16508

数値解析による液液二相拡散現象の定量化と形態制御

Numerical Analysis of Mutual Diffusion for Morphology Control
in Liquid-Liquid Interfacial Crystallization

出未 祐人

援助対象者 Scholarship Student: 出未 祐人 Yuto DEKI

同志社大学大学院理工学研究科 博士課程後期 3 年
Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Doshisha University, PhD Student (D3)
E-mail: deki9028@gmail.com

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

粉体粒子から作られる材料は古くから食品、医薬品、化粧品といった私たちに身近な製品として多く利用されている。その中で、これまでにない新たな機能やより高付加価値な材料の開発が求められている。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、材料の性質は構成する粉体粒子個々の特性に大きな影響を受けるため、目的の特性を有する粒子を簡便かつ低コストで作製可能なプロセスの開発が望まれている。

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を選択した。これまでの研究報告により、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、従来の晶析法（蒸発法、冷却法、貧溶媒法）に加え新たな造粒プロセスとして期待できる。しかし、各種パラメータに対する形態の変化は経験的知見の域を越えていない。界面における析出量、複合構造などの精緻な制御には、本品析法の基礎となる界面での溶媒拡散挙動を定量的に求めることが重要である。液液二相間の拡散現象と結晶形態との関係を解明することは用途に応じた結晶を自由に製造するための指針となる。

そこで本研究では、液液二相系における界面近傍の濃度を拡散方程式から求め、液液界面晶析法における結晶形態に二液の相互拡散が与える影響の解明を試みた。

2. 実験方法および解析方法

塩化ナトリウムをモデル物質として液液界面晶析法により結晶を作製し、結晶形状、析出量、粒子径分布を代表的な結晶形態として選択し、

それぞれの有機溶媒を用いて得られた結晶の形態から結晶形態の有機溶媒種依存性を評価した。このとき、相互拡散が与える影響を検討するため、水に対して異なる拡散速度を有する4種の有機溶媒（1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-ブタノン）を選択した。

液液二相間の相互拡散はFickの拡散法則に従うと考えられるので、拡散方程式(1)を用いて界面近傍における濃度勾配を算出し、過飽和度を求めた。このとき拡散係数 D_{AB} はWilke-Changの推算式とOlanderの理論から求めた。また、相互溶解度 α 、 β を境界条件として与えた。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{AB} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \quad (1)$$

3. 実験結果および考察

3.1 有機溶媒種が結晶形態に与える影響

作製した結晶のSEM画像を図1(a)–(d)に示す。1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノールを用いた場合はきれいなstep面（面間隔5–10 μm ）を形成するのに対し、2-ブタノール、2-ブタノンを用いた場合はわずかに荒れたstep面（面間隔15–20 μm ）を形成していることがわかった。これは、過飽和度の大小が原因だと考えられる。一般に、結晶面の端と較べると中

央部では過飽和度が低くなる。従って、結晶面の中央部と較べると、端はより大きな過飽和度の液と接し、結晶成長速度が大きくなる。つまりは高過飽和度によりBerg効果が顕著に現れ、さらに複雑な形状へと変化しつつある状態だと考えられる。

次に、それぞれの有機溶媒を用いて得られた塩化ナトリウム結晶の接触時間ごとの平均粒子径および幾何標準偏差を表1に示す。1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノールを用いた場合、接触時間の増加に伴い平均粒子径と幾何標準偏差が増加していることがわかる。しかし、2-ブタノール、2-ブタノンを用いた場合、平均粒子径は増加していくが幾何標準偏差は増加してい

Fig. 1 SEM photographs of NaCl crystal using (a) 1-butanol, (b) 2-methyl-1-propanol, (c) 2-butanol, (d) 2-butanone.

Table 1 Mean particle size and geometric standard deviation of NaCl.

	Contact time [s]	Mean particle diameter [μm]	σ_g [–]		Contact time [s]	Mean particle diameter [μm]	σ_g [–]
1-butanol	180	40.4	1.63	2-methyl-1-propanol	180	41.8	1.51
	300	45.6	1.78		300	46.5	1.57
	600	68.3	1.61		600	58.3	1.58
	1200	102	1.91		1200	121	1.90
2-butanol	180	49.8	1.78	2-butanone	180	42.7	1.36
	300	47.8	1.50		300	49.1	1.51
	600	54.2	1.65		600	43.2	1.53
	1200	63.6	1.46		1200	54.2	1.59

ない。特に、2-ブタノールを用いた場合は接触時間が1200 sでも幾何標準偏差が1.60以下であり、他の有機溶媒と比べると粒子径の揃った結晶群が得られた。

析出量については1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-ブタノンの順に大きくなった(図2)。特に2-ブタノールを用いた場合の析出量は他の有機溶媒を用いた場合に比べて2倍近く大きく、平均粒子径と幾何

Fig. 2 Amount of precipitation as a function of time for each organic solvent.

標準偏差の測定結果から小さな結晶が多量に生成されていることがわかる。系内の過飽和度が高い場合、得られる結晶は粒子径が小さく分散性が高くなることが報告されていることから、2-ブタノールを用いた場合は他の有機溶媒に比べて過飽和度が高いことが示唆された。

以上の結果から、液液界面析法における結晶形態と析出挙動には有機溶媒種依存性があることが分かった。また、1-ブタノールと2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノールと2-ブタノンは得られる結晶の形態と析出挙動について似た傾向を有しており、有機溶媒の変更という非常に簡単なプロセスで形態の制御および予測が可能であることが示された。これらの違いの原因である過飽和度の違い、つまりは拡散速度の違いについて次節で検討する。

3.2 界面近傍における過飽和度分布

界面近傍における塩化ナトリウムの過飽和度を計算した結果を図3 (a)–(d) に示す。1-ブタ

Fig. 3 Supersaturation ratio distributions in the water phase of (a) 1-butanol, (b) 2-methyl-1-propanol, (c) 2-butanol, and (d) 2-butanone.

ノール, 2-メチル-1-プロパノールを用いた場合は過飽和度の最大値は1.2であるのに対し, 2-ブタノールを用いた場合は過飽和度の最大値は1.7となった. LaMer らによって考案された理論によると, 高過飽和度では核生成が優先的に起き, 低過飽和度では結晶成長が優先的に起きるとされている. 3.1 節で述べた結晶形態とこの計算結果は LaMer らの理論を満たす結果となっている. しかし, 2-ブタノールを用いた場合は過飽和度の最大値は1-ブタノール, 2-メチル-1-プロパノールを用いた場合と大きく変わらなかった. 一方で, 図3(d)において $t=0$ から $t=0.5$ にかけて溶質濃度が急激に上昇しており, 他の有機溶媒と比べて過飽和度の時間的变化が大きいことが分かる. つまり2-ブタノールを用いた場合は冷却法における急冷条件に近い過飽和度変化が起きていると考えられる. Barrett らは急冷条件において核生成が優先的に生じていることを明らかにし, この理由を急冷条件においては, より低温で核生成し, プロセス全体を通して過飽和度レベルが大きくなるためだと報告している. このため, 2-ブタノールを用いた場合は過飽和度の時間的变化の大きさに

より核生成が起きうる濃度(臨界濃度)が小さくなるために核生成が優先的に生じたのだと考えられる. この計算結果により, 液液界面晶析法を用いて得られる結晶形態は過飽和度の最大値と過飽和度の時間的变化に強く依存しており, 過飽和度の最大値は相互溶解度に, 過飽和度変化速度は拡散係数によって決まるということが分かった. 相互溶解度と拡散係数は有機溶媒ごとに固有の値をもつため, 本解析法を用いることで液液界面晶析法における結晶形態の制御に関する有用な情報を得ることが可能である.

4. まとめ

拡散方程式を用いて界面近傍における過飽和度を計算し, 得られる結晶形態の有機溶媒種依存性が有機溶媒の相互溶解度および拡散係数に起因するものだとすることを明らかにした. これらは有機溶媒ごとに固有の値をとるため, 本晶析法は有機溶媒の変更という簡単なプロセスで結晶形態の制御が可能であり, 有用なプロセスであると考えられる.

外部発表成果

論文発表

1. Deki Y., Kadota K., Onda S., Tozuka Y., Shimosaka A., Yoshida M., Shirakawa Y., Crystallization behavior of glycine molecules with electrolytic dissociation on charged silica gel particles, Chemical Engineering & Technology, published online: 14 February 2018. DOI: 10.1002/ceat.201700398

口頭・ポスター発表

1. Deki Y., Shimosaka A., Yoshida M., Shirakawa Y., “Numerical Analysis of Mutual Diffusion in Liquid-Liquid Interface for Crystal Morphology Control”, The 7th Asian Particle Technology Symposium (Chang Gung University Campus, Taoyuan, Taiwan, 30 July–3 August, 2017).