

回分式水熱合成装置の昇温過程 における反応溶液挙動の評価

1) 名大・工, 2) 東北大・工, 3) JAEA

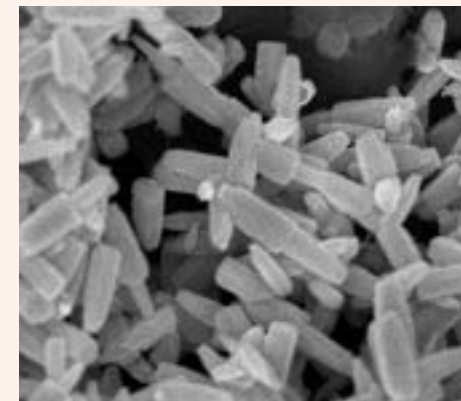
黒野泰平¹, 松岡拓実¹, 高見誠一¹, 久保正樹²
飯倉寛³, 栗田圭輔³, 原山勲³

金属酸化物の物性と用途

金属酸化物
磁性が大きい
高い誘電性
触媒作用

→
ナノ粒子化
比表面積の拡大
量子サイズ効果

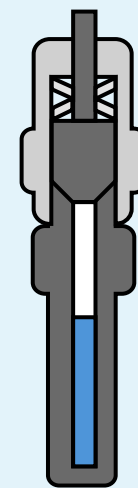
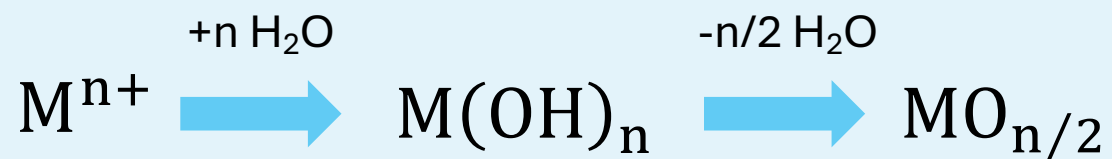
金属酸化物ナノ粒子
触媒
ガスセンサ
医療応用



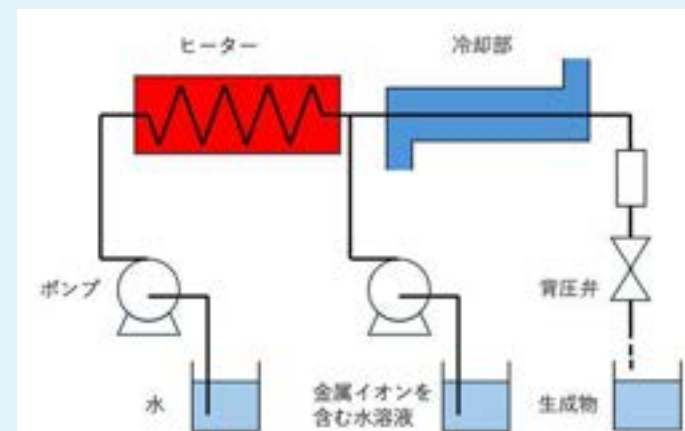
金属酸化物ナノ粒子の合成方法

ゾルゲル法、ソルボサーマル法、水熱合成法

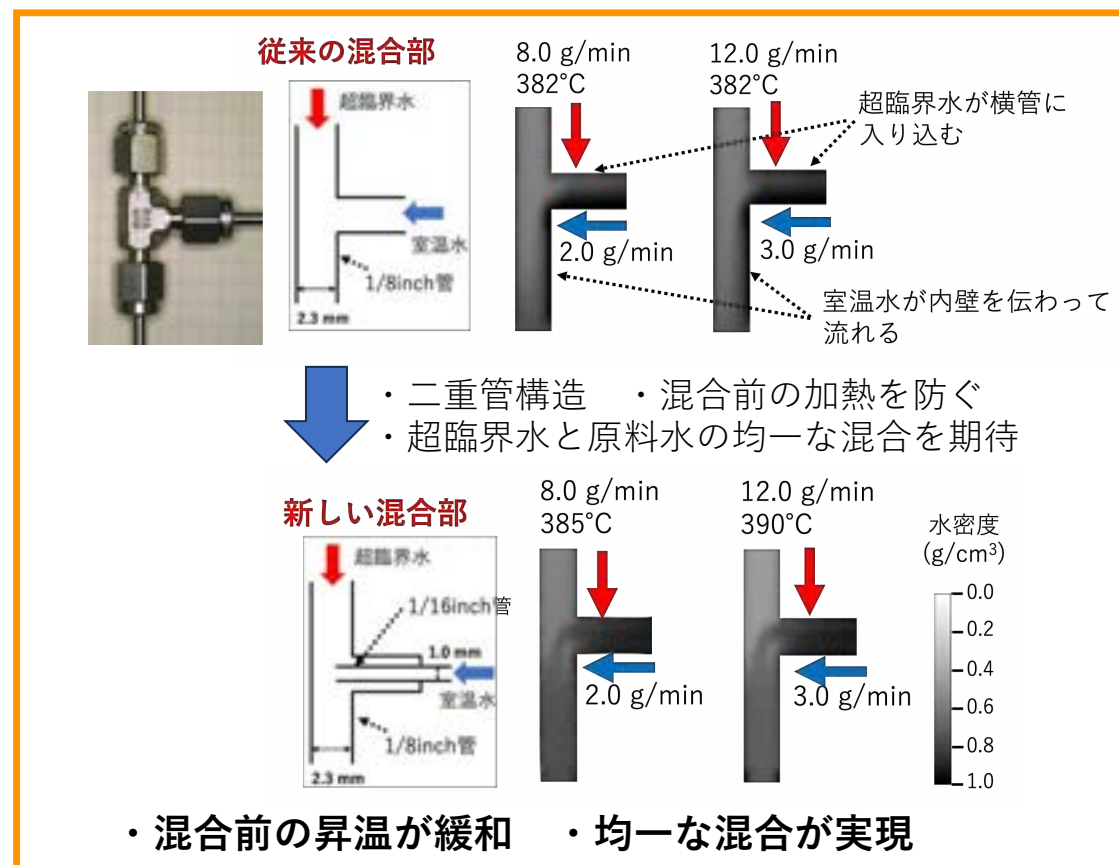
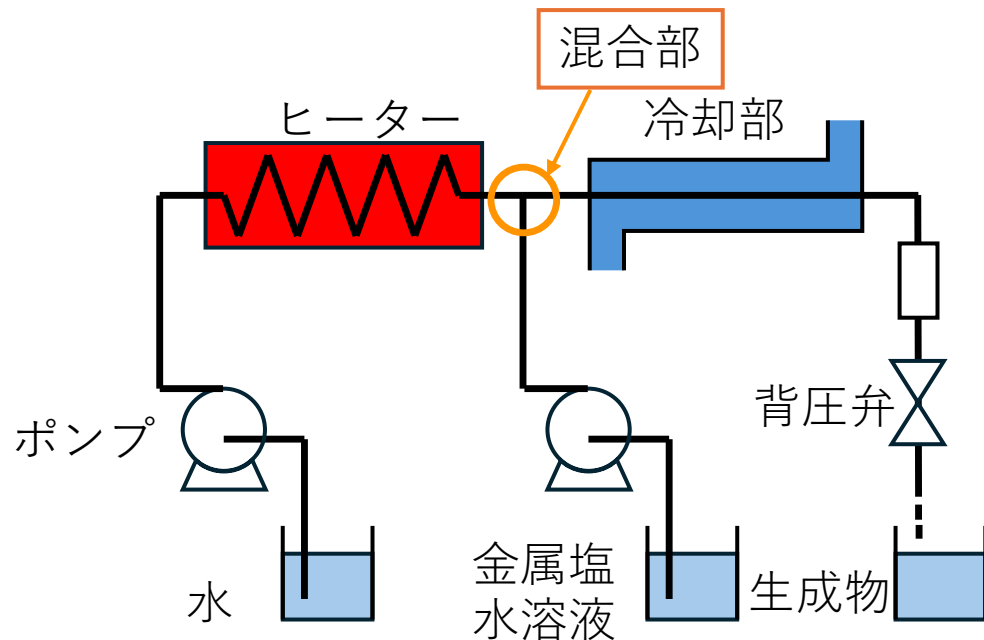
- ・水熱合成
水を媒体とし、安価で安全な合成方法



回分式反応器



流通式反応器



- 流通式反応器の新しい混合部の形状を提案した
- 中性子ラジオグラフィーにより新しい混合部では均一な混合を実現できることを明らかにした



回分式反応器でも同様に可視化を試みた

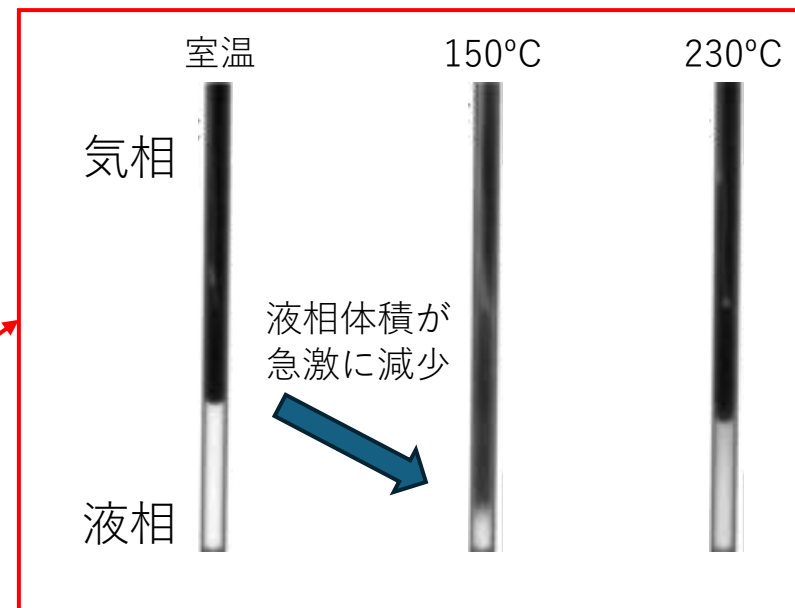
これまでの研究

縦置きにした回分式反応器内部に封入した反応溶液が、昇温過程において突沸のような挙動を示した



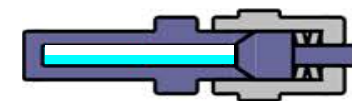
- 横置きでは気液界面が広くなるため突沸しない？
- 生成物への影響は？

反応器下部の様子

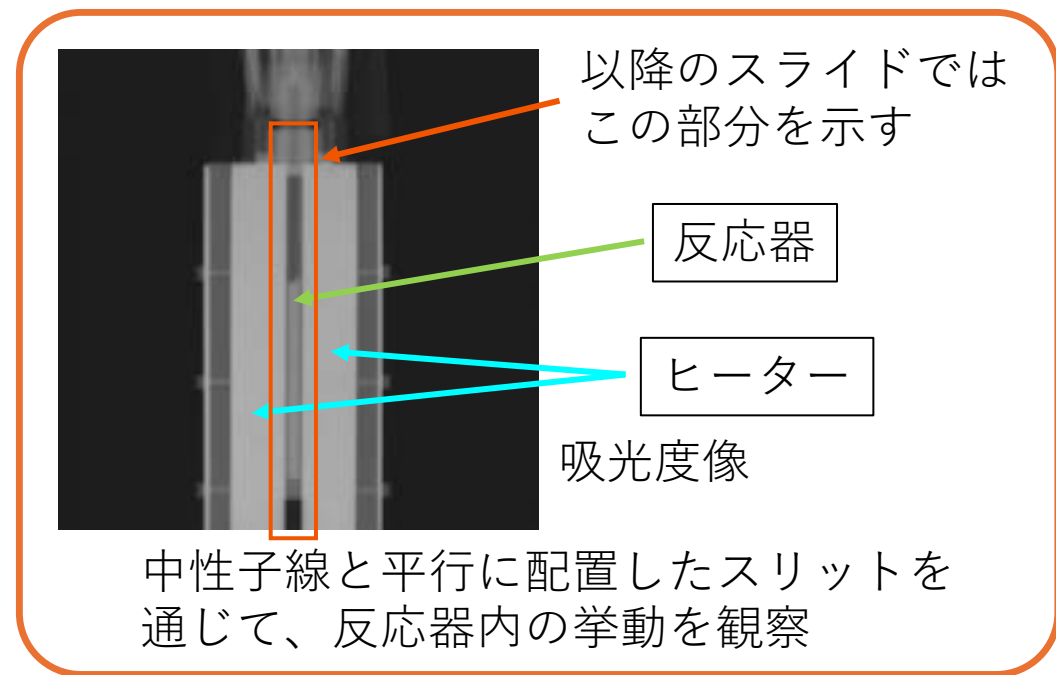
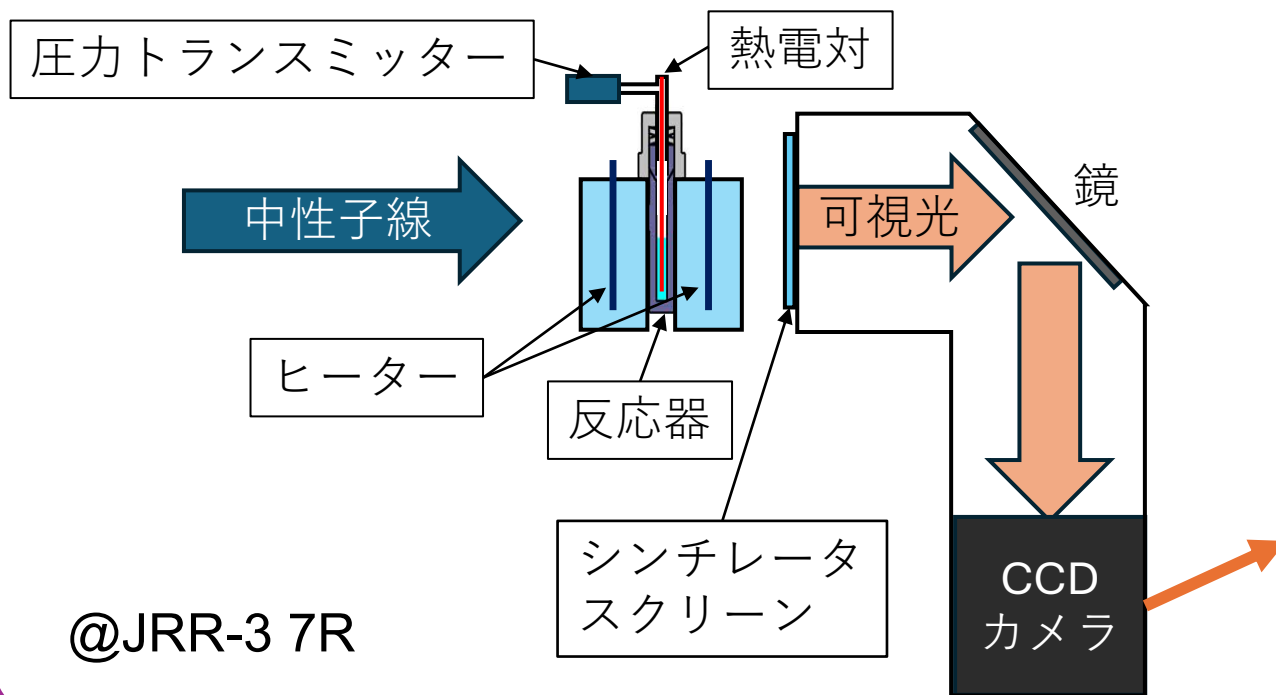


本研究の目的

回分式反応器を縦、横置きしたときの昇温過程を可視化し、溶液の挙動を比較するとともに、生成物への影響を評価する



中性子ラジオグラフィーを用い昇温過程における反応溶液の挙動を観察



・実験条件

回分式反応器の容積：5 mL
内径：5 mm
高さ：25 cm
水 2.5 mL 縦、横置き

・撮像条件

カメラANDOR iKON-L 936 レンズNikon Nikkor F1.4
2048 x 2048 pixels 16 bits/pixel
露光時間 1.2 s
昇温過程を2.5 sごとの連続写真で観察

横置き反応器内における反応溶液の挙動

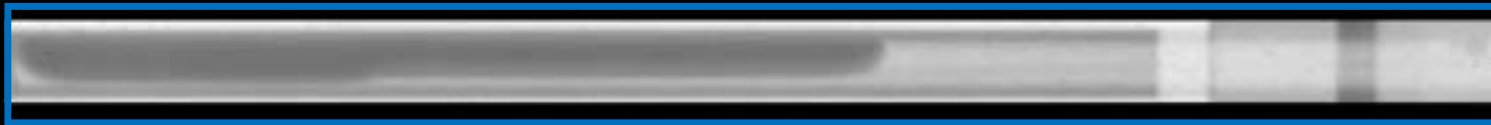
5

反応器内部の温度

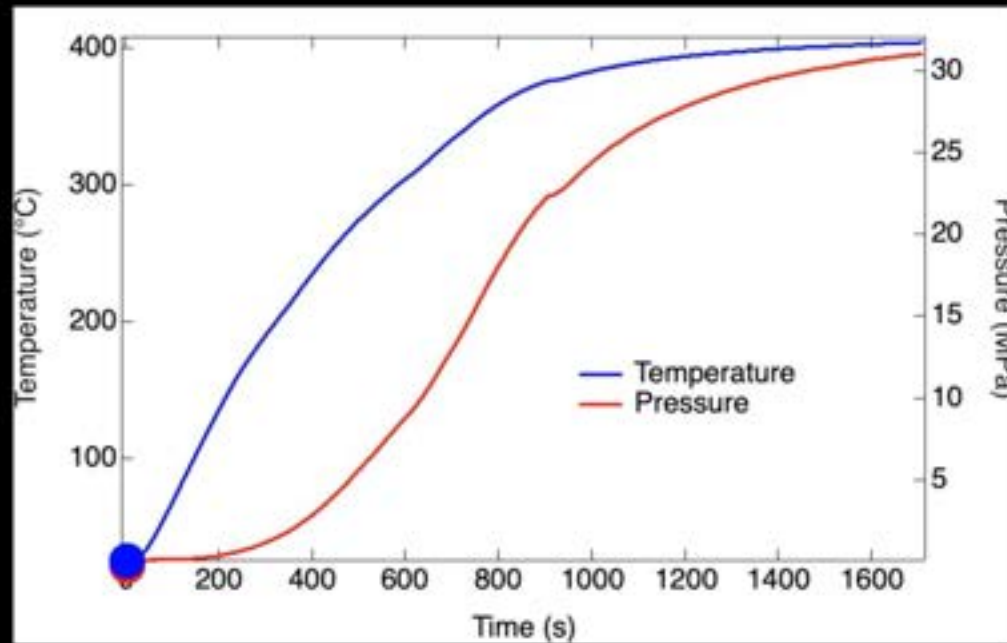
25.6 °C

圧力

0.31 MPa



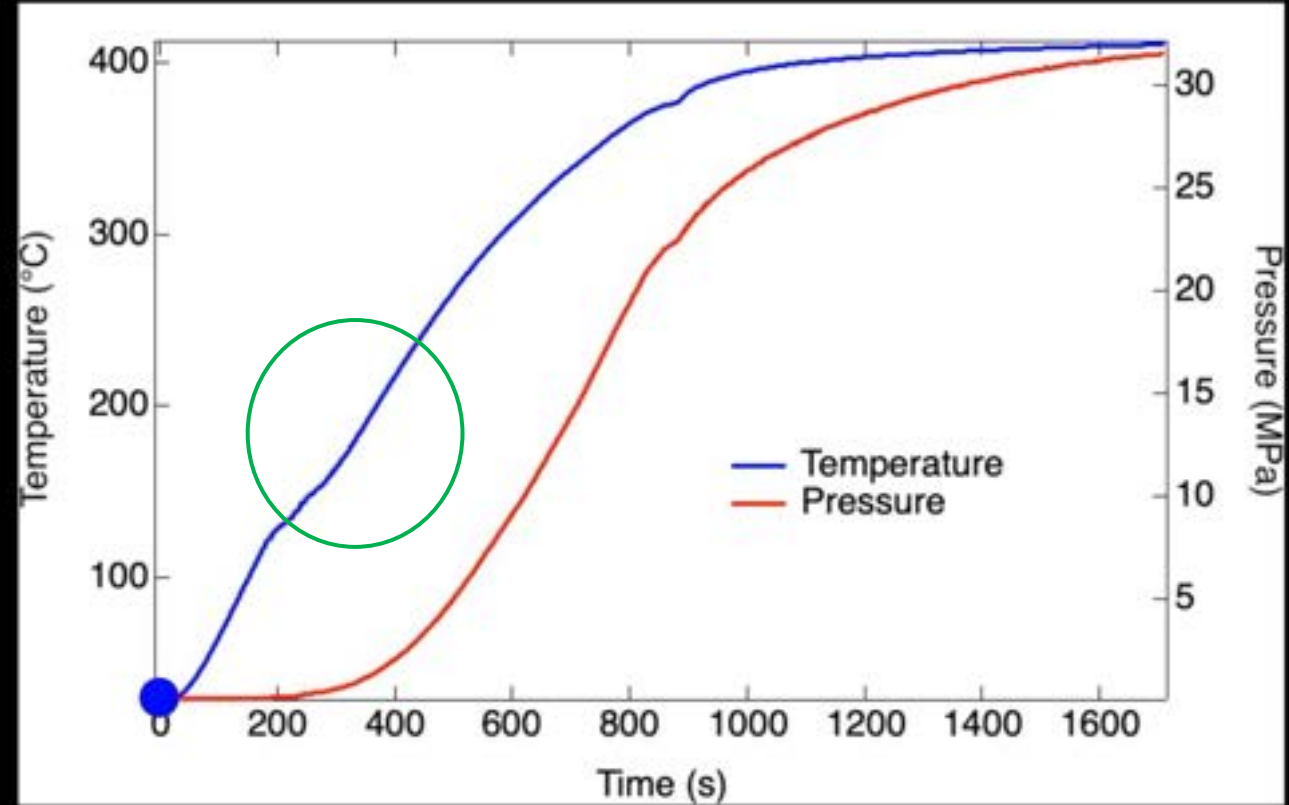
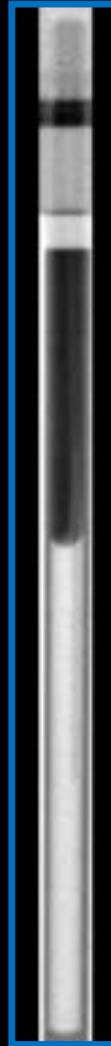
吸光度像



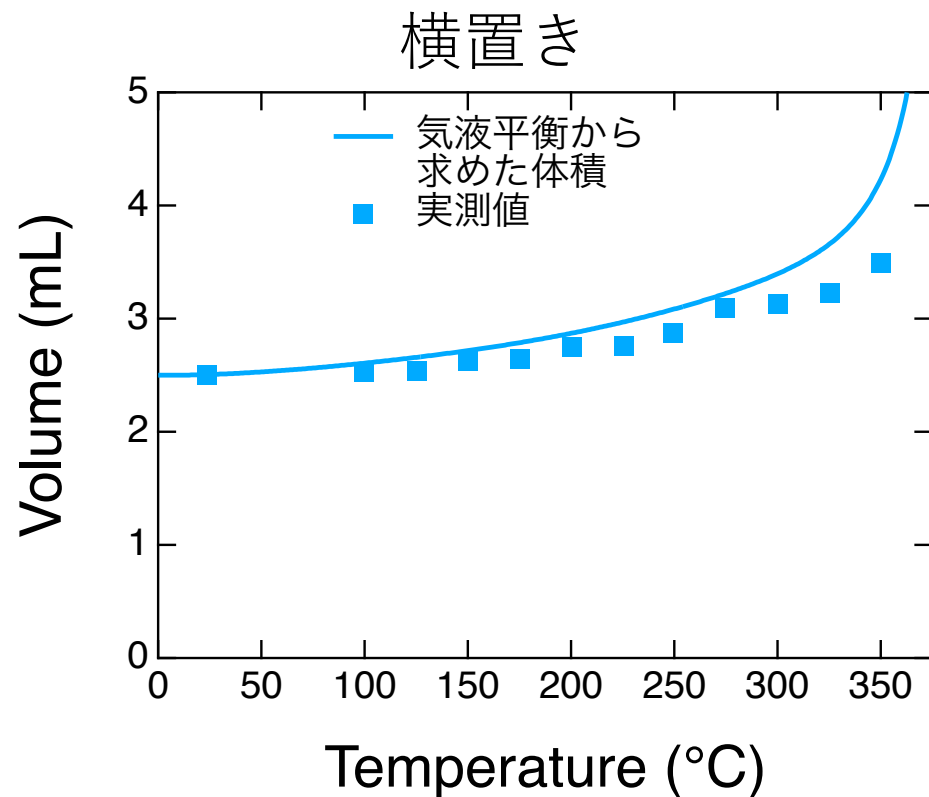
突沸は見られなかった

反応器
内部の
温度
圧力

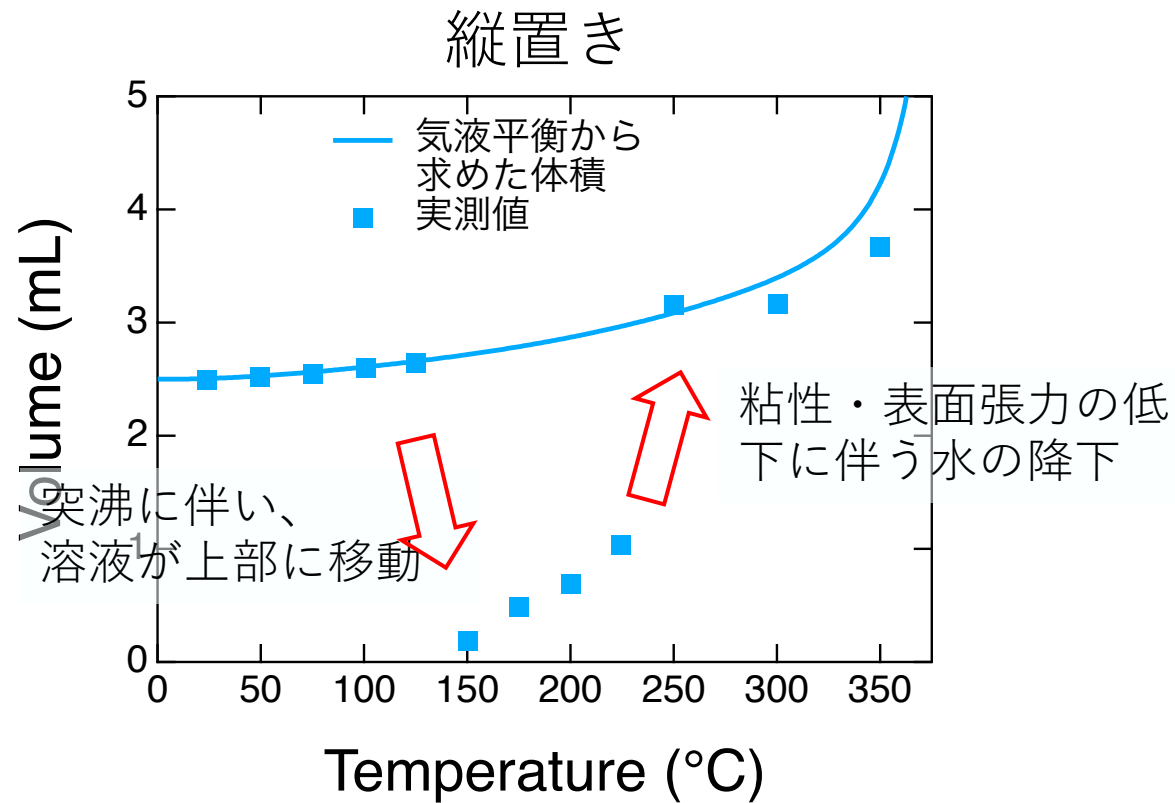
29 °C
0.34 MPa



120 °C付近で突沸が見られた。

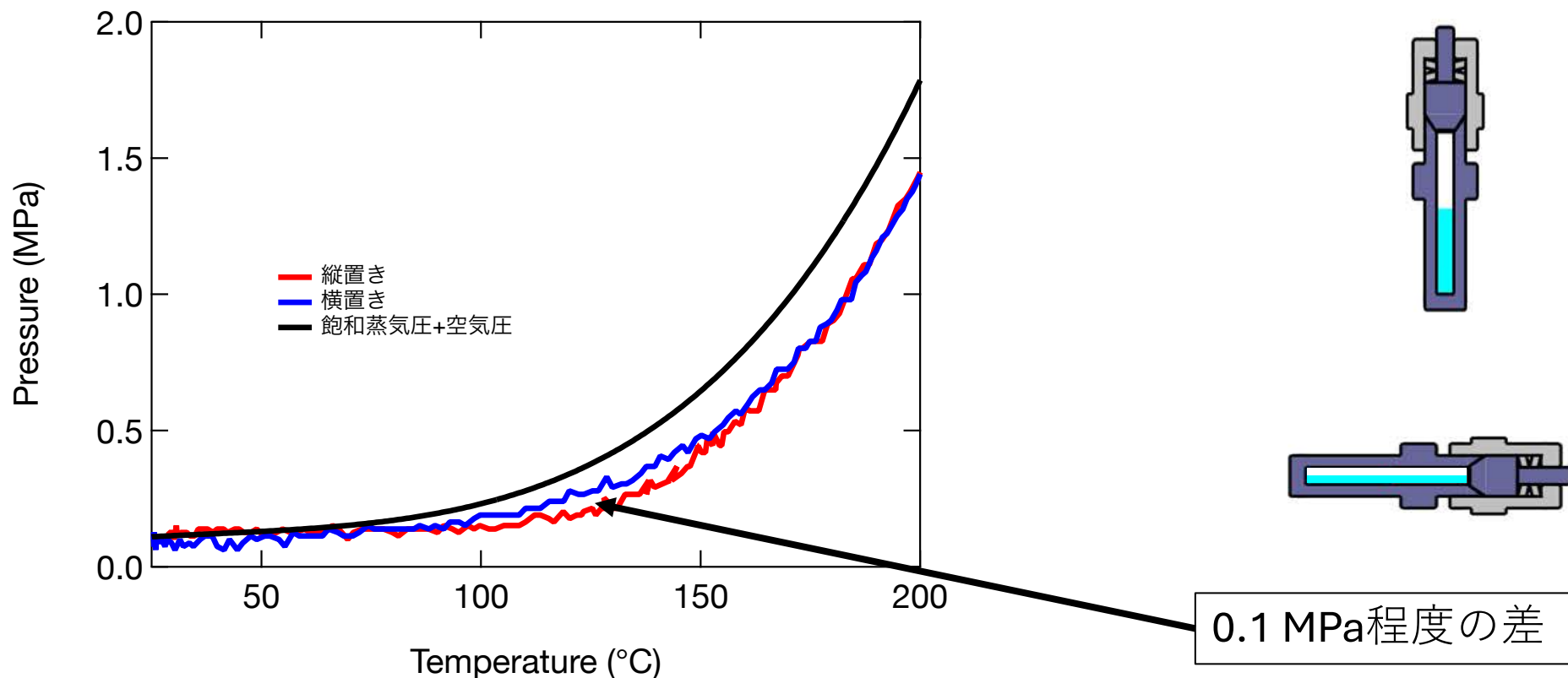


気液平衡で説明される



突沸に伴う溶液の移動

このような挙動の差の原因は？
横置きで突沸が生じないのは、十分な蒸気発生があるから？



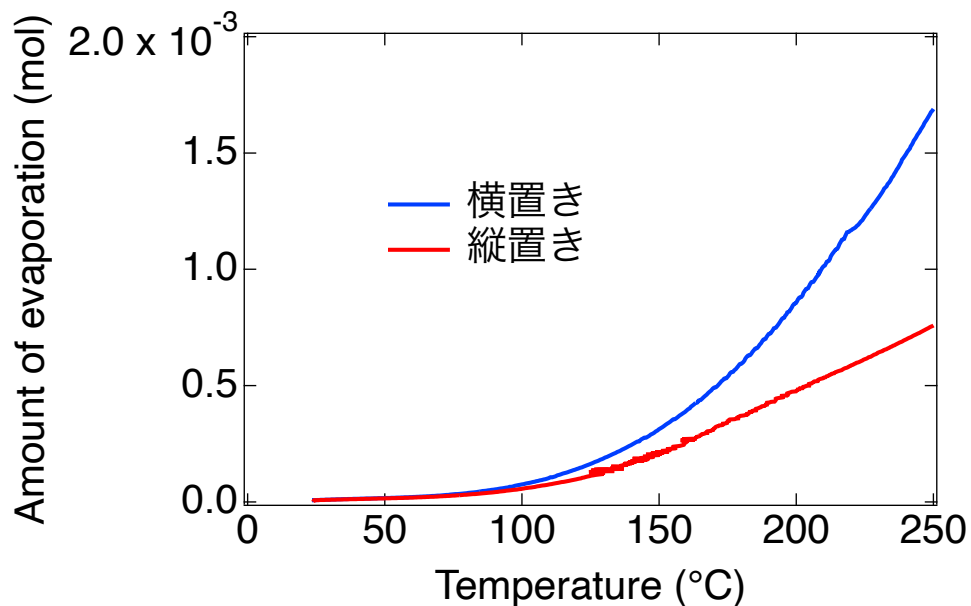
120 °C付近で突沸の起こった縦置きの時より、横置きの方が圧力は大きかった。

向きによる蒸発量の差の影響？

実験装置の置き方が蒸発量に与える影響

9

水蒸気の拡散律速を仮定し、反応器の配置が水の蒸発量及び水蒸気圧に与える影響を評価する



液相から気相への物質移動流束 J ($\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$)は

$$J = \frac{Sh \cdot D}{L} (C_s - C_0)$$

C_s : 飽和蒸気量 (mol/m^3)、 C_0 : 気相中の蒸気量 (mol/m^3)

D : 拡散係数 (m^2/s)、 Sh : シャーウッド数 ($Sh=1$)、

L : 代表長 5 mm (内径)

これに縦置き、横置きそれぞれの場合の気液界面積をかけて蒸発量 n (mol)を得た。

横置きでは蒸発量が多く、気液平衡を保ったまま昇温された。一方、縦置きの場合、気液界面積が狭いため蒸発量が十分になく圧力上昇が遅かった。

このような反応溶液の挙動は、回分式反応器を用いた酸化物ナノ粒子の生成についてどの様に影響を与えるのか？

反応器の置き方が生成物に与える影響を評価した

- 実験

反応器の置き方のみを変えて酸化鉄、酸化亜鉛の合成

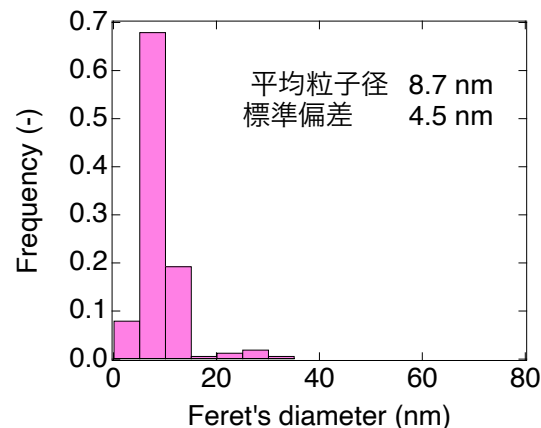
原料	濃度	合成温度	合成時間	pH	置き方
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$	0.10 M	300 °C	10 min	1.7	縦 横
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	0.10 M	300 °C	10 min	6.7	縦 横

評価方法

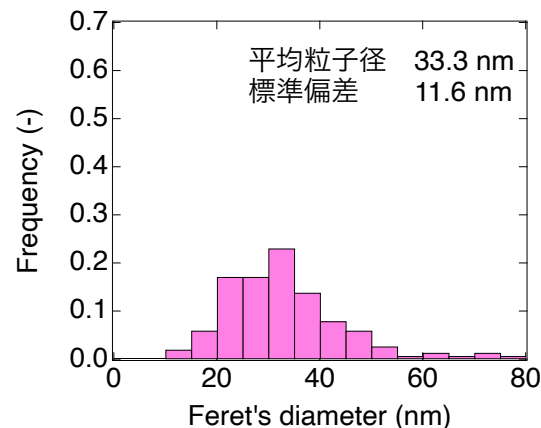
XRD：結晶相の同定 SEM、TEM：粒子径の評価

Fe₂O₃

横置き

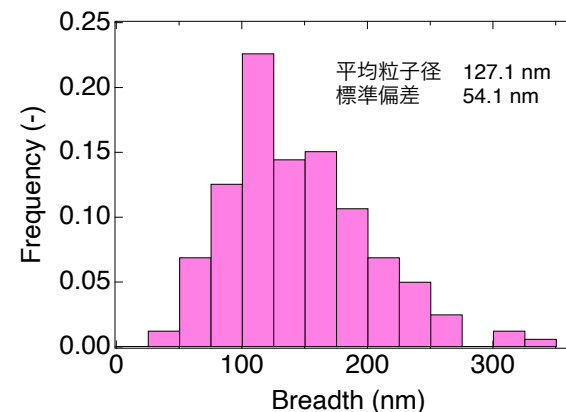


縦置き

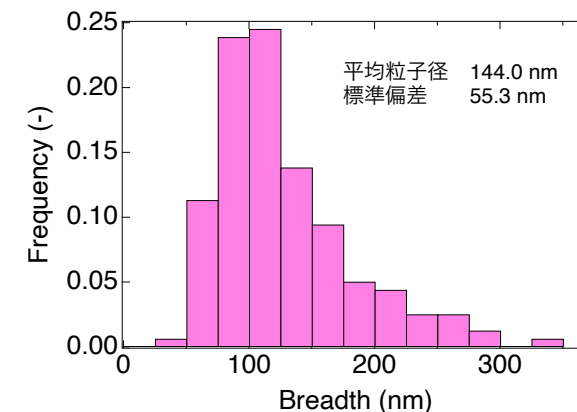


ZnO

横置き



縦置き



■ 100nm

■ 100nm

縦置きでは粒径が大きく、
粒径分布が広がった

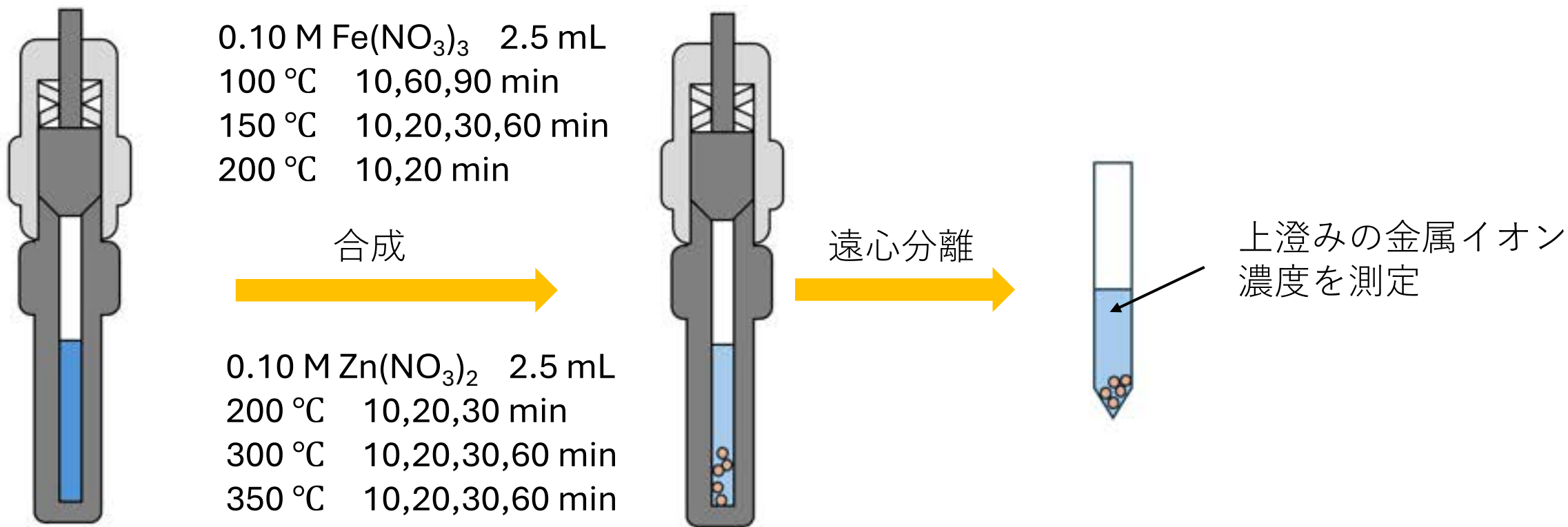
粒子径・粒径分布に
大きな差が生じなかった

なぜ酸化物の種類により縦置き・横置きがサイズに影響を及ぼす？
金属イオンの反応温度の違い？

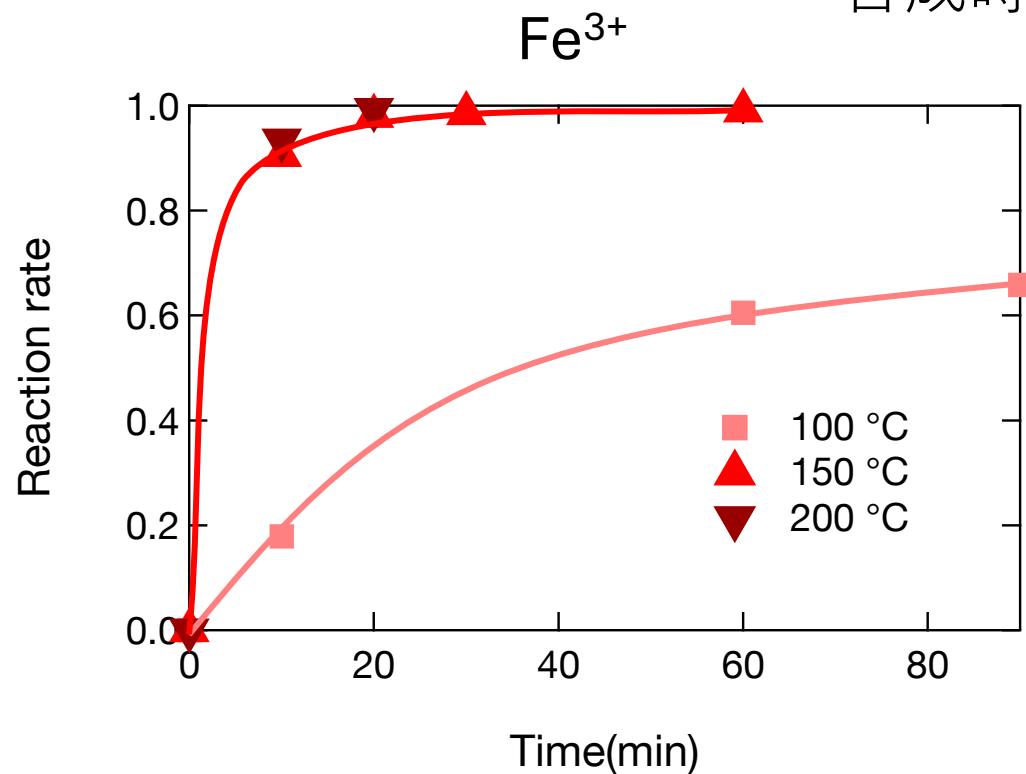
- 実験

0.10 M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、0.10 M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ を合成時間を変えて合成

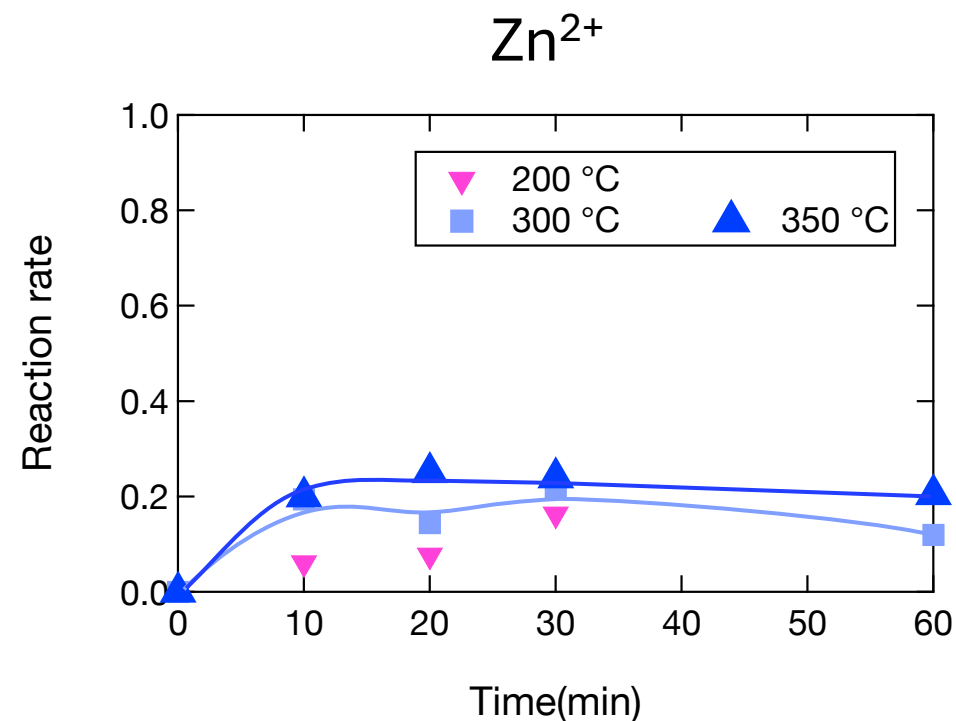
内容物を全て取り出し、遠心分離を12000 rpm 15分で2回行い沈澱を取り除く
上澄みを取り出し、ICP-AESにより含有 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} の濃度を測定



合成時間と反応率の関係



100 °C～150 °Cで反応が進む



350 °Cでも反応がほとんど進んでいない

反応温度の低い Fe^{3+} で、反応器の置き方が生成物に影響を与えた

- ✓ 回分式超臨界水熱合成装置について、中性子ラジオグラフィを用いて昇温過程の溶液挙動を観察した。
- ✓ 観察の結果から、縦置きと横置きでは昇温過程の水の挙動に違いがあり縦置きの場合では水位の急激な変化が見られた一方で、横置きの場合にはそのような変化は見られなかった。
- ✓ 圧力の測定結果から、横置きと縦置きで反応器内部の圧力に差があり、この差が突沸の原因だと考えられる。
- ✓ 粒子合成の結果、酸化鉄では横置きの方が粒子サイズが小さくなった。酸化亜鉛では回分式反応器の置き方による粒子サイズの違いは見られなかった。