微小重力場での結晶化現象その場観察の試み[†]

清水健司^{1††}・塚本勝男²・円山重直³・河野 靖⁴・大西伸和⁵

¹岩手大学工学部 応用分子化学科, 020-8551 盛岡市上田 4-3-5

²東北大学大学院理学研究科, 980 仙台市青葉区荒巻字青葉

³東北大学 流体科学研究所, 980 仙台市青葉区片平 2-1-1

⁴三菱重工業 (株) 神戸造船所, 652 神戸市兵庫区和田崎町 1-1-1

⁵(株) 宇宙環境利用推進センター, 169 新宿区西早稲田 3-30-16

2次核発生とそれに続く結晶成長過程を, 落下塔による微小重力を利用して, 動的光散乱計測および光学顕微鏡によりその場観察した。微小重力場では, 過飽和溶液中の種晶から発生した結晶核の動きの停止, 非合体, および, 他領域からの新たな結晶核の発生がなかったこと, また併せて, 動的光散乱計測システムで, 発生結晶の数, 粒径の経時変化に関するナノオーダーからのデータが取得できることを確認した。

緒 言

工業晶析において, 結晶は, 食品や医薬品から機能性素材に至るまで需要が増加し, それに伴い益々厳密な粒度, 純度が要求されてきている。特に, 2次核は, 多数の結晶が懸濁している工業晶析工程においては, 至る所で発生し, また, その発生した結晶核も微結晶として捉えられ, お互いの合体や, すでに存在する大小様々の結晶への付着により成長関与をはじめとして製品結晶の粒度分布を左右する重要な因子である。

ところが, 結晶の起源からして, 元来不安定な過飽和溶液がなんらかの衝撃を受け, それが引金になって結晶核が発生しているのではないかと, 固体表面近傍の溶液は疑似固体層を形成し, それが中核となって結晶核が発生しているのではないかなど, 発生のメカニズムは, 古くから, Mullin(1972)およびGarside(1980)によって言及されているものの, 2次核が種晶の分身か, あるいは溶液に由来するものなのか, 根本的な問題なのに実証されていない。カリミョウバン 12 水塩結晶を D₂O 水溶液から成長させ, 種晶とし, 発生結晶中の D₂O 量を検出し, 発生核の中に種晶に由来する結晶が存在することを明かにした著者らの同位体ラベリング法で調べたものが在る程度である (Shimizu *et al.*, 1984)。

また, 多数の結晶が懸濁している工業晶析工程においては, 発生した結晶も他の結晶との合体や付着により著しく成長に関与し製品結晶の粒度分布を左右するため (Shimizu *et al.*, 1986, 1995), それらの微小結晶の粒径と挙動, およびその近傍の溶液状態を調べることは意義がある。さらに, これらの現象を明かにすることは, 結晶の起源と成長機構, および溶液物性の解明にも役立つものと考えられる。本研究では, 不安定な過飽和溶液に対して, 安定化をはかることと, 結晶核の発生位置およびその後の挙動を把握することを目的に, 対流の制御できる微小重力場を利用して, 結晶の発生の様子, 発生数, 粒径, その発生源とされている種晶の表面, さらに, 発生後の微結晶の挙動を動的光散乱計測システムおよび光学顕微鏡によるその場観察法で調べた。

1. 実験装置および方法

本研究の装置は, Fig. 1 に示す様に, 結晶化セル, 動的光散乱計測部, 光学系観察部, および温度制御部から成る。動的光散乱計測 (計測システム; ALV-5000) 部は, レーザー光源, 光電子増倍管, フォトカウンタ, 相関計, およびデータ処理のためのコンピュータからなり, 光学系観察部は, 各種レンズ, CCD カメラ, および VTR システムから成る。結晶化セル (容積 4 ml, 10×10×40 mm) は光学ガラス製で, 光学観察は種晶とその下部周辺を, 光散乱計測は, 発生結晶落下部を捉えられる位置とした。そして, 種晶が過飽和溶液中を落下する状態と同様な環境がセル内に成立する様に, 種晶とホルダーは固定し, 試料溶液の入ったセルが一定速度で上昇するようセル本体下部に駆動部を設けた。結晶化温度に保持した結晶化セルにニュークリポアーフィルター (孔径 1.0 μm) により汙過した所定飽和濃度の試料溶液約 3 ml を入れ, その上層部に蒸発を防ぐためのヘキサン溶液を約 1 ml 入れる。溶液温度が所定温度に到達したことを確認した上で, 種晶を取り付けたホルダーをヘキサン層部に挿入し, セルを密閉する。その時点から, 種晶およびその環境場の光学観察および光散乱計測を開始する。地上実験では, 設定した開始時間から, セル部の上昇を開始する。落下塔実験の場合は, 落下による微小重力場の形成の数秒前に溶液の入ったセル部の上昇を開始し, 2次核の発生を確認するとともに, 微小重力場形成に伴うその場での観察を継続する。種結晶は, 作成した所定飽和濃度の試料溶液を, 室温で一昼夜静置し, 発生した結晶の中から, 比較的形状の整ったものの中から粒径 950~1,000 μm のものを選び出し, 種晶ホルダーの先端にエポキシ樹脂系接着剤で固定した。

試薬としては, カリミョウバン, L-アラニン, 食塩, および硫酸マグネシウム, いずれも市販の特級試薬を用いた。データ解析として, 画像データは画像処理を利用し, 光散乱計測データは, 平均粒径は cumulant 解析を, 粒径分布は CONTI-2 DP 解析を用いた (Ishikawa *et al.*, 1996)。

2. 実験結果および考察

工業製品結晶粒度分布の形成制御の立場から, 結晶核の起源と, その後の自身の成長と他結晶への成長現象への関与を明かにすることを目的に, 結晶化現象をより正確に捉えるため, 挙動を制御できる無対流場を利用して結晶化挙動を調べた。

[†] 1997 年 11 月 10 日受理

日本海水学会第 48 年会 (吹田, 1997 年 6 月) にて発表

^{††} kshimizu@iwate-u.ac.jp

Fig. 1 Block diagram of experimental apparatus

Fig. 2 Behavior of crystals produced and the periphery of seed crystal under 1 g

2.1 地上実験結果

セル内では、種晶が溶液に挿入された後、しばらくして、2次核と思われる微結晶の落下、そして、時間経過にともない、対流に乗り上昇する微結晶と、新たな結晶核の発生による結晶数の増加、さらに大小様々な結晶の合体、凝集する様子が観察できた。通常の工業品析装置内における、結晶の粒径形成過程に相当する様子と思われる。

興味深い結果としては、Fig. 2に示す様に、発生直後の微結晶が、連なって母結晶から離れ、対流に乗り、ふたたび結晶の成長面、特に成長面の特定の同一箇所に続けて付着していくことなどが観察できた。

これらのことは、成長機構の解明だけでなく、実操業における製品結晶粒度の制御において、装置の設計や操作方法の検討を行う上で役立つ知見であると考えられる。しかし、やはり地上実験では、対流等による結晶のランダムな動きの状況下で、上記の現象が絶えず重複して起こるために、結晶核の起源や発生後の挙動および成長機構を正確に把握することや正味の速度論的データを得ることは難しいことも確認できた。

2.2 微小重力場実験結果

微小重力場形成前、いわゆる重力場での結晶化の様子と、微小重力場成立時における微結晶の挙動がFig. 3に示す様に観察できた。重力場では、種晶から、それも表面に沿う様に2次核が種晶から続けて発生し溶液中を落下し続けた。しかし、微小重力場では、核発生も発生した結晶の挙動も停止すること、したがって、この間では結晶同士は非合体であることを確認した。また、新たな結晶核の発生は、溶液領域からは起こらないことをも確認した。以上のことは、2次核は種晶から優先的に発生していること、また、微小重力場の効用として、この場が凝集現象を排除できる場であることがわかった。また、凝集を抑制できたことは、工業製

Fig. 3 Secondary nucleation and then crystal behavior under 1 g and μ g in drop shaft

Fig. 4 Change on standing of average crystal size under 1 g and μ g in drop shaft

品として比較的粒径のそろった微小結晶の製造の場としての可能性が伺え、さらには、純粋な凝集現象の把握や機構の解明といった学問的な検討にも役立つものとも考えられる。

動的光散乱計測結果は、Fig. 4に示す様に、地上域での結果とは異なり、微小重力領域では、発生結晶の数、粒径の経時変化に関するデータを、ナノメータのオーダーから比較的安定な形で取得することができた。この方法によって得られる知見は、クラスターの存在の有無や成長単位についての量的なことも含め、有効な結果が得られるものと期待される。なお、本実験は微小重力形成時間が短いため、結晶発生と溶液構造の関連や、その後の結晶の発生や合体等の様子をつぶさに観察するにはまだ至っていない。さらに長時間における微小重力場を利用し過飽和度等の品析環境条件を変えてデータを蓄積することにより、結晶核の起源および結晶成長単位や機構に関して純粋な結晶化過程のモデルの提案も可能であると考えられる。また、多品種高附加価値の結晶製造への貢献もでき得ることが期待される。

〔謝 辞〕 本研究は宇宙開発事業団、(財)宇宙環境利用推進センター等が推進している「宇宙環境利用フロンティア共同研究」プロジェクトの一環として行った。ここに感謝の意を表する。

Literature cited

- Ishikawa, M., H. Nakamura, S. Kamei, T. Okubo, T. Morita, K. Kawasaki and Y. Kono; "Growth of Colloidal Crystal under Low-Gravity," *Nippon Maikurogurabitei Oyogakaishi*, **12**, 149-157 (1996)
- Garside, J.; "Secondary Contact Nucleation: Kinetics, Growth and Scale-up," *Chem. Eng. Commun.*, **4**, 393-424 (1980)
- Mullin, J. W.; Crystallization, 2nd ed, Butterworths, London, England (1972)
- Shimizu, K., K. Tsukamoto, J. Horita and T. Tadaki; "Origin of Secondary Nucleation as Revealed by Isotopic Labelling," *J. Crystal Growth*, **69**, 623-626 (1984)
- Shimizu, K., N. Kubota; "In Situ Observation of the Surface of Barium Nitrate Crystals Growing in Supersaturated Solution," *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, **12**, 388-392 (1986)
- Shimizu, K., H. Nagasawa and K. Takahasi; "Effect of Off-bottom Clearance of a Turbine Type Impeller on Crystal Size Distribution of Aluminum Potassium Sulfate in a Batch Crystallizer," *J. Crystal Growth*, **154**, 113-117 (1995)

An Attempt of In Situ Observation of Crystallization Phenomena under the Micro Gravity

KENJI SHIMIZU¹, KATSUO TSUKAMOTO², SHIGENAO MARUYAMA³
YASUSHI KOHNO⁴ and NOBUKAZU OHNISHI⁵

¹*Department of Applied Chemistry and Molecular Science, Iwate University, Morioka 020*

²*Faculty of Science, Tohoku University, Sendai 980*

³*Institute of Fluid Science, Tohoku University, Sendai 980*

⁴*Mitsubishi Heavy Industries, LTD., Koube 652*

⁵*Japan Space Utilization Promotion Center, Tokyo 169*

Key words: crystallization, micro gravity, nucleation, in situ observation, crystal behavior.

The process of secondary nucleation and the subsequent crystal growth process have been investigated both by fast-dynamic light scattering method and optical microscope under the micro gravity in drop shaft. It was found that the movement of crystals formed in solution could be suppressed completely in micro gravity, in which collision and agglomeration phenomena did not take place. No nucleation occurred except for the seed crystal surface. Also it could be measured the number and size of produced crystals with order of nano-meter by fast-dynamic light scattering method.