

## 9602 塩化ナトリウムの結晶挙動のその場観察

助成研究者：清水 健司(岩手大学 工学部)  
共同研究者：塚本 勝男(東北大学 理学部)

食塩など生活必需品から、医薬品、工業用試薬、さらに、最近では、各種機能性素材まで、結晶は、多分野に利用されていながら、その核発生や成長現象が複雑なために、それらの機構解明および制御方法の確立が急がれている。特に、結晶核発生は、結晶製品の生産量、純度、および粒度に著しく影響を及ぼす重要な因子であるが、その起源は、種晶か、溶液側にあるか明かにされていない。また、成長へも寄与する結晶核の挙動についても不明であり、粒度制御が困難であり機構解明が急務とされている。そこで、本研究では、対流を制御した微小重力場を利用して、不安定な過飽和溶液の安定性をはかり、塩化ナトリウムの結晶核発生および挙動の観察や物質(結晶も含む)の表面あるいは近傍の溶液構造のより正確な測定を行い、結晶化機構、および結晶挙動の解明を目的とした。

実験装置は、結晶化セル、その駆動部、温度制御部、顕微鏡観察部、光散乱計測システムによる粒径分布計測系からなる。測定位置は、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様な位置をセルの測定位置とした。また、種晶が過飽和溶液中を落下し、結晶核発生と成長する状態と類似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、それらに対して、セル溶液部が一定速度で上昇できるようにセル本体下部に上昇駆動部が設けてある。

結晶化温度に保持した結晶化セルに試料溶液約3mlを入れ、その上層部にヘキサン溶液を所定量入れる。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。地上実験、および微小重力実験において、過飽和溶液への種晶挿入による、結晶核の発生現象とその後の挙動観察、および発生結晶数とその粒径の経時計測を行った。

微小重力場形成前および微小重力場での、種晶からの結晶の発生、成長、その後の挙動が、自動化による本装置で測定できた。約20秒間の微小重力場で、発生結晶の挙動停止と成長、および他領域での結晶の無発生が確認できた。また、挙動停止によって、結晶同士が非合体であることから、均一粒径結晶の製造の場として、この微小重力場が利用できる可能性のあることが示された。さらに、光散乱計測結果も、微小重力場では安定してナノメートルのオーダーの大きさから測定できた。結晶化機構の解明に役立つものと考えられる。



## 9602 塩化ナトリウムの結晶挙動のその場観察

助成研究者：清水 健司(岩手大学 工学部)

共同研究者：塚本 勝男(東北大学 理学部)

### 研究目的

食塩など生活必需品から、医薬品、工業用試薬、さらに、最近では、各種機能性素材まで、結晶は、多分野に利用されているが、その核発生や成長現象が複雑なために、工業晶析においては、それらの機構解明および制御方法の確立が急がれている。特に、発生する結晶自身も含め第3物質の存在下における不均質核発生は、工業結晶製品を製造する工程で、生産量、純度、および粒度に著しく影響を及ぼす重要な因子であるが、その起源すら明かでない。

そこで、本研究では、塩化ナトリウムをはじめ各種試薬の結晶核発生およびその後の挙動の検出、および発生源の物質(結晶)の表面とその近傍の溶液構造(濃度、および温度分布など)の変化を、地上実験と航空機を利用した微小重力場で観察し、現象を正確に把握して、不均質核発生の起源と機構を解明することを目的とする。また、それらの結果に基づき、工業晶析装置の設計、操作方法の確立と、近年要求が高まっている、純度の高い、均一粒径粒子製造の場としての微小重力場の可能性を検討する。

### 研究方法

実験装置のブロック図をFig. 1に示す。結晶化セル、その駆動部、温度制御部、顕微鏡観察部、および光散乱計測システムによる粒径分布計測系からなる。結晶化装置部としては、Fig. 2(a)に示す様に、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様な位置をセルの測定位置とした。また、(b)に示す様に、種晶が過飽和溶液中を落下し、結晶の核発生とそれらが成長する状態と類似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、それに対して、セル溶液部が一定速度で上昇できるようにセル本体下部に上昇駆動部が設けてある。Fig. 3に微小重力実験に用いた航空機内の搭載状態を示す。

まず、溶液の作成は次の様にして行った。三つ口フラスコに蒸留水と過剰の試薬を入れ、所定の飽和温度に設定した恒温槽内において、溶解平衡に達するまで充分攪拌する。攪拌終了後、1時間静置し、上澄み液を加圧によりフィルター(孔径数

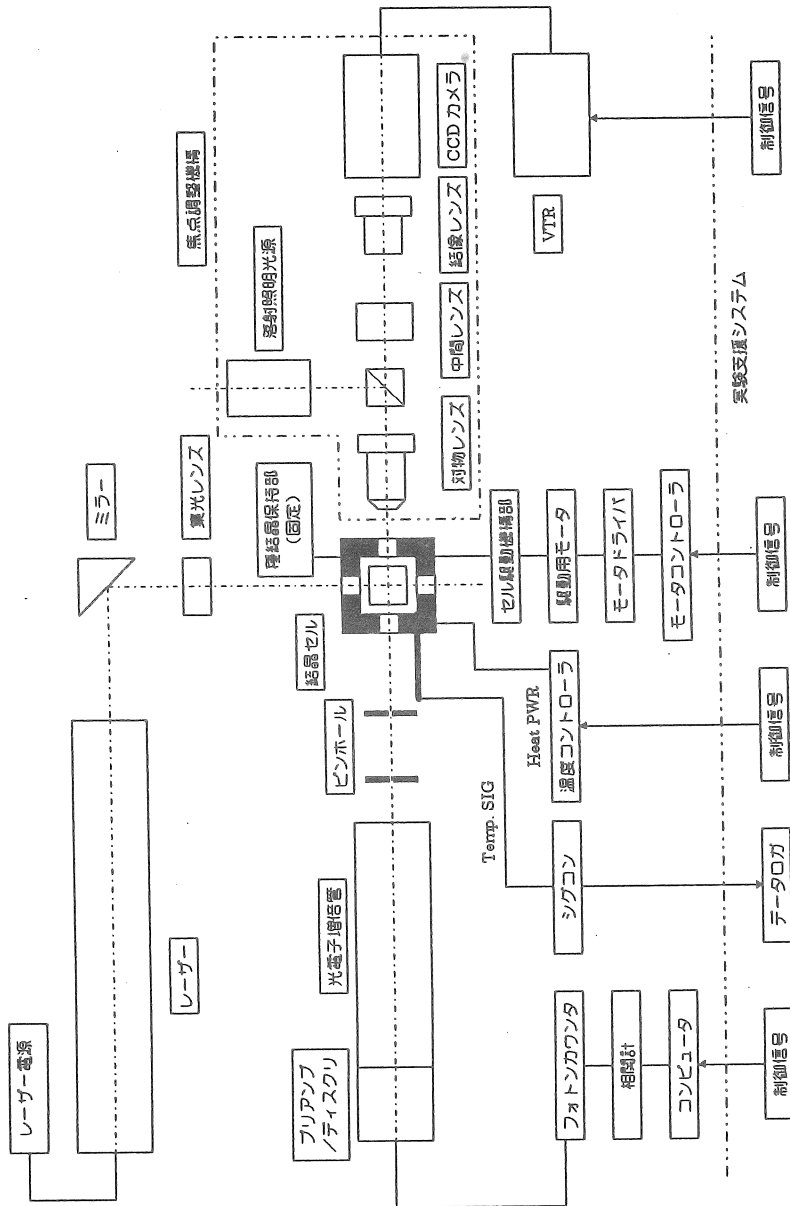
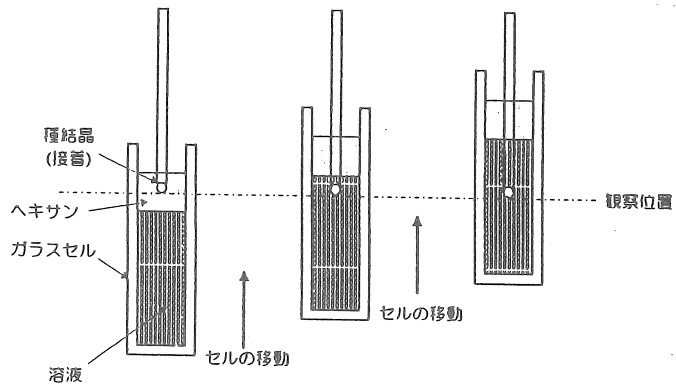


Fig. 1 Block diagram of experimental apparatus

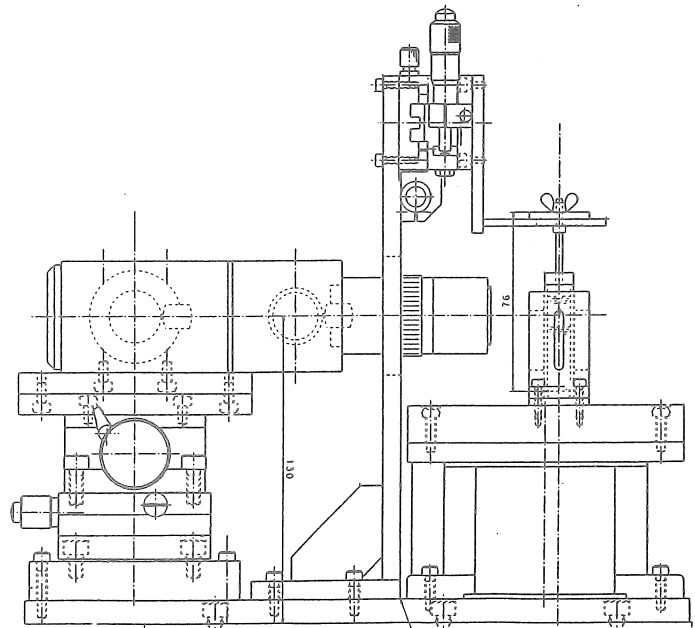
$\mu\text{m}$ ) を通してナス型フラスコに移し、さらに飽和温度 10 度以上で約 1 時間加温し、これを試料溶液とした。種晶は、各種類の市販の試薬結晶、あるいは、上記の様に作成した所定飽和濃度の水溶液を、室温で一昼夜静置し、発生した結晶の中から、比較的形状の整ったものを選び出し、種晶ホルダの先端にエポキシ樹脂系接着剤で固定した。次に、結晶化温度に保持した結晶化セルに試料溶液約 3 ml を入れ、その上層部にヘキサン溶液を所定量入れる。溶液温度が所定温度に到達したことを確認した上で、種晶を

取り付けたホルダをヘキサン層部に挿入し、セルを密閉する。地上実験では、その時点から、航空機実験では、微小重力形成前 30 秒から、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。開始時間から、種晶の過飽和溶液中の移動、すなわち、溶液部の上昇を開始する。過飽和溶液への種晶挿入による、結晶核の発生現象とその後の挙動観察、および発生結晶数とその粒径の経時計測を行い、画像収録および光散乱計測により結晶化現象および粒径分布を取得した。

また、別実験として、Fig. 4 に示す位相シフト干渉計をにより、結晶挙動と近傍の溶液構造も併せて計測することを地上で試みた。



(a) Detection position



(b) Cell parts

Fig. 2 Experimental apparatus of crystallization parts

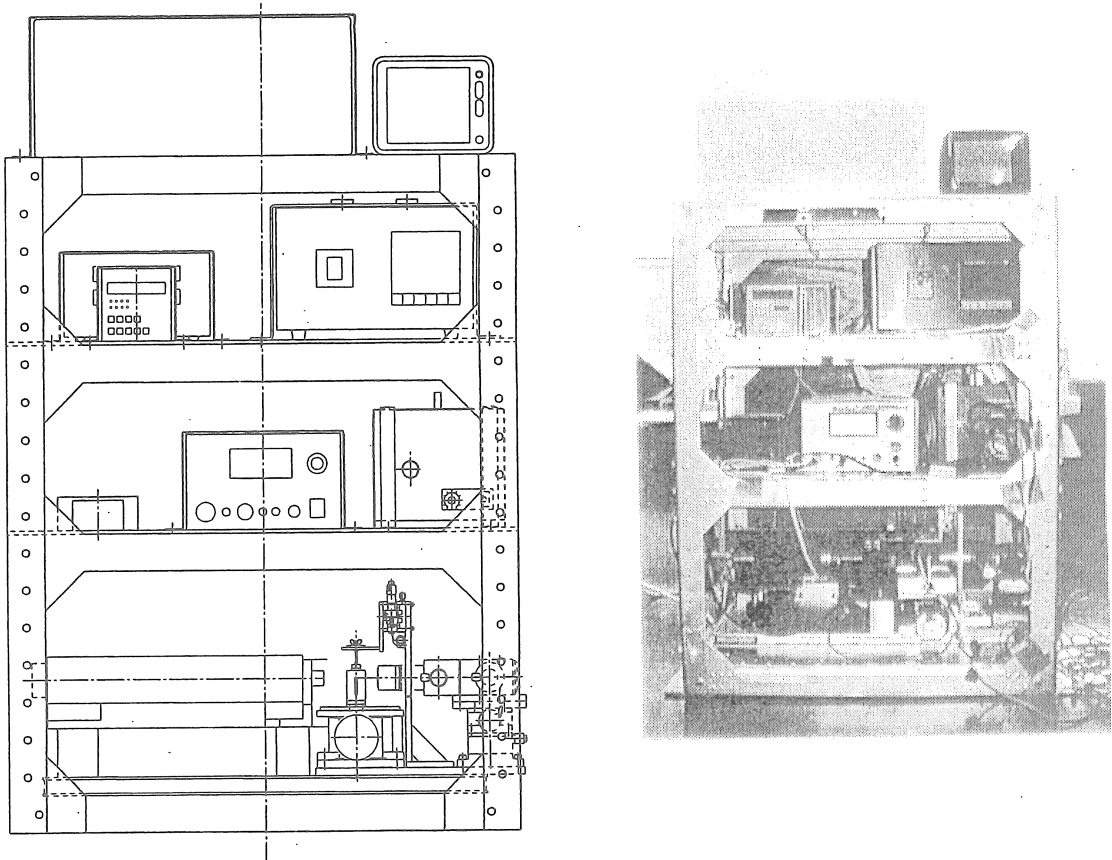


Fig. 3 Experimental system in aircraft

研究結果

(1) 地上実験 観察結果の数例を以下に示した。Fig. 5 (a) は、種晶とその右端から発生する結晶を示す。数個の発生に続き、その領域にも多数の結晶群の形成が確認できた。しかも、それらは、流れに乗りながら合体する様子も観察できた。また、発生結晶の近傍には、滞留層が存在し、結晶の動きに伴い、まわ

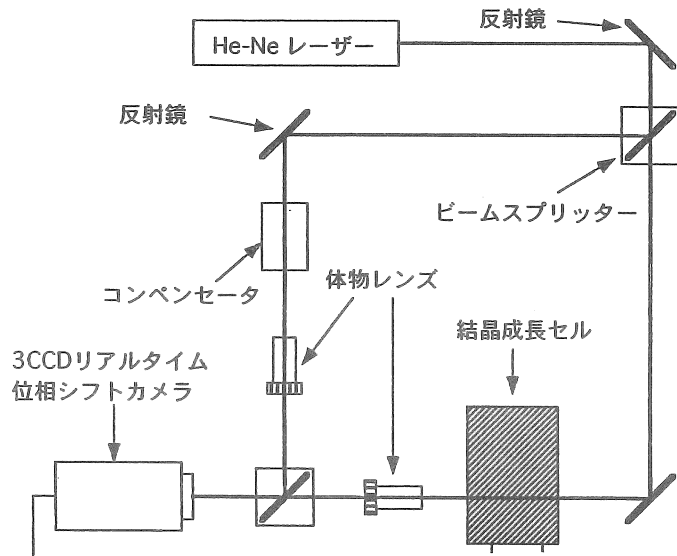
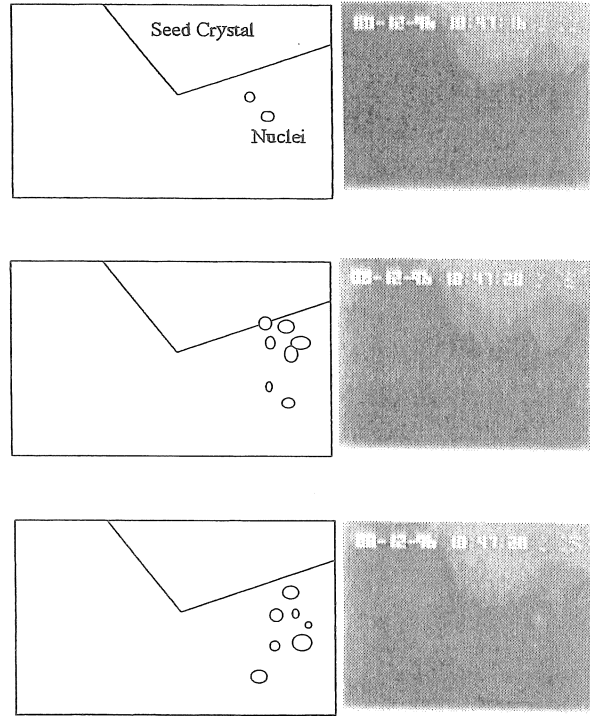


Fig. 4 Phase shift interferometer

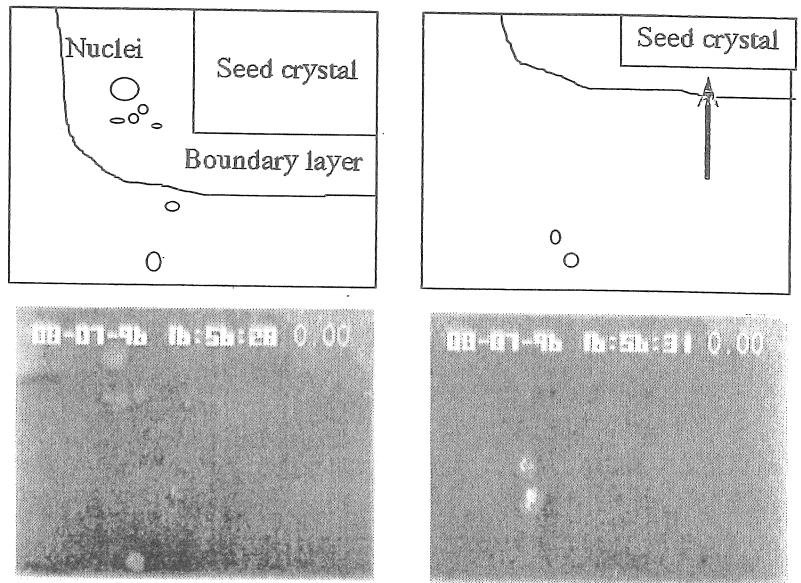
りに微結晶も付随して移動する様子も捉えられた (b)。この様に、晶析器内での結晶形成過程での現象と同様であろうと推察できるが、地上実験では、発生源とその後の挙動が、溶液対流や、結晶の動きで攪乱されてしまい、個々の結晶化現象を正確に把握することは困難であることがわかった。

(2) 航空機実験  
微小重力場時間が約20秒間形成される。その間における、結晶核の発生の様子、数、粒径、および挙動と成長の測定を試みた。そして、微小重力場下の発生結晶核停止およびその後の挙動、さらに、それらの数、粒径の経時変化に関するデータを取得できた。

Fig. 6 (a) は、重力場と微小重力場における発生結晶の挙動を示した。重力場で結晶が発生し、その直後に微小重力

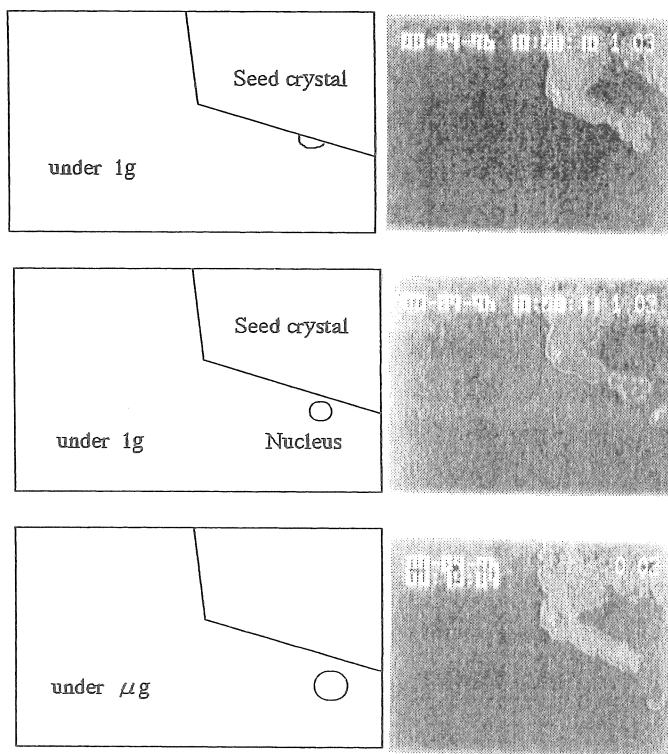


(a) Nucleation

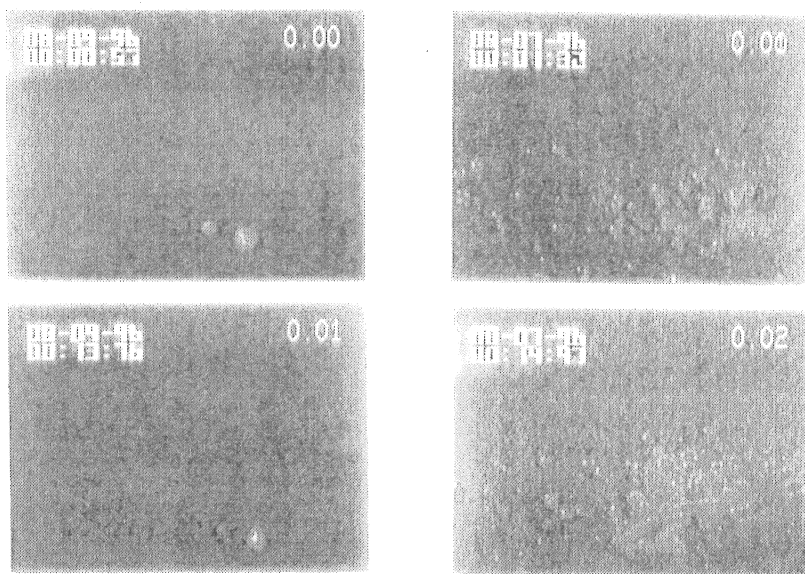


(b) across phase of crystal

Fig. 5 Crystal behavior under 1g



(a) Secondary nucleation



(b), (c) move stop

Fig. 6 Crystal behavior under 1g and  $\mu g$



場になった場合である。発生結晶は、微小重力場の間、挙動を停止し、近接の種結晶とも合体せず、成長を続けたことを確認した。また、その周辺には、新たな結晶の発生が生じなかったことも確認できた。(b)は、発生結晶同士の挙動であるが、やはり微小重力場では停止し、非合体であり、周辺での新たな結晶の発生も見られなかった。このことは、多数の発生結晶が存在した場合でも、(c)示す様に、多数の結晶群でも、停止し、合体せず、成長だけの挙動であることが確認できた。

これらの結果は、微小重力場が、結晶を生産する上で、発生数の制御が可能で、合体、凝集の起こらない、均一粒径の、また、したがって、衝突

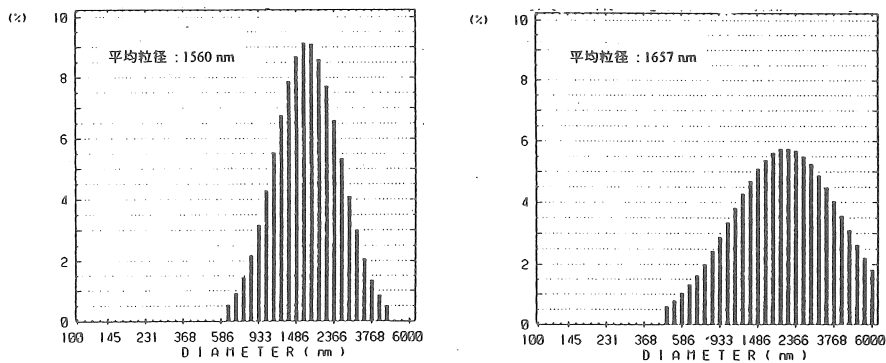
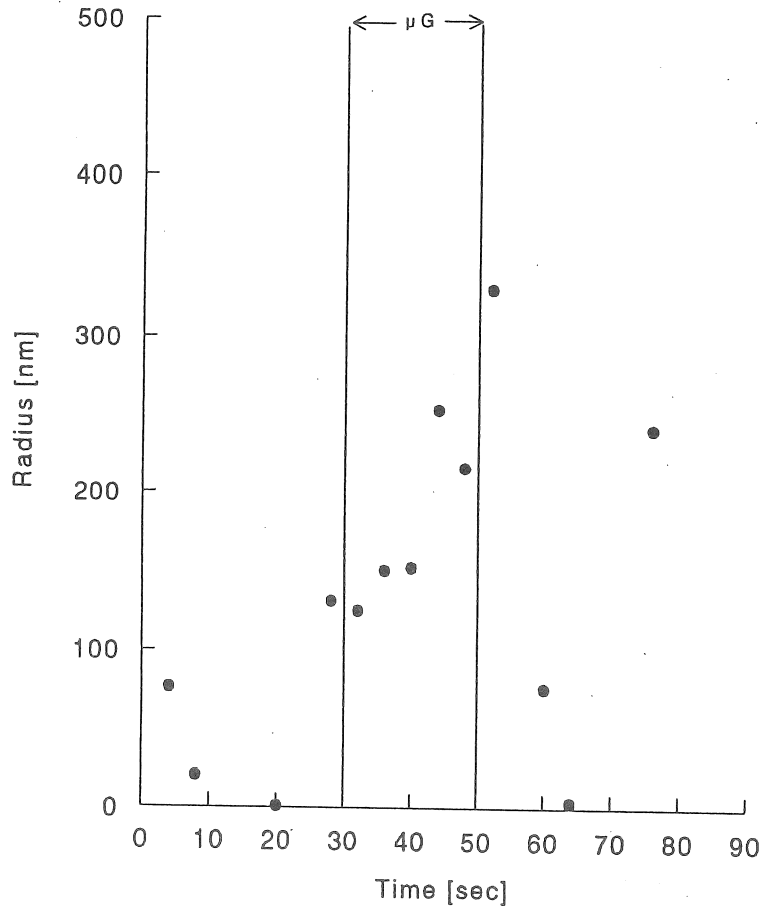
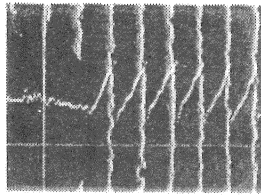
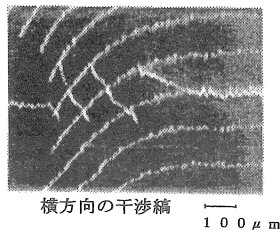
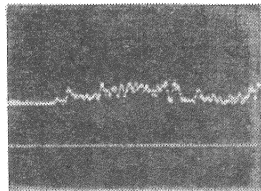


Fig. 7 Change on standing of crystal size(a) and crystal size distributio(b) under  $\mu g$



(a), (b) Interference stripes



(c) colloidal phase

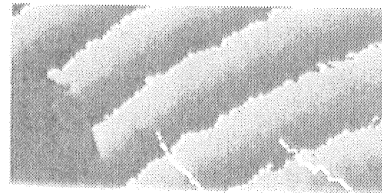
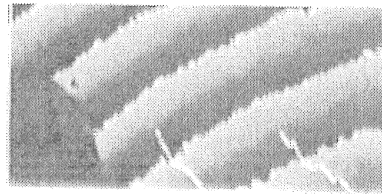
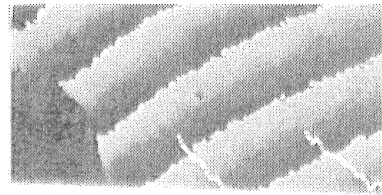


Fig. 8 Solution structure of  
across phase of crystal

Fig. 9 Fine crystal behavior

や合体により生じ易い母液の包含が少ない、高純度の結晶製造の場としての可能性  
があることを示したものと考えられる。

Fig. 7に、光散乱測定結果の一例を示す。(a)に示す様に、地上域でのバ  
ラック結果とは異なり、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。また、粒度分布に  
ついてみても、(b)に示す様に、微小重力場では、発生結晶の分布の形は変わら  
ないで、時間変化を測定することが可能であることが確認できた。

微小重力域を外れると、おそらく成長に加えて、合体によるものであろうが、大  
粒径側への1ピークを形成する結晶群に変化してしまうことも確認できた。

以上の光散乱計測結果から、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、これまで以上に、微小構造に関して得られる可能性のある知見は、  
これまでの多くの論文で論じられてきた様な結果としての”成長結晶”の数や粒径、  
および形態の測定結果からの推定や考察より、充分意義のあるものが得られるもの  
と考えられる。

また、Fig. 8に、結晶近傍の溶液を示す。(a)，(b)は、結晶化が進ん

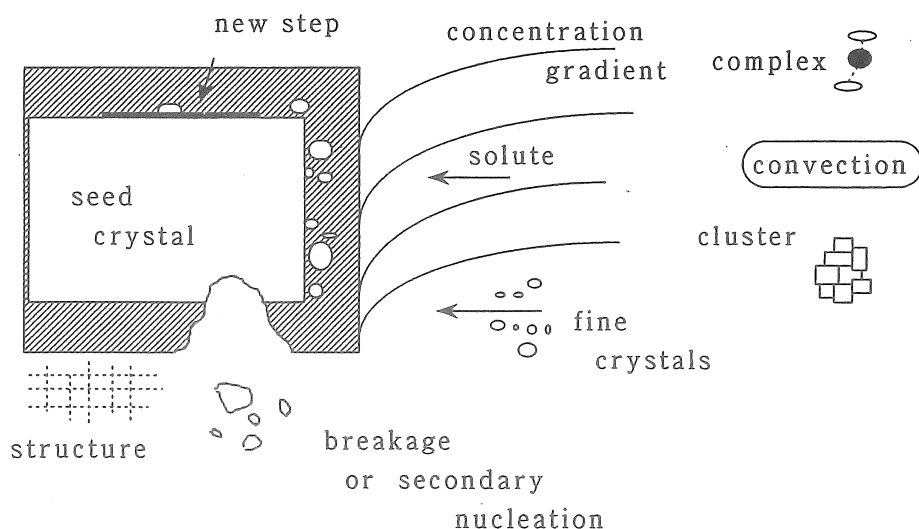


Fig. 10 Schematic diagram of across structure of growing crystal

でいる状態での、各成長面での濃度分布であり、(c)は、微結晶とは異なる、コロイド状の状態を呈した場合の観察結果である。結晶相の形成に関して、先に述べた様に、クラスターの存在や成長単位についての興味ある結果とも考えられる。

Fig. 9には、微結晶が結晶面へ付着する様子を示す。境界層での濃度分布のみだれは観察されなかった。

#### 今後の課題

これからは、結晶形状と添加物イオンの関係をも加えて、得られた結果の定量的評価を行うとともに、結晶環境場の測定も加え、Fig. 10に示す様な、より詳細な結晶化現象全体の測定を、特に、微結晶挙動と溶液構造に着目して行い、結晶化機構解明と結晶形状制御について実験を継続していく予定である。

#### 文献等

- 1) Garside, J; Chem. Eng. Commun., 4, 393 (1980) ; AIChE J. 25, 948 (1979)
- 2) Mullin, J.W. ; " Crystallization " Butterworths, 2nd ed. London (1972)
- 3) Strickland-Constable, R. F. ; AIChE Symp. Ser., 121(68), 1 (1973)
- 4) Girolami, M. W. and R. W. Rousseau ; Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 25, 66 (1986)
- 5) Clontz, N. A. and W. L. McCabe ; Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 110(67), 6 (1971)
- 6) K. Shimizu, K. Tsukamoto, J. Horita and T. Tadaki ; J. Crystal Growth, 69, 623-626 (1984)

- 7) 清水健司、久保田徳昭; 化学工学論文集、12(4), 389 (1986)
- 8) 清水健司; 化学工学晶析技術特別研究会プロジェクト研究報告集第二集、  
P.66 (1993)
- 9) 清水健司、塚本勝男、円山重直; 化学工学会第27回秋季大会要旨集、  
[T213], (1994)
- 10) 清水健司; 海水学会誌、50(2) 51-57 (1996)

In situ observation of the behavior and growth of NaCl crystal  
— under ground and micro gravity —

Kenji Shimizu

Department of Applied Chemistry and Molecular Science Iwate University

Katuo Tsukamoto

Faculty of Science, Tohoku University

Recently, crystal has a lot of demands as functional materials. Therefore the rigid control of purity and size distribution of product crystals is required. However, the control method of both objects is not yet established, because the crystallization, especially nucleation, is very complicated phenomena. The aim of this work is to clarify the nucleation phenomena, behavior of nuclei, the surface conditions of seed materials and the liquid structure of the near the seed materials by the in situ observation of the optical microscope and the light scattering system using by the micro-gravity condition. These results will be help to make clear of nucleation and crystal growth mechanisms.

The apparatus consists of crystal growth cell, light scattering counting and optical observation. The cell consist of two parts which are holded the seed crystals and filled with the supersaturated solution. At first, The sample solution, of which the temperature was holded over 10°C of saturation temperature, was poured into the cell and then cooled at a fixed crystallization temperature. Then, the base of holder part of the cell was opened and the seed crystals were fallled into the solution. From this time, the nucleation and crystal growth phenomena were observed and recorded by above measurement instruments up to the end of microgravity conditions.

Under the micro gravity in this work, it is found that the produced secondary nuclei stopped the moving and not agglomerated each other. And the new nucleation did not took place, but the nuclei produced grew. Also the change of number and size of these nuclei could be measured by the optical observation and the light scattering counting instruments of this work under the microgravity. From this, it may be intend to the quantitatively evaluation of the results of light scattering counting and optical observation of the structure of interface of liquid and crystal for elucidate of crystallization mechanism under microgravity with long time, i.e., TR-1A rocket.