).
- [4] K. Sato, et al., *React. Chem. Engineer.* **8**, 1449 (2023).
- [5] R. Sasaki, et al., *J. Phys. Conf. Ser.* **2605**, 012029 (2023).