15504

析出速度差を利用した複合粒子作製プロセスの開発

Development of a Particle Composite Process
using Difference in Crystallization Rate

援助対象者 Scholarship Student: 出未 祐人 Yuto DEKI

出未 祐人

同志社大学大学院理工学研究科 博士課程後期 2 年

Graduate school of Science and Engineering, Doshisha University, PhD Student (D2)

E-mail: eup1701@mail4.doshisha.ac.jp

研究指導者 Academic Leader: 白川 善幸 Yoshiyuki SHIRAKAWA

教授, Professor

E-mail: yshiraka@mail.doshisha.ac.jp

成果の概要

1. 緒言

セラミックス, 医薬品, 塗料といった私たちの非常に身近な製品に粉体粒子から作られる材料が利用されている。そのため, 多くの素材関連産業は新規機能性材料の創製を目的に, 粉体粒子に関する様々な研究を盛んに行っている。特に, 異種物質を接合し, 界面構造を制御することで新機能を発現させる複合化技術は, 新規機能性材料の創製手法として注目されている。

粒子の作製には様々な方法があるが, 本研究では二液間の相互溶解による過飽和度の変化を結晶化の駆動力とし界面上で結晶を析出, 成長させる手法である液-液界面晶析法による粒子生成を試みた。これまでの研究により, 接触させる有機溶媒種, 接触時間などのパラメータによる形態制御や多成分溶液からの複合粒子作製が可能であることが示されており, 新規複合化プロセスとして期待できる。しかし, 液-液界面晶析法において複合形態を決定する重要な因

子である析出速度に有機溶媒の種類および水溶液中の溶質量が与える影響については未だ十分に理解されていない。

そこで本研究では, 液-液界面晶析法による複合粒子作製において, 原料の濃度比および有機溶媒種が複合形態に与える影響を検討した。また, 有機溶媒の拡散速度およびそれぞれの溶質の析出量を測定することで析出速度に差が生じる理由についても考察した。

2. 実験方法および解析方法

モデル物質として塩化ナトリウムと3種類の試薬(グリシン, アラニン, システイン)を選択した。塩化ナトリウム水溶液にそれぞれの試薬を添加し, 異なる濃度比で混合溶液を調製した。その後, 溶液を有機溶媒中に吐出した。溶液が有機溶媒中に拡散し, 結晶が析出する様子をカメラ撮影した。得られた粒子の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。

次に, 溶媒の拡散速度を算出した。有機溶媒中に水の液滴の作製し, すべてが溶解するまで

をカメラで撮影した。拡散速度は液滴の表面積と体積の時間変化から求めた。また、平面界面を用いた液-液界面晶析法により、それぞれの溶質の析出量を測定した。このとき、4種の有機溶媒（1-ブタノール、2-ブタノール、2-ブタノン、2-メチル-1-プロパノール）を用いた。

3. 実験結果および考察

3.1 析出挙動および粒子形態の観察

塩化ナトリウムとグリシンを様々な割合で加えた混合溶液を使用したときの SEM 画像を Fig. 1 に示す。グリシンの場合、いずれの割合においても塩化ナトリウムよりもグリシンが先に析出した。グリシンの結晶はシリンジの先端付近から析出し、柱状に成長した。その後、液滴の下部より塩化ナトリウムの結晶が析出し、先に析出していたグリシンの結晶に付着するような形となった。

塩化ナトリウムとアラニンも様々な割合で加えた混合溶液を使用したときの SEM 画像を Fig. 2 に示す。グリシンの時と同様に、アラニンがシリンジの先端付近で析出し、液滴の下部から析出した塩化ナトリウムがアラニンの結晶に付着するような形となった。塩化ナトリウム

の割合が多い場合 (Fig. 2 (b))、塩化ナトリウムの結晶が先に液滴の全体から析出し、その後アラニンの結晶が析出した。塩化ナトリウムの結晶が多量に液滴の全体から析出したことで、液滴の形を保ったまま徐々に溶液が拡散して小さくなり、球状の凝集体が得られた。この場合塩化ナトリウムが外側を覆った複合粒子となった。

塩化ナトリウムとシステインを様々な割合で加えた混合溶液を使用したときの SEM 画像を Fig. 3 に示す。システインの割合が多い場合 (Fig. 3 (a))、塩化ナトリウムが外側に、塩化ナトリウムの割合が多い場合 (Fig. 3 (b))、析出挙動の観察より、システインの割合が多い場合、先に L-システインの結晶が全体から析出し、後から塩化ナトリウムの結晶が有機溶媒側へと突き出したような形で析出していることがわかった。また、塩化ナトリウムの割合が多い場合、塩化ナトリウムの結晶が先に析出し、後から全体的にシステインの結晶が析出していることが確認できた。このように、結晶が析出する順番が作製した粒子の複合形態に大きく影響していることが分かった。塩化ナトリウムの結晶の形に変化が見られたのは、システインが媒晶剤として働いたからであると考えられる。塩化ナトリウムの結晶は通常六面体であるが、システインが媒晶剤として働くことで結晶形状が八面体になることが知られている。複合粒子の構造の制御には、使用する二つの物質が及ぼしあう影響についても十分に考慮しなければならないことがわかった。様々な濃度比で観察を行なった結果、濃度比が析出挙動、作製した粒子の構造に大き

Fig. 1 SEM photographs of NaCl-Glycine composite particle.

Fig. 2 SEM photographs of NaCl-Alanine composite particle.

Fig. 3 SEM photographs of NaCl-Cysteine composite particle.

な影響を与えていることが分かった。

塩化ナトリウムに対して3種類の試薬を用いて析出挙動を観察した結果を比較すると、グリシンではいずれの濃度比においてもグリシンが先に析出したが、アラニン、システインにおいては濃度比によって析出する順番が変化したことが確認できた。

2種類の溶質からなる混合溶液から複合粒子

Fig. 4 Volume per unit surface area (V/S) of water droplets in organic solvents as a function of time.

を作製した場合、2つの溶質の析出速度が等しければ内部分散型になり、析出速度に差があれば、析出速度が速い溶質が先に外側に析出し、析出速度の遅い溶質が内側に析出するという被覆型の複合粒子になると考えられる。しかし、析出挙動の観察では、先に析出した溶質を後から析出した溶質が覆うという場合も見られた。この結果には、シリンジの先端で不均一核生成を起こしていることや液滴径が大きく液滴内で粒子が対流してしまうことが影響していると考えられる。本研究では析出挙動の観察のためにシリンジで液滴を吐出するという方法を用いたが、実際に複合粒子を作製する場合は有機溶媒や温度場に微小な液滴を生成する手法が用いられ、不均一核生成や粒子の対流の影響は小さい。そのため、実際のプロセスにおいては適切な濃度比を設定し析出する順番を操作することができれば、複合形態の制御が可能であると考えられる。

Fig. 5 Amount of precipitation as a function of time for each organic solvent.

3.2 水 / 有機溶媒系における水の拡散速度

拡散速度は単位時間・単位面積あたりの移動量の時間微分で定義される。そのため、液滴の体積を V 、表面積を S とし、縦軸に V/S [m^3/m^2] を横軸に時間をとり、その傾きから拡散速度を算出した。グラフを Fig. 4 に示す。2-ブタノール、2-ブタノンへの純水の拡散速度が 1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノールを用いた場合に比べて非常に速いことがわかった。液-液界面晶析法において、溶媒の拡散速度は過飽和状態を形成する速度に等しい。用いる有機溶媒との親和性により、溶質個々の析出速度も変化すると考えられるため、有機溶媒の変更という簡単なプロセスで析出速度の制御が可能であると考えられる。

3.3 各有機溶媒における析出量

4 種類の有機溶媒を用いて、それぞれの溶質の析出量を測定した結果を Fig. 5 に示す。塩化ナトリウムは時間を長くすると析出量も増加したが、グリシン、アラニン、システインはほぼ一定の値となった。これらのことから、溶質ごとに析出量が大きく異なることが確認できた。また、有機溶媒ごとに水との相互溶解度が異なるため、有機溶媒の種類によっても析出量が変わ

化することがわかった。析出量の時間変化から 15 s から 60 s という短い時間において、1-ブタノールを用いた場合はグリシンの析出量が塩化ナトリウムの析出量を上回っていた。一方、2-ブタノールを用いた場合はいずれの時間においても塩化ナトリウムの析出量の方が大きくなった。析出挙動の観察結果では、いずれの濃度条件においてもグリシンが先に析出したが、有機溶媒を 2-ブタノールに変えることで析出の順番が変わり、塩化ナトリウムの結晶を先に析出させることができるのではないかと考えられる。

4. まとめ

液-液界面晶析法を用いた複合粒子の作製において、原料の濃度比が作製した粒子の形態に与える影響について検討し、複合構造を制御することを試みた。原料の濃度比によって析出挙動や作製した粒子の形態に大きな影響を与えていることが分かった。また、有機溶媒の種類によっても析出挙動、粒子の形態が変化することが分かった。そのため、液-液界面晶析法を用いた複合粒子の作製において、濃度比と適切な有機溶媒の選択によって制御が可能であることが示唆された。

外部発表成果

論文発表

1. Y. Deki, K. Kadota, Y. Tozuka, A. Shimosaka, Y. Shirakawa, “Mutual diffusion diagram of liquid-liquid interfaces for morphological control of NaCl crystals” *J. Mol. Liq.* 223 (2016) 462–468.

口頭・ポスター発表

1. 出未 祐人, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “数値解析による液液二相界面拡散現象の定

量化と結晶形態の予測” 粉体工学会 第 51 回技術討論会, 東京, 2016 年 6 月.

2. 出未 祐人, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “経験的知見から脱出! 結晶は頭で作れ!!” 化学工学会 第 4 回シーズフォーラム, 京都, 2016 年 10 月.
3. 出未 祐人, 下坂 厚子, 吉田 幹生, 白川 善幸, “拡散方程式を用いた液液二相間における界面近傍の濃度計算と析出結晶の形態制御” 粉体工学会秋期研究発表会, 東京, 2016 年 11 月.