

浮揚マイクロ液滴へのレーザー照射による NaCl 粒子の形態制御

原野 安土

群馬大学大学院理工学府

概要

結晶微粒子は大きさの違いにより物性が異なることから、結晶粒子の粒径制御の研究が数多く行われてきた。しかし、現在の微粒子製造プロセスでは高品質の結晶微粒子の製造を行うために、更に形態、構造、結晶形、均質性などの高度な制御が求められており、その要求に応えるには、従来の製造技術では不可能であり、モノづくりの革新的イノベーションの創出が必要不可欠になっている。また、結晶粒子の製造プロセスは化学工学の中でも最も理論と実際が一致しない単位操作であり、現場では熟練者の経験と勘を頼りにする部分が大きく、学問的にも現象解明および体系化が遅れている分野である。当研究室ではマイクロ液滴を空中に保持しながら乾燥固化を行う革新的な微粒子結晶化装置 (EDB: Electrodynamic Balance) を開発している。そこで、本研究では EDB 装置を用いて空中に浮揚した NaCl 微小液滴から生成する結晶微粒子の結晶化過程を観察し、NaCl 微結晶微粒子の生成機構の解明を行った。さらに、微小液滴にレーザー照射を行い結晶の核化を誘起することで (LIN: Laser Induced Nucleation)、結晶微粒子の高度形態制御を試みた。

1. 研究目的

機能性製品の急速なコモディティ化が、日本のモノづくりの国際競争力の低下を招いている。コモディティ化による低価格競争に巻き込まれないためには、他国が簡単には真似できない革新的なモノづくり技術を次々に生み出すことで、日本のモノづくりの復権と持続的発展を目指したい。現在のモノづくりの要求は、従来のスケールアップに特化した化学工学的なアプローチでは限界があり、高機能で高品質な製品をオンデマンドで生産する新しいコンセプトの製造技術イノベーションを生み出す必要がある。この革新的イノベーションを実現するには、今までの化学工学のパラダイム転換が必要であり、もう一度実学としての化学工学を見つめ直すことが重要である。

現在の噴霧乾燥による粉体製造プロセスは粒径や純度といった単純な制御だけでなく、結晶微粒子の多形や形態といったよりミクロな構造制御が必要不可欠となってきている。これらの要求に応えるには、よりミクロな視点で結晶化現象を捉え、より精密に制御できる新しい結晶化プロセ

スの開発が望まれている。その一つの打開策としてマイクロ流路を用いた液液系のマイクロ晶析プロセスが注目されているが、流路が狭いため固形生成物による流路閉塞といった致命的な問題を抱えている。この閉塞の問題を回避するには、流路ではなくマイクロ液滴を晶析場として用いる方法が考えられる。しかし、気液系のマイクロ液滴を結晶化プロセスに適用するには、液滴のハンドリング技術の確立が最も重要となる。インクジェットプリンターは均一なマイクロ液滴を連続的に生成できる点は優れているが、液滴が高速に落下するため、空中に存在する時間が短く、結晶化プロセスで最も重要な滞留時間を制御することができない。そこで、当研究室で開発している液滴電気浮揚装置とインクジェットを組み合わせることで、生成したマイクロ液滴を一時的に空中に保持することで、液滴の空間保持時間を自由に制御できる。

一般の晶析プロセスでは過飽和度の精密制御は困難を伴うが、マイクロ液滴で結晶化操作を行えば、物質や熱移動が迅速なため、空間的に均一な溶質濃度および温

度分布, すなわち均一な過飽和度での晶析操作が実現できる。空中に浮揚した液滴を晶析場として用いた場合の特徴を Fig.1 にまとめた。浮揚した水溶液液滴が小さい場合, 液滴は周囲の相対湿度と瞬時に気液平衡に達する。

Fig.1(1) に示すように結晶が成長して溶質が消費されても, 周囲の相対湿度が一定であれば気液平衡を維持するために水分が蒸発し, 溶質濃度すなわち過飽和度は一定に維持される。さらに, Fig.1(2) のように相対湿度を任意に変化させることで, 瞬時に過飽和度を変化させることも可能であり, 相対湿度といったマクロの操作因子により, 容易に過飽和度を制御することができる。

浮揚微小液滴は核発生においても大きな利点がある。Fig.1(3) ように液液系や固体表面上の液滴を用いた晶析の場合, 核発生が液液または固液界面で起こりやすく, 不均一核生成のため比較的低い過飽和度で結晶核が生じてしまう。一方空中浮揚液滴では気液界面の乱れが小さいため, 高い過飽和度まで核化が進行しない。そのため, 液滴内の過飽和度を広範囲で制御することが可能となる。特に超過飽和度での結晶化は準安定状態の結晶が生成するため, 結晶の多形の制御としても期待できる。

海水から作る食塩粒子は結晶化条件により様々な形を取り, その大きさや形態により塩味やうま味が大きく変化する。本研究は塩化ナトリウム (NaCl) 液滴から生成する結晶微粒子の形態に注目し, その結晶化過程の解明と形態の高度制御について報告する。実験としては電気力学天秤 (EDB: Electrodynamic Balance) を用いて空中に単一マイクロ液滴を浮揚させ, その乾燥固화를追跡することでマイクロ液滴の結晶化現象を明らかにする。更にマイクロ液滴にレーザー照射を行うことで核化を誘起する LIN (Laser Induced Nucleation) を用いて, 単一結晶微粒子の形態制御を試みる。

2. 研究方法

2.1 スリム型電気力学天秤

当研究室で開発したスリム型 EDB は光学顕微鏡を組み込むことで, 液滴内部を高解像度で観察することができる⁽¹⁾。EDB の構造の断面図を Fig.2 に示す。従来の EDB は直流電圧と交流高電圧を別々に電極に印加していたため, 最低でも 3 つ以上の電極が必要であり, さらに, 高電圧による放電を防ぐために空間的に電極間を離す必要が

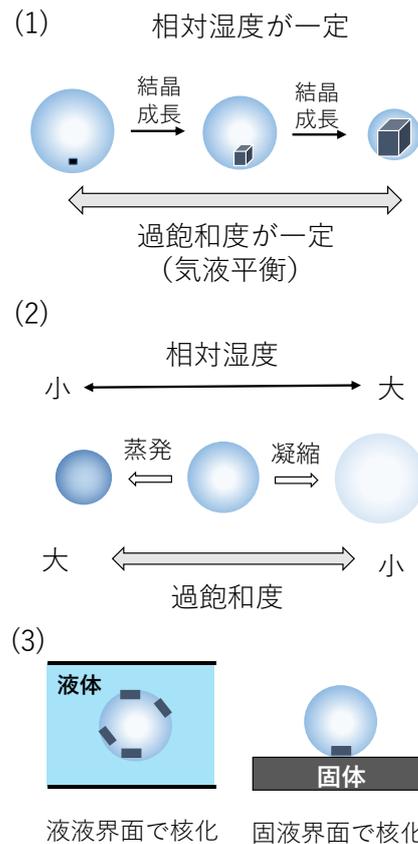


Fig.1 浮揚液滴の晶析場としての特徴

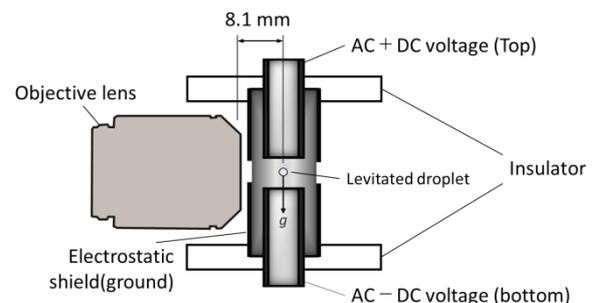


Fig.2 スリム型電気力学天秤の断面図

あった。しかし, 本研究で用いた EDB は上 (Top) と下 (Bottom) の 2 つの円筒電極 (内径 ϕ 6 mm, 外径 ϕ 8 mm) に直流と交流 (Trek, Model 610D) を重畳することにより直流と交流の電極を共用化し, 電極構造のスリム化を図った。それにより高倍率の対物レンズ (倍率 50 倍, 作動距離 8.1 mm, OLYMPAS, ULWD MSPLAN) の作動距離内に液滴を浮かせることで, 結晶化挙動の高解像度観察が可能となった。また, 内側円筒電極に対物レンズを近接させると電場が乱されるため, 内側電極を囲むように外側に円筒

シールド電極(液滴の観察のための穴あり)を取り付け電氣的に接地した。この接地円筒電極により EDB 内の電界を安定化させるとともに、対物レンズの高電圧の内側電極との接触を防いだ。

2.2 マイクロ液滴の結晶化

マイクロ液滴内部の化粧化過程の観察と撮影は光学顕微鏡に取り付けた汎用のデジタルカメラ(CASIO, EX-100PRO, 120 fps)または高速度カメラ(Photron FASTCAM Mini AX, 5,000 fps)で行った。またチャンバー上部から CW 半導体レーザを照射し、液滴の散乱光を側面から低倍率の CCD カメラ(SONY, XC-ST30)を用いて観測し、液滴の位置を測定しながら、直流電圧を用いて粒子を振動しない位置(Null Point)に調整した。液滴結晶化装置全体の模式図を Fig.3 に示す。Fig.2 で示した EDB 装置はステンレス製のチャンバー内の中心に設置した。シリカゲルを封入したステンレス管を通した乾燥窒素を二つに分岐し、一方を2台の温度制御されたウォーターバブラーを通して加湿し湿潤窒素としてチャンバー内に導入した。乾燥窒素と湿潤窒素の流量はそれぞれ流量計で任意の割合で混合後、これを供給することでチャンバー内の相対湿度を調整した。湿潤窒素の相対湿度は NaCl の潮解湿度(75% RH)よりも高く設定し、ガスの流れにより粒子が飛散しないよう全流量を $200 \sim 250 \text{ ml min}^{-1}$ の間に調整した。NaCl 粒子の結晶化は湿潤窒素を乾燥窒素に切り替え液滴を乾燥させることで行い、その結晶化挙動を光学顕微鏡とビデオカメラで観察した。この時、チャンバー内の相対湿度を安定させるため、シリコンヒーター線によってチャンバーを加熱し、内部温度を室温+5°Cに設定して制御を行った。チャンバー内温度は白金温度抵抗体で測定し、PID 調節器を用いてヒーターの制御を行った。チャンバー内の湿度は、潮解性物質の潮解・固化実験⁽³⁾から、湿潤窒素導入時の液滴周囲の相対湿度は、本実験条件では約 80 ~ 85% RH である。また印加している直流電圧をデジタルマルチメータ(三和電気計器, PC20)で記録することで、結晶化時の液滴質量の変化も同時に測定を行った。詳細な実験条件に関しては既往の研究を参照されたい⁽¹⁻³⁾。

2.3 液滴のトラップ方法

EDB への液滴トラップは注射針で固体微粒子をすくい取り、電極間に差し入れることで粒子をトラップする Direct

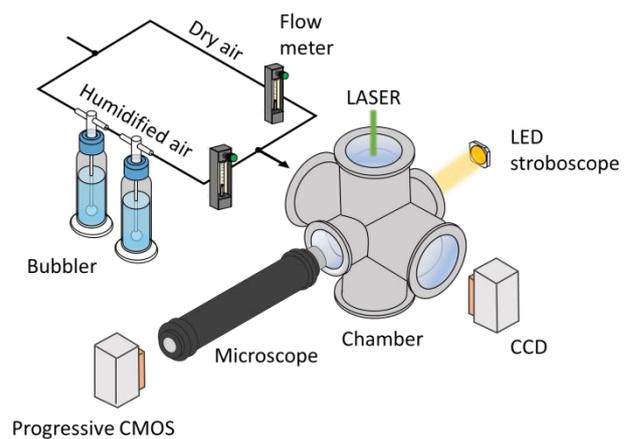


Fig.3 実験装置の全体図

Particle Injection (DPI) 法とインクジェット液滴生成装置(富士電機株式会社, 記録ヘッド Type PHZH2002)を用いて電極上部から液滴を滴下する Inkjet Droplet Generator (IDG) 法の 2 つの方法を併用した。DPI 法では NaCl を乳鉢で粉碎し、真空デシケータ内で十分に乾燥した粒子を使用した。その微粒子を注射針ですくい取り高電圧電極間に差し入れると、針先の粒子が EDB の高電圧により誘導帯電し、円筒電極内部に自然に飛び込んでトラップされる。複数の粒子がトラップされた場合は、直流電圧や周波数を調整することで一つの粒子に選別した。その後、NaCl は潮解性を有するので、湿潤窒素を導入することで液滴を得た。

一方 IDG 法では、事前にチャンバー内を湿潤環境にしておき、そこに液滴をインクジェットヘッドから打ち込むことで液滴をトラップした。溶液供給の際にはフィルター(Membrane Solutions, GF013070, 孔径 $0.7 \mu\text{m}$)を通過させることで、ある程度の大きさの不純物を除去し、インクジェットヘッドの目詰まりや液滴への固体不純物混入の防止に努めた。既往の研究⁽⁴⁾では、最大で水性インクでは約 $96 \mu\text{m}$ (約 300 pL)、純水では $80 \mu\text{m}$ 程度の液滴径で滴下が可能であることが報告されている。この際、捕獲する液滴の粒径は供給する溶液の濃度によってある程度任意に調整することが可能である。試料は和光純薬工業株式会社製の純度 99.9% の NaCl を用い、IDG 法での滴下溶液の濃度は蒸留水で調製した NaCl 水溶液を用いた。

2.4 レーザ誘起核生成(LIN)

Garetz et al.⁽⁵⁾は、過飽和尿素溶液にナノ秒パルスの近赤外(1064 nm)のレーザを照射することで、尿素の針状結

晶が形成されることを発見し、この現象をレーザー誘起核生成 (LIN: Laser Induced Nucleation) と名付けた。その後、塩化ナトリウムや臭素酸ナトリウム、塩化カリウムなどの潮解性物質だけでなく、グリシン、鶏卵白リゾチームなどのアミノ酸やタンパク質にも応用され、様々な物質に対して LIN の有用性が確認されている。任意の過飽和度で核生成を外部から誘起させる方法は数多く提案されており、結晶化に使用されている主な外部刺激は物理的衝撃、放電、高出力超音波、レーザーなどがある。

物理的衝撃と放電による外部刺激は、EDB で浮揚させたマイクロ液滴に対して行うには、安定に保持できなくなる可能性が高いため不向きである。また EDB での実験は、気流や熱など対流による影響を浮揚液滴に与えないように、外乱を極力少なくして行っている。そのため、本研究では対流的な外乱を最小限に抑制できるレーザー照射による外部刺激が最も適している。また、レーザーは照射タイミングや照射時間が制御できることから、核生成の時間的変化が可能であり、高度な核化制御が可能になる点も大きな利点である。

LIN のレーザー光学系を Fig.4 に示す。光源は Nd:YAG パルスレーザー (DCR-11, Spectra-Physics) の第 1 高調波 (1064nm) と第 2 高調波 (532 nm, パルス幅 6-7 ns) を混合または第 2 高調波のみで使用した。核生成のトリガーとして使用する Nd:YAG レーザーは、EDB の上方から液滴に照射した。液滴は重力と静電気力の釣り合いにより静止するが、実際の液滴は交流電場の影響によって上下にわずかに振動している。そこで、液滴が存在しうる EDB の中心軸上に 2 つのレンズを用いてコリメート光として照射することで、レーザーの照射条件が一定になるよう調整しながら LIN の実験を行った。

実験手順の経時操作を Fig.5 に示す。液滴をトラップ後、十分に乾燥させて固体粒子として、基準となる直流電圧 V_0 を測定した。その後、湿潤室素を導入する。チャンバー内の相対湿度が浮揚粒子の NaCl の潮解点 (DRH: Deliquescence Relative Humidity 75%) よりも高くなったときに粒子が潮解し液滴となる。その後、湿潤室素から乾燥室素に切り替えて液滴を乾燥させる。チャンバー内の相対湿度が固化点 (CRH: Crystallization Relative Humidity 35 ~ 40%) を下回ると液滴が結晶化する。以後、この結晶化方法を乾燥固化実験と呼ぶ。また、乾燥によって結晶

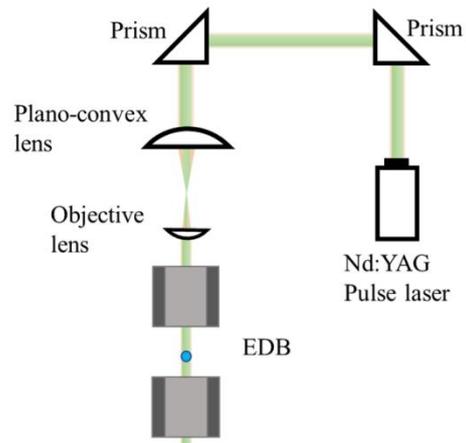


Fig.4 レーザー誘起核化実験の光学系

化が開始する直前の直流電圧 V と乾燥して固体粒子になった時の電圧 V_0 から液滴の重量変化が測定できることから、過飽和度を S_{Cr} を計算することができる。この乾燥固化実験を 1 サイクル行った後に、再度湿潤室素を導入して固体粒子を潮解させ液滴とする。その後再度乾燥室素を導入し乾燥し、CRH よりも高湿度条件下で乾燥室素を任意のタイミングで止めることでチャンバー内の湿度を一定に保た。そこに Nd:YAG レーザーを液滴にパルス照射し核生成を誘起して結晶化させた。ここで、レーザーを照射したタイミングでの液滴の過飽和度を EDB の直流電圧を測定することで求め、 S_{LIN} とした。実験中または実験後にレーザーや EDB の放電によって浮揚粒子の帯電量が変化しない場合は、固化した粒子に再度湿潤ガスを導入し潮解させ、何度も繰り返し LIN の実験を行った。

3. 研究結果と考察

3.1 NaCl 液滴から生成する結晶粒子の形態

当研究室での既往の研究では NaCl 水溶液の液滴から生成する結晶粒子は上部から見ると 4 方向に結晶が分岐した 4 股で、側面から見るとお椀の形の結晶粒子 (Fig.6 の赤枠) のみ観察された⁽²⁾。ただし、この形態の結晶粒子が生成する実験条件は、液滴径や帯電量はほぼ同一であり、結晶化条件の差異が結晶形態にどのような影響を及ぼすかは十分に検討を行ってこなかった。そこで、本研究では結晶粒子の形態に最も大きな影響を及ぼす液滴の大きさと帯電量を変えて NaCl の液滴からの結晶化過程の観察を行った。液滴径は DPI 法ではトラップする NaCl の固体粒子径を変えることで、IDG 法では供給する NaCl 水溶液

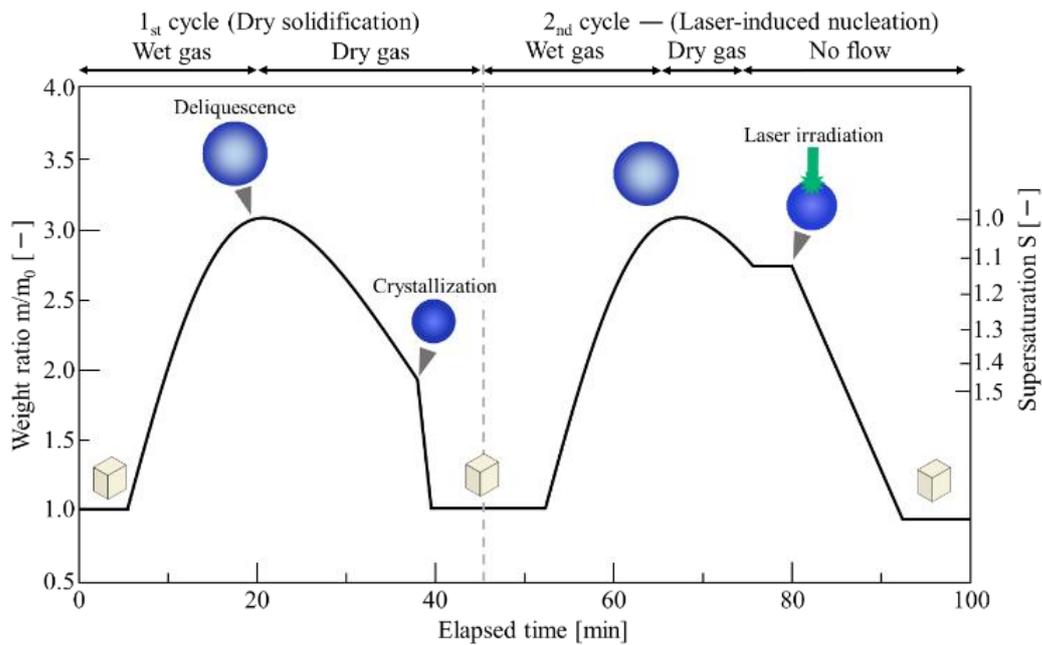


Fig.5 レーザ誘起核化実験(LIN)の操作手順

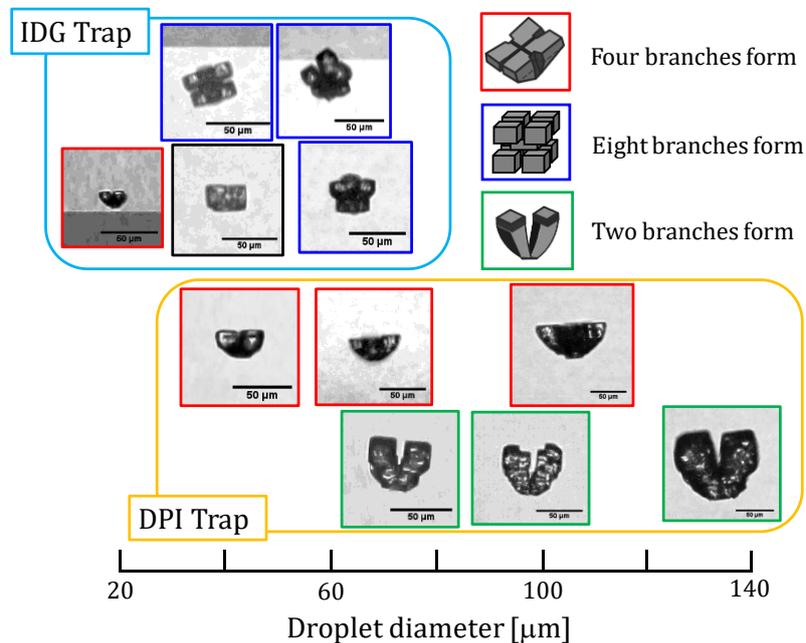


Fig.6 マイクロ液滴から生成した NaCl 結晶粒子の形態 赤枠:4 股,青枠:8 股,緑枠:2 股,灰枠:その他

の溶質濃度により調整した。帯電量は DPI 法では調整が難しいが, IDG 法の場合は滴下する瞬間の誘導電圧の際の EDB 印加電圧により調整を行った。

結晶微粒子の形態の液滴径依存性を Fig.6 に示す。生成した微粒子は大きく 3 つに分類できる。先の述べた4股のお椀型結晶粒子以外に, 大きく開いた 2 方向に結晶が広がった 2 股, 上下に4股が対称に伸びた 8 股の形態が

観測された。DPI 法は比較的大きな液滴径をトラップしやすく, その中でも大きい液滴径の場合 (70 - 130 μm) は 2 股, 小さい場合 (40 - 110 μm) には4股が観察される傾向があった。IDG 法は小さい液滴をトラップすることができ, 40 - 60 μm では 8 股が主に生成するが, 時々4股や直方体に近い形状も観察された。形態が異なる液滴径の閾値が明確にあるわけではないが, 液滴径が大きくなるに従い,

8 股→4 股→2 股へと形態が変化する傾向があることは明確である。1 つ注意したい点は DPI と IDG 法で生成した液滴では帯電量が IDG 法の方が 1 桁ほど大きいことである。しかし、今回の実験で液滴帯電量を変えたが、結晶粒子の形態と帯電量の相関は明確には確認できなかった。しかし本実験では帯電量は 1 桁程度しか変化させられないため、帯電量が結晶化に全く影響しないとは断言することはできない。

マイクロ液滴の乾燥に伴う液滴内部での結晶粒子生成過程をカメラ(汎用デジタルカメラ 120 fps または高速度カメラ 5,000 fps)で撮影を行った。その撮影画像から結晶化過程について詳細を検討してみる。Fig.7 の(a)は液滴径が大きい 2 股の結晶粒子が生成するときの結晶化過程を汎用のデジタルカメラで撮影した画像であり、(b)は 2 股結晶粒子が生成する際の結晶化モデルを示す。EDB 内に浮揚した NaCl の液滴を乾燥していくと過飽和になり、写真の 0 s で液滴表面に小さな種結晶が生成し液滴底部に沈み込んだ。底部の結晶表面から二次成長が起こり(0.1 - 0.2 s), 液滴曲面に沿って間欠的に成長し(Hopper 成長³⁾), 2 股に分岐する様子が観察された。分岐した結晶は厚さが薄いので、その後は液滴内部に向かって四角い結晶がゆっくりと成長した。液滴が大きい場合は結晶と結晶の間の隙間が埋まりきらず最終的には大きく割れた 2 股に分岐した構造となった。

Fig.8 は 4 股のお椀型構造の結晶粒子の結晶化過程を示す。(a)は高速度カメラの画像であり、(b)は結晶化モデルを示す。液滴表面で種結晶が生成するが、5.82 ms 後には拡大した(c)の写真でわかるように 6 角の星形の結晶が液滴中央に観察された。この結晶は立方体または立方体の種結晶の 8 個の角から二次結晶が外側に成長したものであり、(c)の右の模式図のように液滴内に存在するため 6 角星形に見えると考えられる。これは液滴が Fig.7 よりも小さいために種結晶が表面張力により液滴の中央に押し込まれ、種結晶の角から等方的に結晶が 2 次成長したと考えられる。その後、結晶は重力により液滴の底部に沈降し、下面は成長できず上面にある結晶のみ成長することで 4 股になると考えられる。ここで 6 角星形の結晶が最終結晶粒子と比較して大きく見えるが、これは液滴のレンズ効果によるものであり、実際には見た目よりもかなり小さな結晶であると考えている。

最後に Fig.9 に 8 股結晶粒子の結晶化過程の高速度カメラの画像(a)と結晶化モデル(b)を示す。先の 2 つの実験と比較して、液滴径が小さいことから乾燥した結晶粒子が生成する時間が 1.58 s と短いことがわかる。そのため、生成した 6 角星形の結晶が液滴内で底部に沈降せずに、そのまま等方的に成長したため 8 股になったと考えられる。

実験を行っている当初、条件が同じにもかかわらず色々な結晶形態が生成することから、結晶成長を *in situ* に観察しているにも関わらず、結晶化の実態が全くつかめなかった。しかし液滴径により結晶粒子の形態を整理してみると、成長機構はすべての場合において大きく異なることが分かった。結晶粒子の形態の液滴径依存性は、液滴内部の溶質濃度の不均一性と、種結晶の液滴内部での動きにより決まると考えるとすべての形態が理解できる。

水分の蒸発により液滴表面の溶質濃度が高まり、不均一面であるため、表面で結晶の核化が開始する。その後の結晶成長は立方晶として立方体または直方体として成長し可視化できる大きさの種結晶となる。その後、種結晶は立方体(直方体)の 8 つの角の先端から 2 次結晶が生成し、基本的には 8 股成長すると考えられる。すなわち Fig.9 の 8 股が一番素直に結晶が成長した姿だと言える。しかし、核化が液滴底部で進行したり、種結晶が大きく液滴底部に沈み込んでしまうと、種結晶の下部は成長できず、上部のみ成長し 4 股の結晶となる。4 股の結晶粒子は液滴径の広い範囲で時々観測されるのは、液滴底部で結晶核化が確率的に起こるためである。

立方体(直方体)の 8 つの角の先端から等方敵に 2 次結晶成長し 8 股結晶粒子が生成するには、種結晶が液滴の内部に動く必要がある。この中央へ種結晶の移動は、液滴径の小さい時のみ 8 股ができることから、液滴の表面張力により力学的に押し出されたのではないかと考えている。液滴のマラゴニー対流による影響も考えられるが、その場合は逆に種結晶は表面に移動するように思われる。詳細は今後検討が必要である。

液滴径が大きい場合は、液滴内の溶質濃度の不均一性が重要となる。結晶成長は角からの成長がメインであるが液滴表面の過飽和が大きいので、表面を這うように成長し、最後、液滴の内側にゆっくり結晶成長するため比較的大きな立方体の結晶が見受けられる。

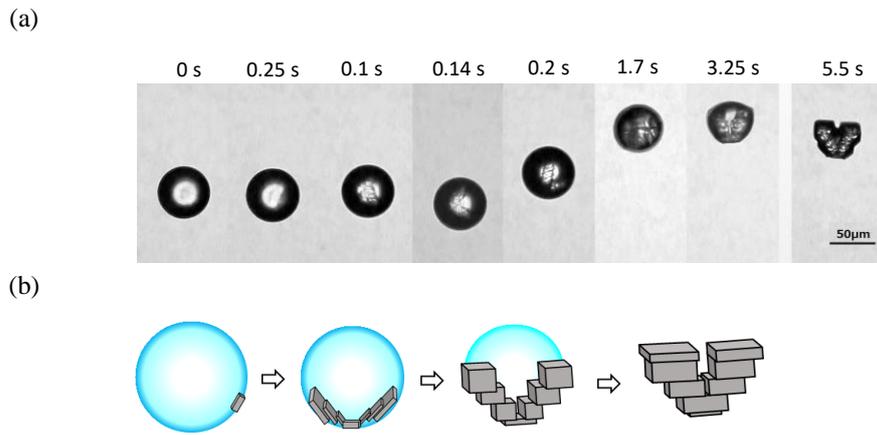


Fig.7 2 股結晶微粒子の結晶生成画像(a)とその生成モデル(b)

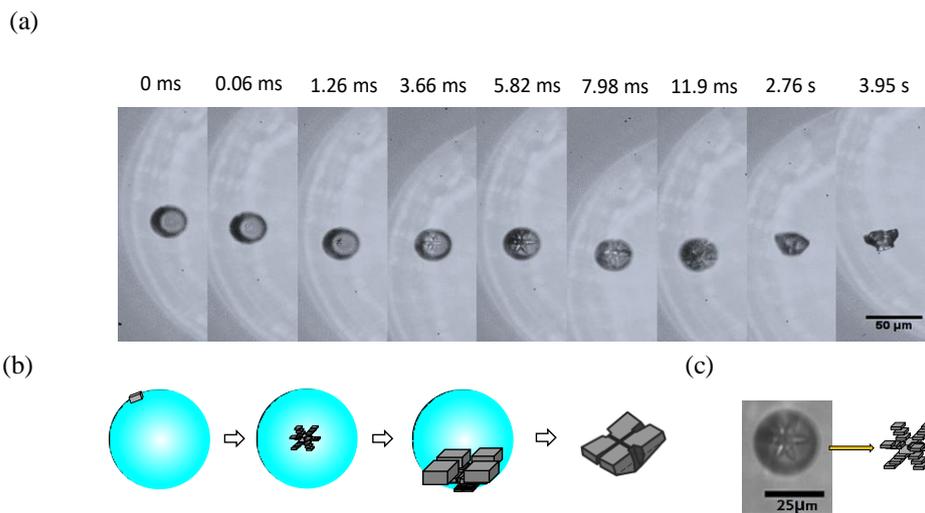


Fig.8 4 股結晶微粒子の結晶化過程

(a) カメラ画像, (b) 生成モデル, (c) 5.82ms 時での液滴の拡大図と内部粒子の模式図

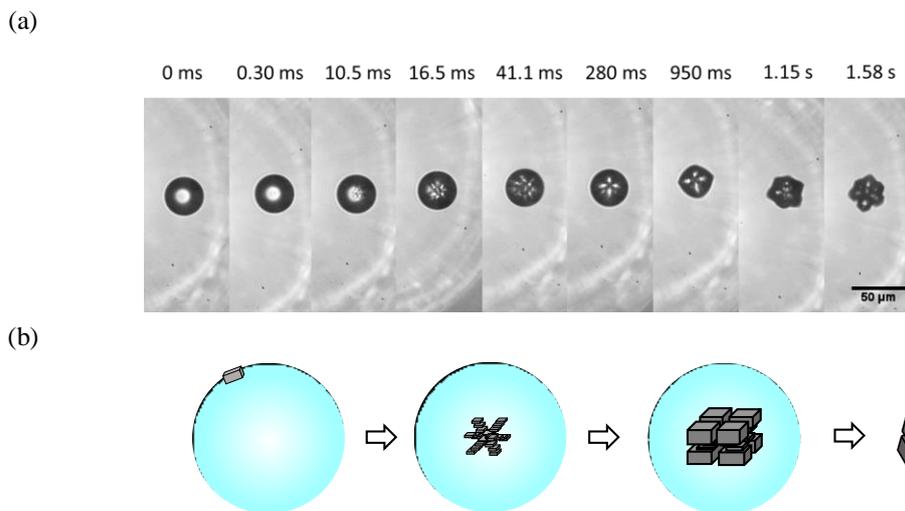


Fig.9 8 股 NaCl 結晶微粒子の結晶化過程 (a)生成時の結晶化過程, (b) 結晶化モデル

以上のように、NaCl の結晶化は特異な結晶成長が生じているわけではなく、最終形態は溶質濃度の不均一性と、種結晶の液滴内部での動きにより決まると考えて良い。このようなマイクロの結晶化空間においても、まだまだ不均一性が結晶成長を支配しており、今後はより均質な結晶微粒子を生成するにはより小さな結晶化空間が必要であることが分かった。

3. 2 NaCl 液滴の LIN による結晶粒子の形態制御

結晶成長時の過飽和度は結晶粒子の形態にも影響を及ぼす。一般に、結晶構造は過飽和度が大きい状態で結晶化すると多結晶に、過飽和度の小さい状態から結晶化すると良質な結晶性の粒子が生成する傾向がある。しかし、結晶の核化は大きな過飽和度で誘起されるため、結晶成長もそれに伴い進行してしまうため、結晶成長の過飽和度を精密に制御することは不可能である。そこで、本実験ではレーザーで低い過飽和度で外部から結晶核化を誘発させ、後続する結晶成長を低過飽和度で進行させることで結晶生成後 (125 ms) 液滴内部で成長しながら液滴結晶形態の制御を行った。Fig.10 にレーザー照射時の過飽和度 $SLIN = 1.57$ での LIN の結晶化過程と生成粒子を示す。画像上部に表記している時間はレーザー照射を 0 s とした時の経過時間を表している。底部に移動した (125 - 417 ms)。その後乾燥固化実験の二股 (Fig.7, 400 ms) と類似した結晶形 (550 ms) のように Hopper 状に結晶が成長した。417 ms の結晶が 550 ms より大きく見えるのは、顕微鏡の焦点からはずれたためである。その後ゆっくり乾燥が進み、最終的には透過性の低い立方体の結晶粒子が組み合わさった多結晶体を形成した。乾燥固化の実験とは異なる形態の粒子が生成したのは、レーザー照射時に複数の種結晶が生成したと考えられる。また、最後に生成した粒子の表面がかなり乱れているように見えるが、これは結晶成長が Hopper 成長してその後ゆっくり成長して立方体を形成したため、2 股結晶粒子のような成長をしたことを示唆している。

Fig.11 に少し過飽和度を低く $SLIN = 1.51$ で LIN を行った時の結晶化過程と生成粒子を示す。レーザー照射後、種結晶が液滴底部に移動し (542 ~ 817 ms)、その後液滴底部で結晶成長が進行した。液滴底部に移動してから 2 つ目の種結晶が確認でき (2.92 s)、最終的に 3 つほどの立方体状の結晶が組み合わさった多結晶体を形成した。

また、結晶の成長速度も Fig.10 よりも遅く、立方体が組み合わさっており、その各結晶の結晶性がかなり良い。この実験の動画からは、3 つの結晶の種結晶がいつ生成したかは明確ではないが、基本的には Fig.10 と同じようにレーザー照射時に生成していると考えている。ただし、過飽和度が異なるため結晶成長は穏やかに進行しており、Hopper 成長が起らないために 2 次成長が抑制されて結晶性の高い粒子が生成した。きれいな NaCl の結晶粒子を成長させるためには過飽和度が大体 1.5 が目安になる。

Fig.12 は $SLIN = 1.31$ で LIN を行った時の実験結果を示している。結晶成長過程の途中までは Fig.11 に酷似しているが、複数の種結晶は生成せず、結晶の角からの 2 次成長も起らないため、最終的には立方体のきれいな単結晶が生成した。これまでの当研究室での NaCl 液滴の乾燥固化実験では NaCl の単結晶はどのような実験条件でも得ることはできなかつた。しかし LIN を用いると容易に単結晶を得られることができる。単結晶を容易に得ることができる塩は臭化ナトリウムやヨウ化カリウムの LI であり、結晶化過程もほとんど同じ挙動で進行している。塩化ナトリウム型の塩であれば、核化を低過飽和度で誘起することさえできれば容易に単結晶を得られることができると考えられる。当研究室では、塩化ナトリウム型結晶の乾燥固化実験では物質が異なると、違う形態の粒子が生成すると主張してきたが、その大きな原因は物質により核化するときの過飽和度に差があることに起因しており、LIN などを用いて核化時での過飽和度を制御することができれば、同じ形態の結晶を均一に得られることができると考える。

結晶化開始時の過飽和度と生成粒子の形態をレーザー照射なしの NaCl の乾燥固化実験 (青囲い) と LIN の結果 (赤囲い) を一緒にまとめたものを Fig.13 に示す。画像下部に過飽和度の範囲を記載しており、上部には下記に示した過飽和度の範囲内で画像の形態の粒子が生成した実験回数の頻度を示している。横方向に平行に並んでいる画像は同類の形状とみなしたものを列挙している。NaCl の LIN で得られた形態は主に透過性の低い多結晶体と透過性の高い多結晶体、立方体状の 3 種類に分類することができる。透明性の悪い結晶粒子は Hopper 成長を伴うことが多く、高過飽和度 ($SLIN = 1.45-1.57$) の範囲で観測される。これは Hopper 成長によっていくつもの結晶面が生じ、十分に成長しなかった部分が微結晶として存在するた

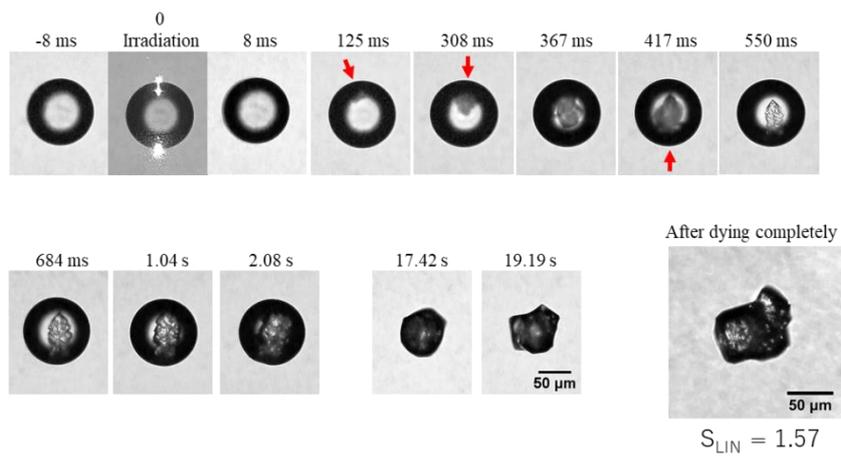


Fig.10 $S_{LIN}=1.57$ で LIN を行った時の NaCl 粒子の生成過程

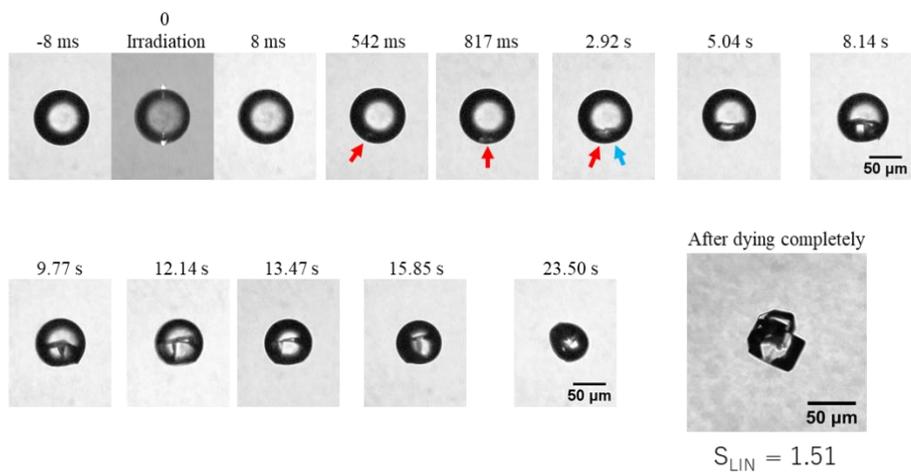


Fig.11 $S_{LIN}=1.51$ で LIN を行った時の NaCl 粒子の生成過程

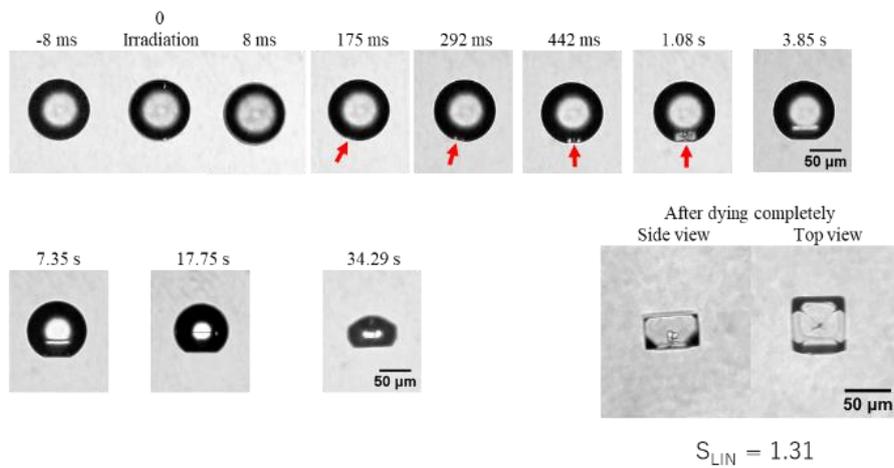


Fig.12 $S_{LIN}=1.31$ で LIN を行った時の NaCl 粒子の生成過程

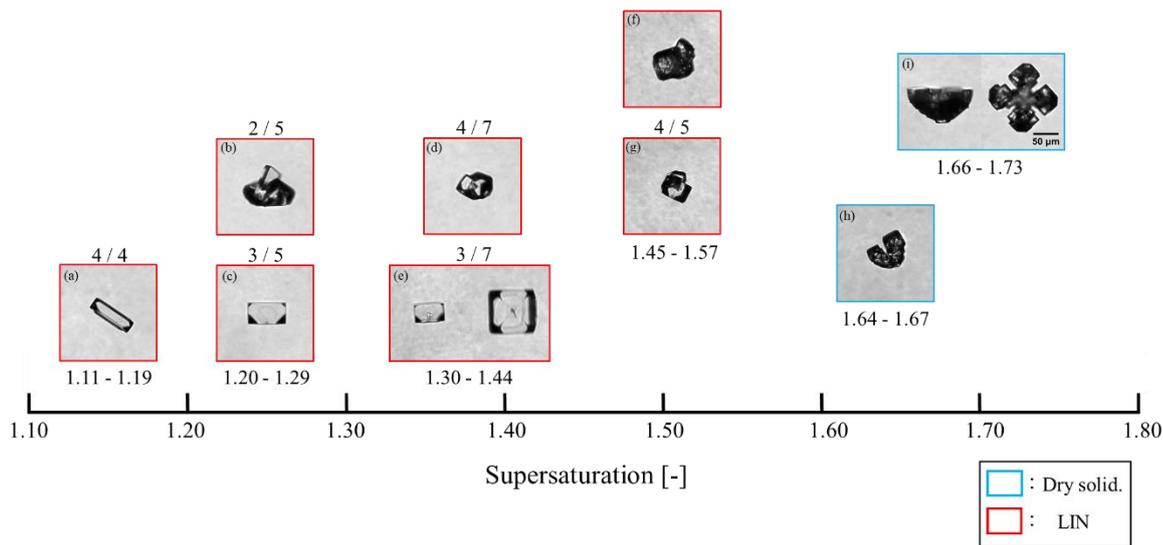


Fig.13 生成粒子の最終形態への結晶化開始時の過飽和度の影響

め表面がざらついた結晶になると考えられる。

過飽和度 $SLIN$ が 1.5 よりも低くなると直方体状の透明な結晶が形成しやすくなり、2 ~ 5 個の直方体が組み合わさったような多結晶粒子が生成した。また、同じ条件でも最終的にきれいな 1 つの単結晶を生成する場合もある。多数の結晶が生成する機構は 2 つ考えられる。1 つはレーザー照射により複数の種結晶が生成して各々が独立に成長する場合であり、もう 1 つは種結晶の上に 2 次核が生成し結晶がそこから成長する場合である。3.1 で述べたレーザー照射を行わない乾燥固化実験では、後者がメインで多結晶粒子を生成する。その場合、種結晶の角から成長するため、過飽和度が大きくない場合 (Hopper 成長しない場合) は 4 股または 8 股を取ることがわかっている。したがって、LIN で生成した 2 ~ 5 個の直方体が組み合わさったような多結晶粒子は、レーザー照射時にいくつかの結晶核が生成し独立に成長したと考えられ、結晶核が 1 つしか生じなかった場合に単結晶が生成したと考えるのが妥当と考える。また自然乾燥固化に近い過飽和度で NaCl の LIN を行うと ($SCry-SLIN = 0.05$)、二股の結晶形態も形成する。このことから、LIN により独自の結晶化現象が起きているのではなく、核化が開始されれば、それ以後はレーザー照射のない乾燥固化と同じ結晶化挙動を示すと考えてよい。

NaCl の場合はレーザー照射を行う時の液滴の過飽和度が重要であり、少し変わっただけでも結晶成長過程が変化する。さらに LIN で生成した結晶核の数も重要であり、

最終的に生成する結晶粒子形態は、この 2 つの要因により大きく影響を受けていることが分かった。

4. 今後の課題

本研究は電気力学天秤 (EDB : Electro-Dynamic Balance) を用いて空中に浮揚させた単一マイクロ液滴の乾燥固化現象を追跡することで、NaCl のマイクロ液滴の結晶化現象を明らかにし、更にマイクロ液滴にレーザー照射を行うことで核化を誘起することで結晶粒子の高度な形態制御を実現した。NaCl 液滴の LIN による結晶粒子の生成では、LIN を開始する過飽和度を制御することで、結晶形態および結晶性について大きく変化させることができる。特に低過飽和度で LIN を行うと、直方体状の単結晶が生成することができた。今後は電場で空中に保持した液滴を結晶化装置として捉えて、結晶化の場を高精度に制御することで微粒子の形態をより高度に制御する方法論を確立したい。

本研究は化学プロセスのマイクロ化に関してはマイクロチャンネルを用いた方法と同じ方向を目指すものであるが、大きな違いは気相中の微小液滴をマイクロ化学プロセスの場として用いる点にある。空中に浮遊したマイクロ液滴を容器として考えた場合、装置壁がないため固体が析出しても流路の目詰まりはなく、また圧力損失も存在しない。そのため化学プロセスとして理想的なマイクロ空間を提供することができる。

マイクロ液滴を実用装置として用いるには連続的に液滴を生成する必要がある。インクジェットプリンターで用いられるピエゾ振動子は、オンデマンドで単分散な微小液滴を鎖状かつ連続的に生成できることから、高付加価値の微粒子製造法として魅力がある。この均一な微小液滴を制御された乾燥条件下で乾燥固化を行うことができれば、均質で制御性の優れた微粒子の製造が可能となる。しかし、ピエゾ振動子により生成した液滴は高速に落下するため、空中に存在する時間、すなわち乾燥時間が短いことが致命的な欠点となる。乾燥時間が短いと高速で乾燥を完了する必要があり、この急激な乾燥により固化過程で一番重要な溶質濃度の制御が極めて難しくなる。そこで、生成したマイクロ液滴を一時的に空中に保持できる EDB が有効であり、EDB 内に多数の液滴がトラップできれば任意な乾燥条件でゆっくりと蒸発と固化を行うことができる。多孔のインクジェットと液滴トラップ電場をうまく組み合わせることで、ナンバリングアップにより、高付加価値の結晶粒子であれば、生産性も確保できる。また、さらに積極的に核発生や結晶成長での過飽和度を制御する事ができれば、高機能で高品質な製品をオンデマンドで生産する新しいコンセプトの製造技術イノベーションを生み出す事ができる。

6. 文献

- (1) Shiratori, Y. and Harano, A.: In Situ Observation Process of Single Levitated Microdroplet Using Electrodynamic Balance, *Eurozoru Kenkyu*, 32, 14–19 (2017) (in Japanese)
- (2) Matsuoka, S., Shiratori, Y. and Harano, A.: In Situ Morphological Observations on the Produced Crystal from a Single Levitated Microdroplet, *J. Soc. Powder Technol.*, 54, 448–453 (2017) (in Japanese)
- (3) Harano, A.: Single Microparticle Measurement Using an Electrodynamic Balance, *Eurozoru Kenkyu*, 27, 357–364 (2012) (in Japanese)
- (4) Sonobe, T.: Master Thesis, Gunma University, (2018) (in Japanese)
- (5) Garetz B.A., Aber J.E., Goddard N.L., Young R.G., Myerson A. S. : Nonphotochemical, polarization-dependent, laser-induced nucleation in supersaturated aqueous urea solutions. *Phys. Rev. Lett.*, 77, 3475–3476 (1996) 2)

Morphological Control of NaCl Particle Using Laser Irradiation on a Levitated Droplet

Azuchi Harano

Graduate School of Science and Technology, Gunma University

Summary

Recent manufacturing processes for high-performance crystal particles require the advanced control technologies of crystal structure and morphology. To develop the crystallization processes for the desired crystal particles, it is important to understand the crystallization behaviors from a microscopic viewpoint and actively control the nucleation and crystal growth in solution. We have studied the crystallization behavior of aqueous micro-droplet of NaCl solution using electrodynamic balance (EDB), where a charged droplet could be electrically levitated in space over the periods of hours. It enabled us in situ observation of crystallization behavior in a levitated micro-droplet with enough spatial and time resolutions. In this paper, we directly observed the nucleation and crystal growth in the aqueous NaCl microdroplet. It was found that the finally produced crystal particles had different several morphologies which were mainly influenced by the diameter and the charge of a levitated droplet.

The control of particle morphology is an important part of producing high quality products in industries. The operation of crystallization processes can be achieved by controlling supersaturation level in aqueous solution because it provides the driving force for both stages of nucleation and crystal growth. Most useful approach for optimizing the crystalline particle morphology is to precisely control the primary nucleation and then carefully to grow from the produced nuclei to crystals in an appropriate supersaturation solution to prevent secondary nucleation. Here we demonstrate potential for controlling particle morphology with laser-induced nucleation (LIN) in levitated micro-droplet that trapped in EDB. For primary nucleation control, LIN offers an attractive method of achieving well-controlled nucleation with temporally and spatially localization of the nuclei formation. In consequence, it enables the nucleation stage separately from the subsequent crystal growth stage. For crystal growth control, we use a levitated aqueous micro-droplet as small containerless crystallizer, in which supersaturation level could be quickly and easily controlled by adjusting its ambient relative humidity. We found that one shot laser pulse at relatively low fluence could initiate one nucleus in the levitated microdroplet of NaCl solution. As a result, we could successfully control the number of cubic crystal grains of the produced NaCl particle with a low number of laser shots. Our results demonstrate that the desired particle shape, which previously has not been obtained from droplet evaporation, could be created by simply controlling laser irradiation conditions. We anticipate our experimental method to be a starting point for more sophisticated, controllable, and economical micro-crystallizer in containerless..