

遠隔業務を加速するための水熱合成のその場観察技術の応用検討: 工, 応化, 助教麻川明俊

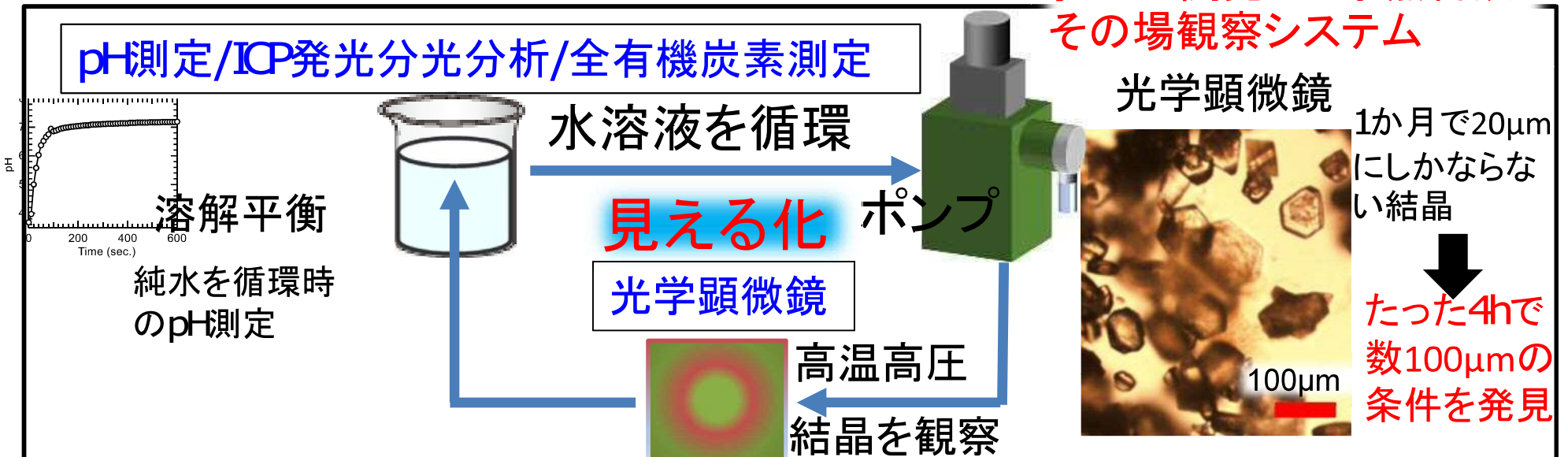
水熱合成の容器



耐熱・耐圧⇒結晶化
ブラックボックス

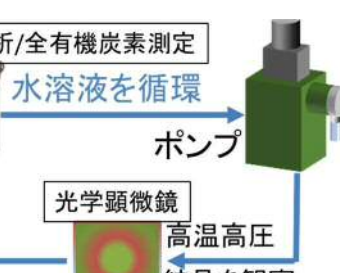
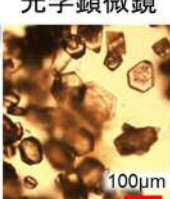
- 1) 溶液中の濃度やpHの変化をパソコンやカメラでモニター: 濃度の下がり具合、平衡に達する時間を確認できる
- 2) 成長/溶解する結晶を顕微鏡のカメラを通してモニター: 十分なサイズに達した、設定条件の改善の必要性を確認できる
- 3) 実際に1mmの結晶作りに挑戦: 効率よく条件を検討

我々の開発した水熱合成
その場観察システム



本システムとpH計測、ICP発光分析、全有機炭素測定装置、及び光学顕微鏡を繋ぐことで、**水熱合成中の溶液と結晶の状態をリアルタイムでモニターでき、遠隔で生産管理が可能**であると分かった。

研究成果報告書

主研究者	麻川 明俊	所属	工学部応用科学科
共同研究者	特になし		
研究課題名			
遠隔業務を加速するための水熱合成のその場観察技術の応用検討			
研究内容と成果の概要			
水熱合成法とは高温高压水を活用した材料合成法のこと、半導体、セメント、触媒、生体材料など様々な材料で水熱合成法は利用されている。しかしながら、水熱合成は耐圧・耐熱の密閉容器を使用するため、条件出しに試料を炉から何度も取り出し、確認しなければならない。一方で水熱合成において遠隔で結晶が成長していく様子を確認できれば、最適条件の検討や生産管理を合理的に進めることができる。すなわち、産業界に効率の良い労働をもたらすことができる。 申請者は循環型の水熱合成を光学顕微鏡でその場観察できるチャンバーを開発した（図 1）。それにより水熱合成においても遠隔操作の可能性が見えてきた。本申請ではノルセサイト $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ をモデル材とし、水熱合成に対して開発した観察技術の遠隔操作への応用を検討した。 ●水熱中の溶液濃度の計測方法：室温・常圧の様々な濃度の水溶液をポンプにより水熱その場観察チャンバーに導入し、チャンバー内で結晶化/溶解している溶液が大気圧中に戻ってきた時に pH を計測した。それにより平衡や濃度の減少を確認できた(図 1 左)。また、ICP 発光分析と全有機炭素測定を用いると、水熱中の Ba^{2+}、Mg^{2+}、CO_3^{2-} 濃度を計測できた。pH 計測、ICP 発光分析、全有機炭素測定装置と本システムを繋ぐことで、リアルタイムで水熱中の溶液を計測できると分かった。 ●水熱中の成長速度の計測：ノルセサイトは過飽和状態下であっても炭酸バリウムが存在しないと全く結晶成長しなくなることが分かった。また、3MPa、150℃程度でも大気圧下に比べて 40 倍近く成長速度が増加することが分かった。光学顕微鏡を用いることで、水熱中の成長速度を正確に計測できた。 ●1mm のノルセサイトを育成:大気圧下では一ヶ月で 20μm の結晶しか得られないが、3MPa、150℃で硝酸アンモニウム 1M を溶液に添加すると、わずか 8 時間で 100～200μm の結晶が得られた(図 1 右)。成長速度は 220 倍であった。硝酸アンモニウムの添加は結晶の育成に有効と分かった。 まとめ：本システムと pH 計測、ICP 発光分析、全有機炭素測定装置、及び光学顕微鏡を繋ぐことで、溶液と結晶の状態をリアルタイムでモニターでき、水熱合成に対し遠隔で生産管理が可能であると分かった。本研究では本システムが産業の現場においても有用であることが確認できた。			
pH測定/ICP発光分光分析/全有機炭素測定  Time (sec.)  水溶液を循環 ポンプ 光学顕微鏡 高温高压 結晶を観察 光学顕微鏡  100μm			
図1 開発した循環型水熱合成その場観察システムの遠隔業務への応用。溶液をpH測定、ICP発光分光分析、全有機炭素測定し、セル内の結晶を光学顕微鏡観察することで、水熱合成もリアルタイムでモニター可。			

研究進捗状況・研究成果の公表状況等

論文、学会等発表、実データの利用状況、研究の有用性を広めるための活動など

- 麻川 明俊*、小松 隆一、水熱合成でのノルセサイトの結晶成長、第 50 回結晶成長国内会議（2021 年度 10 月）
- 麻川 明俊*、小松 隆一、Gutzow と Toshev の理論を用いたノルセサイトの溶液媒介転移機構の解明、第 50 回結晶成長国内会議（2021 年度 10 月）
- 麻川 明俊*、小松 隆一、ルセサイトの水熱合成のその場観察、第 62 回高圧討論会（2021 年度 10 月）
- 麻川 明俊*、磯部 馨、畝田 廣志、越後 至、小松 隆一、相図により明らかになったノルセサイトの隠された安定性、日本地球惑星科学連合 2021 年（2021 年度 5 月）
- 磯部馨、麻川明俊*、越後至、菅光希、池邊稜、小松隆一、ノルセサイトの熱力学的安定性と水溶液中の Ba^{2+} 、 Mg^{2+} の比との相関、第 21 回 MRS-J 山口大学支部（2020 年度 1 月）
- 麻川明俊*、菅 光希、越後至、畝田廣志、磯部 馨、小松隆一、水熱条件下でのノルセサイト $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ の結晶成長、第 61 回高圧討論会（2020 年度 12 月）
- 麻川明俊*、越後至、池邊 稜、小松隆一、硝酸アンモニウム添加を用いた新圧電材料ノルセサイトの結晶育成、日本セラミックス協会九州支部 2020 年度秋季研究発表会（2020 年度 11 月）
- 菅光希、麻川明俊*、畝田廣志、越後至、磯部馨、小松隆一、ノルセサイト $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ の水熱条件での溶解度計測、日本セラミックス協会九州支部 2020 年度秋季研究発表会（2020 年度 11 月）
- 麻川明俊*、菅光希、畝田廣志、越後至、磯部馨、池邊稜、小松隆一、ノルセサイトの熱力学的安定性、第 49 回結晶成長国内会議（2020 年度 11 月）
- 越後至、麻川明俊*、池邊稜、菅光希、磯部馨、畝田廣志、小松隆一、ノルセサイトの大型化を目指した硝酸アンモニウム添加による溶解度の改善、第 49 回結晶成長国内会議（2020 年度 11 月）
- 麻川明俊、水熱合成中のノルセサイトの複雑な結晶成長を直接探る、2020 日本化学会中国四国支部（2020 年度 5 月）