

界面動電現象を利用した結晶表面の評価法の開発と 結晶の核化・成長の制御のための添加物の探索

中村 一穂

横浜国立大学大学院工学研究院

概要 結晶のゼータ電位は、結晶表面にどのイオンが優先的に吸着しているか反映する値であり、晶析における結晶の成長過程を理解する上で有用な情報をもたらす。しかしながら、従来の研究では晶析で得られた結晶のゼータ電位の報告がほとんどであり、反応中のゼータ電位の変化についてはほとんど検討されてこなかった。本研究では、水酸化カルシウム水溶液と炭酸ガスとの中和反応をモデル反応系として、反応中の結晶のゼータ電位の変化の挙動およびその原因を検討し、さらに高分子電解質の添加の影響についても検討した。

高分子電解質が無添加の反応晶析では、生成した炭酸カルシウムのゼータ電位は正の値を示し反応中大きな変化を示した。このプラスの電荷は結晶表面への Ca^{2+} の吸着を反映したものと考えられる。反応中のゼータ電位は、反応初期は約+70 mV の値を示し中和反応の進行に伴い減少し、中和点付近で約+15 mV の極少を示した後、緩やかに上昇する変化を示した。ゼータ電位を決定している因子を明らかにするために、中和点付近でサンプルした結晶について様々なイオン組成の水溶液でゼータ電位を測定した結果、ゼータ電位は母液と結晶表面の平衡を反映していることが示された。さらに反応中の母液のイオン組成の変化を計算しゼータ電位の変化と比較検討した結果、ゼータ電位の変化は母液中の Ca^{2+} の濃度変化を反映して変化することがわかった。これらの検討から、電位決定イオンは Ca^{2+} でありその吸着平衡の変化はゼータ電位の変化により把握できることが示された。同様のゼータ電位の変化を電解質添加物としてポリアクリル酸 (PAA) の存在下で反応晶析を行いその影響を検討した。PAA 存在下では、結晶のゼータ電位はマイナスの値を示し、結晶表面への PAA もしくは PAA と Ca^{2+} の錯体の吸着が示唆された。反応中のゼータ電位の変化は、その絶対値の変化の傾向は無添加の場合とほぼ同様に、中和反応中は低下し、中和点付近で極少を示した後、緩やかな上昇を示した。反応中のゼータ電位の変化は、PAA の吸着および母液中に共存する Ca^{2+} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H^+ , OH^- の各イオン種の変化を反映して変化しており、特に反対の符号である Ca^{2+} との競争吸着がゼータ電位の変化に関係しているものと考えられた。

ゼータ電位の反応中の変化は、結晶成長中にどのイオンが結晶表面に優先的に吸着しているかを示す指標であり、溶液中のイオン組成が把握できていれば電位決定イオンおよびその吸着平衡に関する情報が得られる。また、ゼータ電位は操作中にモニタリングが可能な測定値であり、晶析操作で最も重要である結晶が経験する成長環境をモニタリングできることを示している。本研究で扱った水酸化カルシウム水溶液と炭酸ガスのモデル中和反応系では結晶表面への Ca^{2+} の吸着および添加物として PAA の結晶への吸着について反応中の挙動をモニタリングできることが示され、これらの情報を元に結晶成長場を制御する新しい結晶成長場の制御方法の開発につながるものと考えられる。

1. 研究目的

結晶特性(多形や粒子径分布など)の制御には、核化、成長、凝集、オストワルドライビングなどの制御や抑制が求められ、過飽和度プロファイルのコントロール、攪拌、

晶析槽の多段化、プロセス・装置工学的な改善、添加物によるコントロール⁽¹⁻⁷⁾など様々な検討がなされている。物質添加法は、母液中に加えた添加物が結晶成長表面に吸着し結晶成長に影響することを利用した制御方法であ

るが、添加物の種類や添加条件と結晶特性の関係は十分には理解されていない。いずれの制御方法も結晶の表面における物質の挙動の制御がポイントとなっているが、核化および結晶成長過程において結晶表面変化の直接観察は難しく、結晶制御には経験的な知見の積み重ねが重要となる。結晶表面の状態をモニタリングできればその情報に基づく新しい結晶制御法への発展も期待でき、プロセス中でも利用できるような簡易的な表面評価指標が望まれている。

我々は界面動電現象を切り口として、分離素材の評価やプロセスの計測制御など各種単位操作の高度化への応用について研究を行ってきた。界面動電現象は、固液界面の荷電特性を反映する現象で、プロセス中のモニタリングが可能であり、界面の状態に基づくプロセス制御への応用が期待される。これまでに、物質表面の吸着状態の評価、多孔質膜の細孔径のオンラインモニタリング、粒子充填層の粒子充填構造評価など、固液界面における溶質／表面間の静電的な相互作用のみならずナノスケール域の立体的な構造を評価する技術を開発・提案している。晶析操作では、結晶表面における反応や分子の蓄積、さらに微結晶の凝集・分散現象に結晶表面近傍の電気二重層の形成に基づく界面導電現象が大きく関わっていると予測され、結晶の荷電状態とその成長過程の関係について興味をもたれる。既往の研究では、炭酸カルシウムのゼータ電位の報告として、添加物の影響^{3,4,6,7)}や液相のイオン組成の影響⁸⁾などが検討されているが、ほとんどが生成された結晶についての評価であり、反応中(結晶生成中)の変化についてはほとんど検討されていない。

本研究では、炭酸ナトリウムと塩化カルシウムの反応か

ら炭酸カルシウムを生成する液系反応晶析、水酸化カルシウム水溶液に炭酸ガスを吹き込み、炭酸カルシウムを生成する気液系反応晶析をモデル実験系とし、反応中に生成する結晶のゼータ電位の経時変化と結晶特性や溶液のイオン組成の関係について考察した。また、添加物法による結晶特性の制御では、添加物として主にポリアクリル酸(PAA)を用い、添加条件と結晶特性および反応晶析中のゼータ電位の変化について検討した。

2. 研究方法

反応晶析実験は、2液を混合して反応を行う液-液系反応晶析と曝気により気体と液体を反応させる気-液系反応晶析を行った。添加物の影響は気-液系反応晶析により検討した。

2.2.1 液液系反応晶析

反応晶析では2液の混合状態が各生成や結晶成長に大きな影響を与えるため、**Fig. 1** に実験装置の概略を示す。バッチ式リアクター((a)ダブルジェット、(b)シングルジェット)および流通式リアクター((c)同時混合、(d)順次混合)の各方式の混合方法について必要に応じて検討した。バッチ式リアクターでは、70 rpm の攪拌条件で 500 mL の純水を仕込んだ 1 L ビーカーに A, B の反応液 100 mL を 70 mL/min で送液し、送液終了後 20 分攪拌した。シングルジェット式のリアクターでは、予め B 液をビーカーに仕込み等量分の A 液を 70 mL/min で送液し、送液終了後 20 分攪拌した。流通式リアクターでは、上流から 100 mL/min の速度で純水を送液し、同時混合では十字型流路、順次混合では T 字型流路を用いて A 液, B 液を各 10 mL/min で 100 mL 送液した。

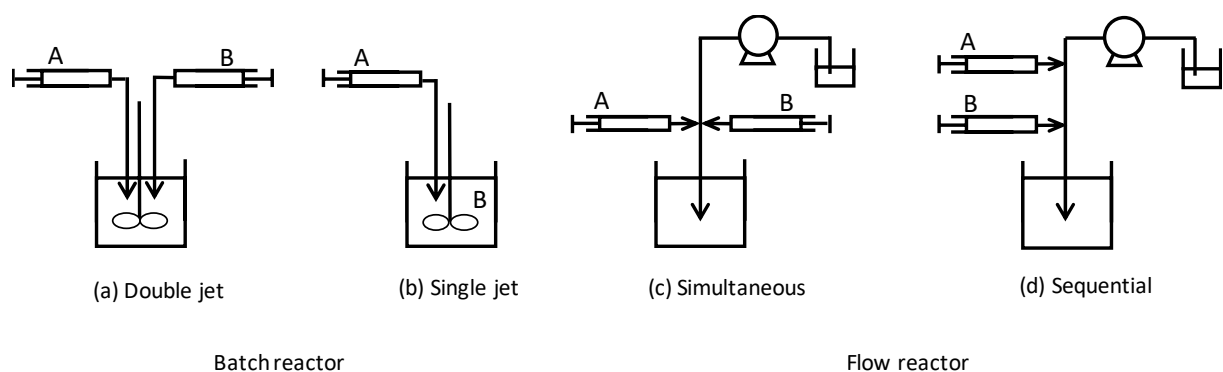


Fig. 1. Reactor modes for reaction crystallization with liquid-liquid mixing

炭酸カルシウムを生成する2液として、炭酸ナトリウム水溶液と塩化カルシウム水溶液の反応系を用いた。実験装置および反応液 A, B の条件を **Table 1** に示す。ダブルジェット(a)および同時混合(c)は条件 No.1, シングルジェット(b)および順次混合(d)は条件 No.2~5 の水溶液を用いた。反応で得られた結晶は, SEM 観察による粒子形状, コールターカウンターによる粒子径分布(平均粒子径), 流動電位法(自作)によるゼータ電位, XRD による多形の評価を行った。

2. 2. 2 気液系反応晶析

1 L ビーカー(晶析槽)に, 予め細孔径 $0.45 \mu\text{m}$ のメンブレンフィルターにより除粒子した 0.020 M 水酸化カルシウム水溶液 0.5 L を入れ, 攪拌翼を用いて約 200 rpm で攪拌しながら, 二酸化炭素をガラスボールフィルター ($10 \text{ mm}\phi$) から 60 mL/min で吹き込み反応を行った (**Fig. 2**)。反応操作中に槽内の pH および電気伝導度の経時変化を記録し, 電気伝導度がほぼ一定となったときを反応終了とした。生成した結晶は, 反応中の晶析槽から所定のタイミングでサンプリングし, 結晶特性の評価を行った。評価項目は, ゼータ電位(電気泳動法, Zeecom), 粒子径分布(レーザー散乱法, LMS24), 粒子形状(SEM 観察), 多形(XRD)である。物質添加影響は, 高分子電解質であるポリアクリル酸(Polyacrylate acid: PAA, Wako, MW5,000)を反応開始前に母液に添加し, 無添加の場合と同様に反応を行った。

3. 研究結果

3. 3. 1 液液系反応晶析

液液系の反応は次の反応式にしたがい CaCO_3 が生成する。



生成される結晶スラリー中には, NaCl が副生成物として共存するため母液の電気伝導度が高くなること, また得られる結晶量に制限があることから, 流動電位法による結晶評価に制限があったため, 液液系の反応晶析では限られた溶液条件について混合条件の影響を主に検討した。

Table 2 に各反応条件で得られた結晶の評価結果を示す。SEM 画像および XRD の結果から方形のカルサイトとバテライトの両方が混在して生成されることがわかった。SEM 画像の各結晶形状の数の割合から結晶多形の割合

Table 1. Reaction conditions of reactor and solution A and B

| No. | Reactor | A | B |
|-----|----------|--------------------------------|-------------------------------|
| 1 | (a), (c) | $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$ | 0.5M CaCl_2 |
| 2 | (b),(d) | $0.05\text{M Na}_2\text{CO}_3$ | 0.5M CaCl_2 |
| 3 | | 0.5M CaCl_2 | $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$ |
| 4 | | 0.05M CaCl_2 | $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$ |
| 5 | | 0.5M CaCl_2 | $0.5\text{M Na}_2\text{CO}_3$ |

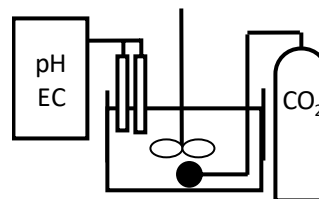


Fig.2. Reactor for reaction crystallization with gas-liquid contacting

を算出した。検討した条件では比較的バテライトの割合が大きく, シングルジェット, 同時混合方式でその傾向が大きかった。結晶の粒子径分布は, 比較的広く平均粒子径は $5 \mu\text{m}$ 付近であり, 反応条件と明確な相関はなかった。

ゼータ電位は, 混合の方法の違いについて比較(条件 No.1, 2 の比較)から, ダブルジェットと同時混合方式ではほぼゼロに近いマイナスであったが, シングルジェットと順次混合方式ではプラスの値を示した。結晶が生成中の母液中に Ca^{2+} イオンが多く存在する条件で反応させる場合結晶表面はプラスの荷電を持つことがわかった。また, シングルジェットと順次混合について2液の混合順の影響について検討した結果(条件 No.3~5)から, 結晶粒子のゼータ電位は, 母液中に存在する Ca^{2+} および CO_3^{2-} の濃度の影響を受け, Ca^{2+} が過剰または等量の場合はプラス, CO_3^{2-} が過剰の場合にはマイナスになることがわかった。

結晶のゼータ電位は母液中のイオンの組成に依存することが明らかになったことより, 以降の検討はよりイオン条件を調整しやすい気液系反応晶析で検討を行った。また少量のサンプルにて測定可能であり反応中の変化が検討できる電気泳動法によりゼータ電位の評価を行った。

3. 3. 2 気液系反応晶析 —無添加系における解析—

気液系の反応は次の反応式にしたがい CaCO_3 が生成する。



Table 2

| No. | Reactor | A | B | Calcite :Vaterite | Average particle size [μ m] | Zeta potential [mV] |
|-----|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------------------------|------------------------|
| 1 | (a)Double jet | 0.5M | 0.5M | 4:6 | 4.68 | -2.50 |
| | (c)Simultaneous | | | 4:6 | 4.86 | -2.40 |
| 2 | (b)Single jet | Na ₂ CO ₃ | CaCl ₂ | 1:9 | 4.40 | 26.6 |
| | (d)Sequential | | | 2:8 | 6.37 | 31.0 |
| 3 | (b)Single jet | 0.05M | 0.5M | 3:7 | 4.41 | 15.7 |
| | (d)Sequential | Na ₂ CO ₃ | CaCl ₂ | 3:7 | 4.82 | 29.2 |
| 4 | (b)Single jet | 0.5M | 0.5M | 2:8 | 3.40 | 17.8 |
| | (d)Sequential | CaCl ₂ | Na ₂ CO ₃ | 3:7 | 5.19 | 12.5 |
| 5 | (b)Single jet | 0.05M | 0.5M | 3:7 | 7.10 | -18.2 |
| | (d)Sequential | CaCl ₂ | Na ₂ CO ₃ | 3:7 | 8.03 | -20.0 |

この中和反応では、母液中のイオン組成が反応の進行にともない変化するため、これらのイオン組成を反映する母液中の pH および電気伝導度をモニタリングした。また、反応中にサンプリングした結晶の XRD の結果より、生成した炭酸カルシウムの多形は全てカルサイトであった。

Fig. 3 に気液系反応晶析における晶析槽内の pH、電気伝導度、結晶のゼータ電位、粒子径分布および粒子形状の経時変化の例を示す。pH は反応開始時の約 12.6 より徐々に低下し中和点付近で急激に低下し、約 6.2 の安定する傾向を示した。電気伝導度は、反応開始時の約 740 mS/m の値より直線的に低下し、中和点付近で約 34 mS/m の極小値を示した後、徐々に上昇する傾向を示した。

中和点までの電気伝導度の直線的な減少はカルシウムイオンと水酸化イオン消費を反映したものと考えられ、反応は十分に早く進行し炭酸イオンの供給が律速となっているものと思われる。

中和後さらに炭酸ガスを吹き込むことにより炭酸カルシウムの一部は次の平衡により溶解する。



中和後の電気伝導度の上昇はこの溶解を反映したものと考えられる。

Fig. 3 中の①中和反応中に白濁が確認された付近、②中和点、③中和点の直後、④溶解平衡時の 4 点について母液中から結晶をサンプリングし、粒子径分布および粒子

形状を評価した。SEM 観察より、いずれのサンプルからも明確な結晶形態は観察されず、1次粒子の粒子径の決定はできなかった。粒子径分布は、①点では比較的大きな粒子が存在し、その後②、③、④では小さな粒子径を示す分布と変化した。これらのサンプルの粒子径はその粒子径範囲より凝集体の大きさを評価していると考えられ攪拌操作による分散が寄与しているものと考えられる。

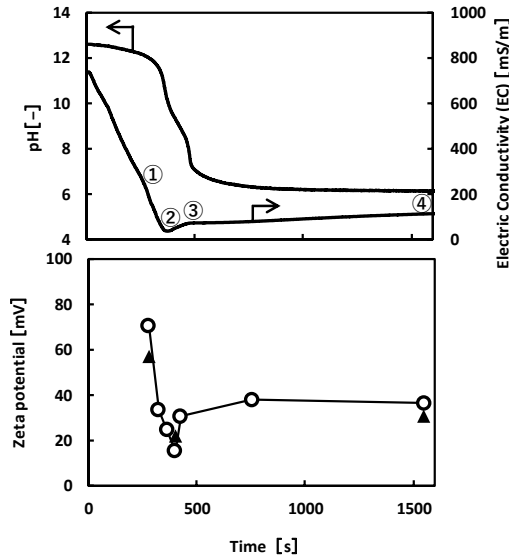
生成した結晶のゼータ電位は全てプラスの値を示し、反応の進行に伴い大きな変化を示した。ゼータ電位は、反応初期では+70 mV 付近の大きな値を示し、反応の進行に伴い低下し、中和点付近の極小値+15 mV を示した後、緩やかな上昇を示した。結晶表面の電荷の起源はイオンの競争吸着によるものと考えられ、検討している系では主に Ca²⁺の吸着によるものと予測される。ゼータ電位が中和点付近で最小を示した理由は、母液中に存在している総イオン濃度が中和点で最小となることを反映していると予測され、結晶表面の荷電状態が溶液中のイオン組成を反映しものと予測された。

そこで、結晶のゼータ電位が結晶表面と母液中のイオンとの平衡により決定されることを確認するため、中和点付近で結晶をサンプリングし純水で十分洗浄したのち、中和反応中、中和点、溶解平衡点の 3 点でサンプリングした母液に分散させて、ゼータ電位の測定を行った。得られた値は、**Fig. 3** 中に▲でプロットした。これらのゼータ電位は操作中にサンプリングした結晶の値とほぼ等しい値であり、反

応中のゼータ電位の変化は結晶周囲の溶液環境の変化に依存することがわかった。

3. 3. 3 気液系反応晶析 —高分子物質(PAA)添加の影響—

3. 3. 3. 1 PAA 添加の影響



PAA 添加が結晶特性に及ぼす影響を検討した。Fig. 4 に高分子電解質 PAA を反応開始時に 0.025 g/L の濃度となるように添加したときの晶析槽内の pH, 電気伝導度, 結晶のゼータ電位, 粒子径分布および粒子形状の経時変化の例を示す。図には比較のため PAA 無添加における

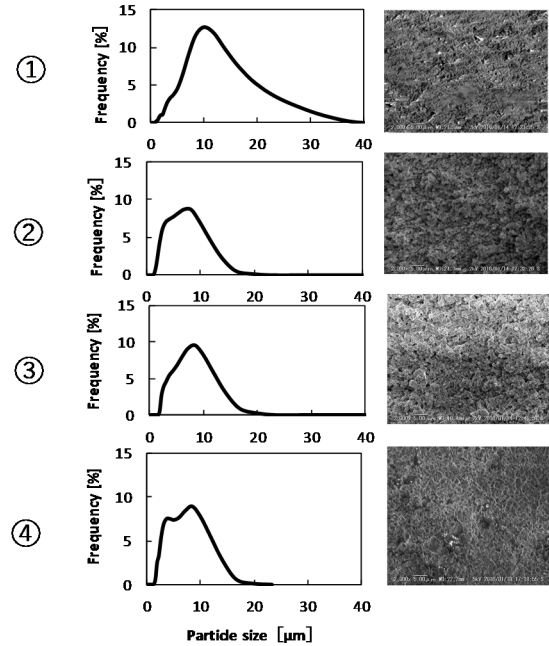


Fig. 3. Changes in pH, electric conductivity(EC), zeta potential, particle size and crystal morphology during the reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CO_2 gas

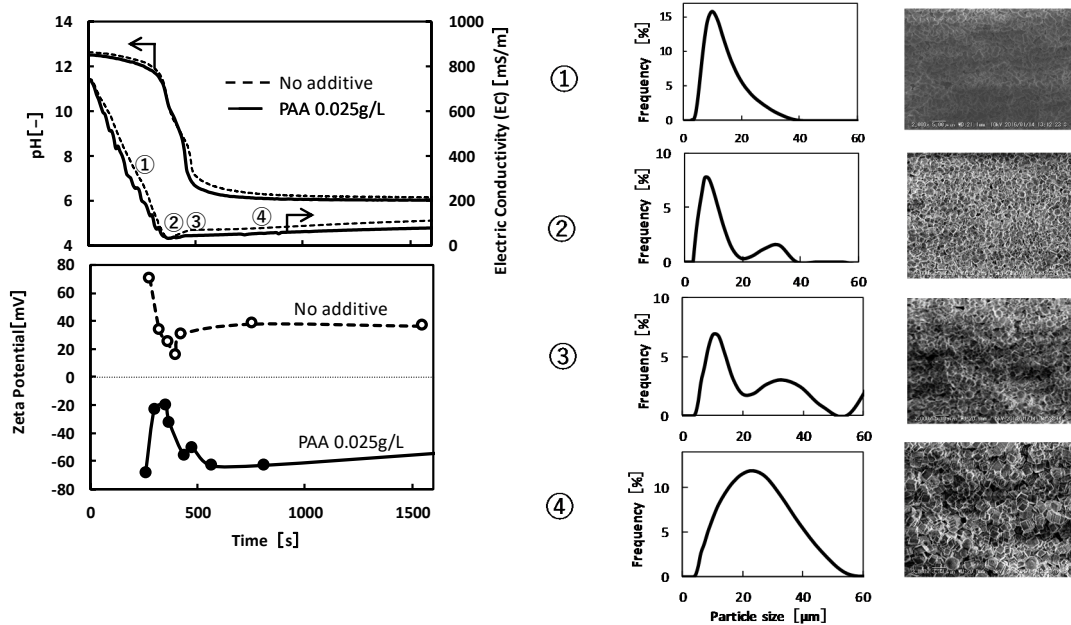


Fig.4. Effects of PAA addition on the changes in pH, electric conductivity(EC), zeta potential, particle size and crystal morphology during the reaction between $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CO_2 gas

結果を点線で示した。反応中の pH および電気伝導度の変化は PAA 無添加の場合とほぼ等しい変化を示し、pH は反応開始時の約 12.6 より徐々に低下し中和点付近で急激に低下したのち約 6.2 の安定する傾向を示した。電気伝導度は反応開始時の値より直線的に低下し、中和点付近で極小値を示した後、徐々に上昇する傾向を示した。この比較より PAA の添加は中和反応の反応速度には影響しないことがわかった。

Fig. 4 中の①～④の点で、結晶粒子のサンプリングを行い粒子径分布測定、SEM 観察およびゼータ電位の評価を行った。中和反応中の①では、明確な結晶状の形状が見られなかったが、中和点近傍②③および再溶解時④では方形状および球状の結晶が確認された。粒子径分布は、中和反応中の①では無添加の場合に比べてシャープな形状を示し粒子が分散していると考えられるが、中和点付近の②、③では2峰性の分布を示し凝集した粒子の割合が多くなり、中和点後の④ではさらに凝集した粒子の割合が多くなった。

生成した結晶のゼータ電位は、無添加の場合は全てプラスであったが、PAA を添加した場合は全てマイナスの値を示した。反応の進行に伴う変化は、反応初期では-70 mV 付近の大きな値を示し、反応の進行に伴い上昇し、中

和点付近で極大値-20 mV を示した後、緩やかな低下を示した。このゼータ電位の変化は、その絶対値の変化から検討すると、無添加の場合とほぼ同様の変化を示した。結晶のマイナス荷電状態は母液からの陰イオンの吸着を示唆しており、PAA もしくは PAA とカルシウムが形成する錯体が結晶表面へ吸着しているものと考えられる。結晶のゼータ電位は PAA 添加の影響を大きく受け、結晶の成長している表面の情報を大きく反映することがわかった。

Fig. 5 に添加する PAA の濃度が CaCO₃ の結晶特性(多形、粒子径分布、結晶形状)に与える影響を示す。結晶は中和点以降で電気伝導度の値がほぼ一定となったときにサンプリングした。XRD の結果より、PAA を添加した場合、濃度 0.025 g/L の条件においてカルサイトとバテライトのピークが確認されたが、他の濃度条件ではカルサイトのみが確認された。粒子径分布は、粒子の凝集状態を反映しているものと思われるが PAA 濃度の影響を大きくは受けなかった。結晶の形態は、PAA の濃度増加に伴い表面の粗さが大きくなり、0.10 g/L では明確な結晶状の形態は見られなくなった。ゼータ電位は PAA 添加濃度が高くなるにつれて低くなる傾向があった。これは、結晶表面への PAA の吸着量が母液中の PAA 濃度の増加に伴い大きくことを反映していると思われる。

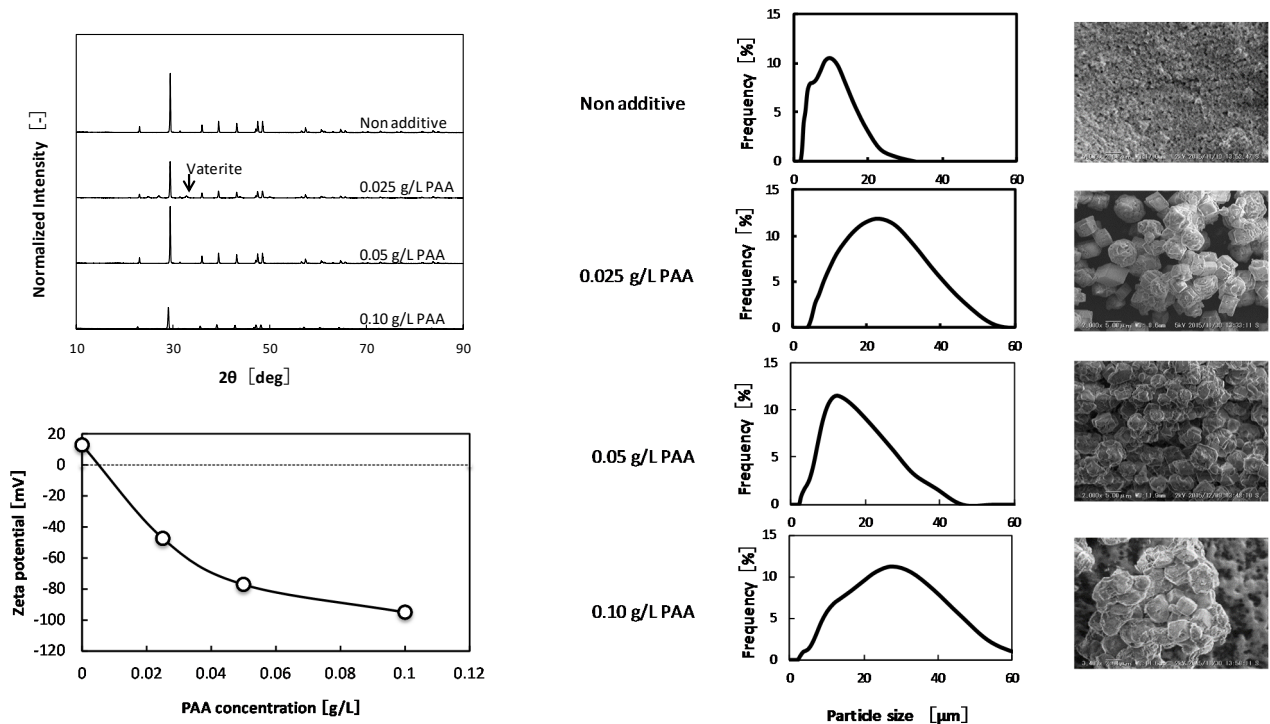


Fig.5. Effect of PAA concentration on crystal properties of CaCO₃

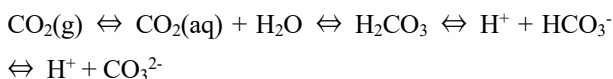
4. 考察

反応晶析過程の結晶のゼータ電位の観察より、ゼータ電位は反応の進行に伴い変化し、その値は母液中のイオン組成を反映しているものと考えられた。そこで、気液反応における母液中のイオン組成の変化とゼータ電位の変化の関係について検討した。

炭酸ガス吹き込みによる中和反応は全体として次式で示される。



中和反応中は溶解した炭酸は速やかに反応し、母液内では主に Ca^{2+} , H^+ , OH^- が存在していると考えられる。中和点では溶解平衡より、 Ca^{2+} , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- が存在する。中和反応後は、溶存二酸化炭素は水と反応して炭酸となり、2段階の解離を起こして炭酸水素イオンおよび炭酸イオンを生じる。



これらの解離平衡より H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} の割合がもとまる。一方中和点以降では下記反応により CaCO_3 は母液中に溶解する。

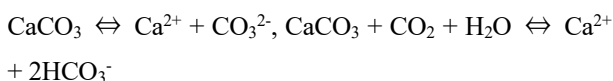


Fig. 6 に中和反応時の母液中のイオン組成の変化を示す。各イオンの濃度は、中和反応過程、中和反応後の炭酸ガスの溶解過程を反映して中和点前後で大きな変化を示した。 Ca^{2+} の濃度変化は、中和反応後の溶解過程が十分に解析できなかったが、中和点後に極小を示し、中和沈殿後、再溶解している過程が明らかになった。

この Ca^{2+} の濃度変化を **Figs. 3, 4** の結晶のゼータ電位と比較すると極小もしくは極大を示す変化パターンに相関性が認められ、結晶のゼータ電位は添加物 PAA の存在の有無に関わらず母液中の Ca^{2+} の濃度を反映していることがわかった。

5. 今後の課題

本研究では、結晶のゼータ電位の変化が晶析工程の制御に応用できるか検討するため、水酸化カルシウム水溶液に炭酸ガスを吹き込み、炭酸カルシウムを生成する気液系反応晶析をモデル実験系とし、結晶特性や溶液のイオン組成の関係について検討した。その結果、ゼータ

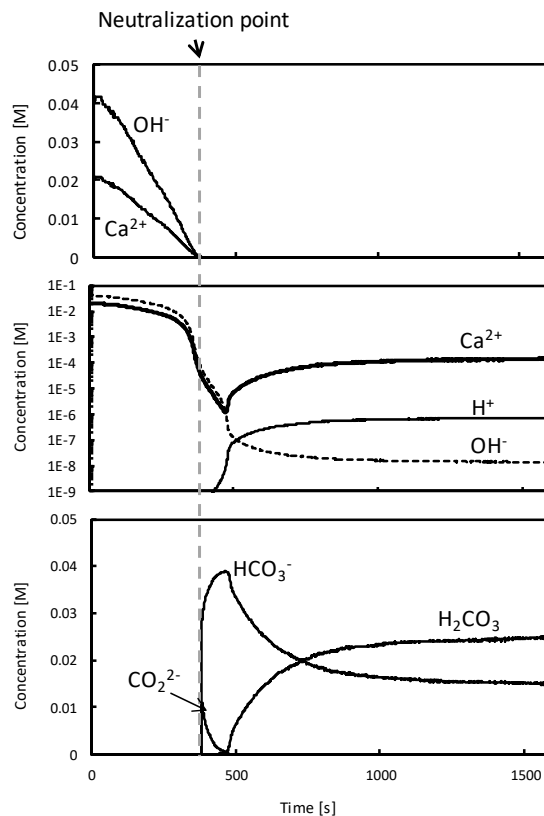


Fig.6. Changes in ion concentration during the reactive crystallization

電位は反応に伴う母液中のイオン組成の変化に応じた変化を示し、また、添加物ポリアクリル酸の影響について反映することがわかった。

今後晶析操作への応用として、ゼータ電位の評価方法として少量のサンプルへの適応が難しいことから流動電位法を採用しなかったが、流動電位法には測定液の組成を容易に変化させられる特長があり有用性が大きいので流動電位法による少量サンプル測定法の開発が一つの課題となる。また、添加物質の影響に関して結晶成長中の結晶表面への高分子物質の吸着状態についてより広範な物質と条件、非定常バッチプロセスと定常連続プロセスの比較などのデータの蓄積が課題となる。

6. 文献等

- 1) Barhoum, Ahmed; Van Lokeren, Luk; Rahier, Hubert; Dufresne, Alain; Van Assche, Guy, Roles of in situ surface modification in controlling the growth and

- crystallization of CaCO₃ nanoparticles, and their dispersion in polymeric materials, *Journal of Materials Science* (2015), 50(24), 7908-7918
- 2) Ukrainczyk, Marko; Gredicak, Matija; Jeric, Ivanka; Kralj, Damir, Interactions of salicylic acid derivatives with calcite crystals, *Journal of Colloid and Interface Science* (2012), 365(1), 296-307.
 - 3) Bang, Jun-Hwan; Song, Kyung Sun; Lee, Myung Gyu; Jeon, Chi Wan; Jang, Young Nam, Effect of critical micelle concentration of sodium dodecyl sulfate dissolved in calcium and carbonate source solutions on characteristics of calcium carbonate crystals, *Materials Transactions* (2010), 51(8), 1486-1489.
 - 4) Matahwa, H.; Sanderson, R. D., Surface and statistical analysis of CaCO₃ crystals synthesized in the presence of fluorescein-tagged starch grafted with polyacrylic acid, *Journal of Crystal Growth* (2009), 311(4), 1136-1146.
 - 5) Dick, Jan; Windt, Wim; Graef, Bernard; Saveyn, Hans; Meeren, Paul; De Belie, Nele; Verstraete, Willy, Bio-deposition of a calcium carbonate layer on degraded limestone by *Bacillus* species, *Biodegradation* (2006), 17(4), 357-367.
 - 6) Jada, A.; Verraes, A., Preparation and microelectrophoresis characterization of calcium carbonate particles in the presence of anionic polyelectrolyte, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* (2003), 219(1-3), 7-15.
- Yong-Wan Kim, Jae-Jin Kim, Young Ha Kim, Jae-Young Rho, Effects of organic proteins on the interfacial structure at the bone-biocompatible nacre interface in vitro, *Biomaterials*, 23 (2002) 2089-2096.
- 8) Moulin, P.; Roques, H., Zeta potential measurement of calcium carbonate, *Journal of Colloid and Interface Science* (2003), 261(1), 115-126.

Development of Characterization of Crystal Surface by Electrokinetic Phenomena and Application for Exploration of Additives for Controlling Crystallization Processes

Kazuho Nakamura

Yokohama National University

Summary

Change in zeta potential of CaCO_3 crystal during reactive crystallization was studied. In the reactive crystallization with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution and CO_2 gas the zeta potential showed positive value, which suggests the adsorption of Ca^{2+} on the surface of crystal, and dynamic change during the reaction. In the early stage of the reaction the zeta potential of CaCO_3 crystal was about +70mV and decreased during the reaction stage. At the neutralization point the zeta potential showed the minimum value about +15mV and increased slowly after the neutralization. It is seemed that this dynamic change in the zeta potential during the reaction can reflect the change in the equilibrium between the ions in the mother liquor and crystal surface. In order to confirm this assumption, the zeta potential of the crystal sampled at the neutralization point was measured with the various ionic composition. The results showed that the change in zeta potential of the crystal will reflect the change in the equilibrium at the crystal surface. The same measurement was conducted in the reaction with in the presence of polyacrylate acid (PAA) as polymeric additive. The zeta potential showed negative value, which suggests the adsorption of PAA on the surface of crystal, and dynamic change during the reaction. These results demonstrated that the change in zeta potential during the crystallization process reflects the change in the equilibrium between the ions in mother liquor and crystal surface and it is the very useful information for controlling the crystallization processes.