

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21156

研究課題名（和文）超臨界流体中の結晶成長

研究課題名（英文）Crystal Growth in Supercritical Fluid

研究代表者

麻川 明俊（Asakawa, Harutoshi）

山口大学・大学院創成科学研究科・講師

研究者番号：90757337

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000円

研究成果の概要（和文）：本申請では超臨界流体二酸化炭素中をその場観察できるチャンバーを開発した。更に、共焦点顕微鏡を微分干渉化し、光学系を改良し、高分解能、超長作動、高輝度を実現した。これらの装置を用い、超臨界流体二酸化炭素中での炭酸カルシウムの溶解を分子段差レベルで観察することに成功した。その結果、超臨界流体二酸化炭素中ではミクロンスケールの密度揺らぎが存在すると分かった。一方、超臨界流体二酸化炭素中の炭酸カルシウムについてはステップの高さが局所的に減少したが、ステップ位置の変化はなかった。そこで、超臨界流体二酸化炭素に水酸化カルシウムを添加すると、炭酸カルシウムの分子段差は高くなり、結晶成長することが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本成果は工場、発電所から排出される二酸化炭素を直接処理可能にするカーボンニュートラルに向けた革新的な技術と期待される。液体二酸化炭素を高圧下の地殻中に保存、鉱物化させる大規模な国家プロジェクトが進んでおり、本成果は国家戦力に本質的に貢献できる。更に、本研究によって世界で初めて超臨界流体中の結晶表面を分子段差レベルでその場観察した点に意義がある。従来、高品質な結晶が得られなかった超臨界流体中での結晶育成プロセスに設計指針をもたらす可能性がある。パワーデバイスや5G基地局のアンテナ材料など産業に有用な結晶を超臨界流体（水）中の大量育成に貢献する。このように本成果は多岐の分野に貢献する。

研究成果の概要（英文）：We developed the chamber to in-situ observe the supercritical fluid of carbon dioxide. In addition, we added the optics of the differential interference optical microscopy to the confocal microscopy for the observation at the molecular level, and we enabled the high resolution, super long working distance, and high brightness by improving the optics of the optical microscopy. Using the in-situ observation chamber and advanced optical microscopy, we succeeded in observing the surfaces of calcium carbonate single crystals in supercritical fluid of carbon dioxide at molecular-step level. Consequently, we found the existence of the density fluctuation in the supercritical fluid on the micro-meter scale. In contrast, the step structures of calcium carbonates did not change at all. Then, we added powder calcium hydroxide into the supercritical fluid of carbon dioxide, and we revealed that the calcium carbonates grow in the supercritical fluid of carbon dioxide, using calcium hydroxide.

研究分野：結晶成長学

キーワード：超臨界流体 二酸化炭素 その場観察 結晶成長 高分解能光学顕微鏡

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景：超臨界流体とは圧力・温度が臨界点に達すると、気体と液体の区別がなくなり、液体の様に溶質分子と溶媒分子の凝集部分と気体の様に単分子の部分が混在した状態である。この超臨界流体は液体に比べ異常に高い溶解度を示すため、超臨界流体は集積回路やパワーデバイスの材料である水晶や窒化ガリウム(R. Dwilifi *et al.*, *J. Cryst. Growth* 2008)など難溶性結晶の育成に利用されてきた。一方、超臨界流体中の結晶成長では、従来耐圧・耐熱・耐腐食性で大型の装置が必要なことから、装置内部で成長する結晶の観察は難しい。そのため、結晶育成の条件出しに長時間を要しており、超臨界流体での結晶成長に関して基盤となる成長機構のモデルや普遍的な育成方針が求められている。

一般的に結晶成長は一分子段差(ステップ)が一層ずつ結晶表面を満たすことで進行する。ステップの前進過程は溶質の拡散や母結晶へのとりこみに支配(律速)され、育成後に残る段差の数や高さが多く、高いと、段差から発生する格子歪の総量は大きくなる。故に、ステップレベルでの結晶成長機構の理解は育成に重要である。

一方、超臨界流体では溶媒和のサイズは不均一で、その分布(密度揺らぎ)は温度・圧力などの超臨界条件より異なり、臨界点近傍ほどサイズの分布が大きいということが知られている。また厳しい超臨界条件ほど特定の溶媒和サイズに限定される。この溶媒和サイズの分布は溶質の拡散や取り込みのしやすさにばらつきをもたらすため、超臨界流体での結晶成長では、拡散と取り込みに支配(律速)されるステップの前進過程が同時に現れたり、気相や溶液からの結晶成長の特徴が混在すると想定される。すなわち超臨界流体での結晶成長機構は複雑で、予測が難しいと言える。

申請者は水熱合成(高温高压水中で無機結晶を合成)のその場観察が可能なチャンバーを開発し、更に、一分子高さを検出できるレーザー共焦点微分干渉顕微鏡(2.5Å 高さ検出可)を用い、ノルセサイト $\text{BaMg}(\text{CO}_3)_2$ の水熱条件(高温高压水)での結晶成長や氷結晶の気相成長をステップレベルで調べてきた。そこで、この方法と実績を活かして、超臨界流体中の結晶表面を一分子段差(ステップ)レベルでその場観察し、超臨界流体の特徴が結晶成長に及ぼす影響を理解しようと着想した。本申請では、モデル系として超臨界二酸化炭素(臨界点:31.1°C, 7.39 MPa)と炭酸カルシウム結晶(カルサイト)を用い、超臨界流体の圧力・温度条件と結晶成長の関係についてその学理を解明する。

2. 研究の目的：本提案では1)超臨界流体二酸化炭素中のその場観察システムの確立、2)溶解度の決定、3)臨界点近傍と深い超臨界条件下での結晶成長の特殊性の解明に挑戦した。

3. 研究の方法

a. 超臨界流体状態下でその場観察可能なチャンバーの開発：液体二酸化炭素を観察チャンバーに安定的に供給するため、現有の観察装置のポンプ(加圧・溶液供給装置)に冷却機構を取り付ける(図1A)。

b. 臨界点近傍と深い超臨界条件下での炭酸カルシウム結晶表面の観察：結晶成長を定量的に解析するためには、結晶化駆動力の基準(平衡状態)となる炭酸カルシウムの液体二酸化炭素、超臨界流体二酸化炭素への溶解度を計測しなければならない。そこで、レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用い、分子段差(ステップ)の前進(成長)・後退(溶解)しない条件を決定する必要がある、まず、結晶表面が動的な挙動を示す条件と時間スケールを確認した。実験が困難な場合、研究例の多い水酸化カルシウムの分散水と超臨界二酸化炭素の混合系を利用検討した。

4. 研究成果

a. 超臨界流体状態下でその場観察可能なチャンバーの開発：現有装置のポンプ(加圧・溶液供給

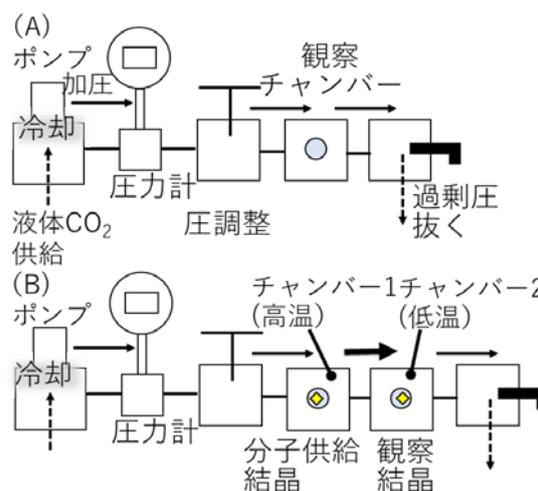


図1 超臨界流体二酸化炭素中をその場観察できるチャンバーへの改良。(A) 超臨界流体中のその場観察を実現；(B) 超臨界流体中で過飽和の制御を実現。

装置)に冷却機構を取り付けることで、液体二酸化炭素を観察チャンバーに供給することに成功した(図1A)。一方、二酸化炭素は大気圧下で気体となることから、装置の圧漏れ箇所での気化による吸熱が生じ、温度と圧力の制御が容易ではなかった。観察装置の留め具やヒーター、冷却水循環装置を最適化する必要があった。様々な組み合わせを検討し、温度・圧力の制御が可能となり、超臨界流体二酸化炭素中での光学顕微鏡観察が可能になった。本申請では、更に超臨界流体二酸化炭素中で過飽和の制御を試みた。観察装置内に温度勾配を作りだし、高温で溶解した溶液を低温で再結晶化させることにより定常的に過飽和度を保つことができる。観察チャンバーを2台並列に繋ぎ、2つの観察チャンバーの温度を個別に制御することで、超臨界流体二酸化炭素その場観察チャンバー内で過飽和状態を作り出すことに成功した(図1B)。

b. 臨界点近傍と深い超臨界条件下での炭酸カルシウム結晶表面の観察: レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を研究室を用いて、まず液体二酸化炭素中及び超臨界流体中の炭酸カルシウム表面の分子段差(ステップ)の後退(溶解)を確認しようと試みた。図2に図1Aの観察チャンバーを用いた際の観察結果を示す。9.5MPa、13.2°Cの液体二酸化炭素中での炭酸カルシウム表面はテラス・ステップ・キンク構造を示すことが分かった。二酸化炭素の臨界点(7.4MPa、31.1°C)近傍に差し掛かると、臨界蛋白光により視野がホワイトアウトした(図2B)。更に、温度を上げると、環境相が超臨界流体となり、連続的且つ動的に屈折率の変調が観察され、超臨界流体中の密度揺らぎがマイクロスケールで生じることが明らかになった(図2C,D)。また、二酸化炭素超臨界流体中での炭酸カルシウム結晶表面もテラス・ステップ・キンク構造を示すことが分かった。一方、白矢印頭で記すように、液体二酸化炭素、超臨界流体二酸化炭素中の炭酸カルシウムのステップ位置は全く変化しないということが分かった。このことから、液体二酸化炭素及び超臨界流体二酸化炭素と炭酸カルシウムの反応性は数時間程度では確認できないほど極めて低いと分かった。

そこで、水酸化カルシウムの分散水と観察用炭酸カルシウム単結晶を観察チャンバー内にあらかじめ添加し、5~40MPa、15~45°Cの条件下で炭酸カルシウム結晶表面を観察した。しかしながら、ステップは全く前進・後退しなかった。次に、図1Bの観察チャンバーを用いて、炭酸カルシウム結晶表面を観察した。チャンバー1に水酸化カルシウムの分散水を添加し、チャンバー2に炭酸カルシウムの観察用単結晶を添加した。観察装置内の圧力: ~54MPa、チャンバー1の温度: ~60°C、チャンバー2の温度: ~35°Cの成長条件で炭酸カルシウム単結晶表面を観察した。その結果、30MPaを超えると、温度に関わらず、ステップのコントラストが薄くなり、ステップの高さが低くなることが分かった。一方、ステップの前進・後退を観察することはできなかった。更に厳しい温度・圧力条件下でステップのその場観察が必要と予測される。

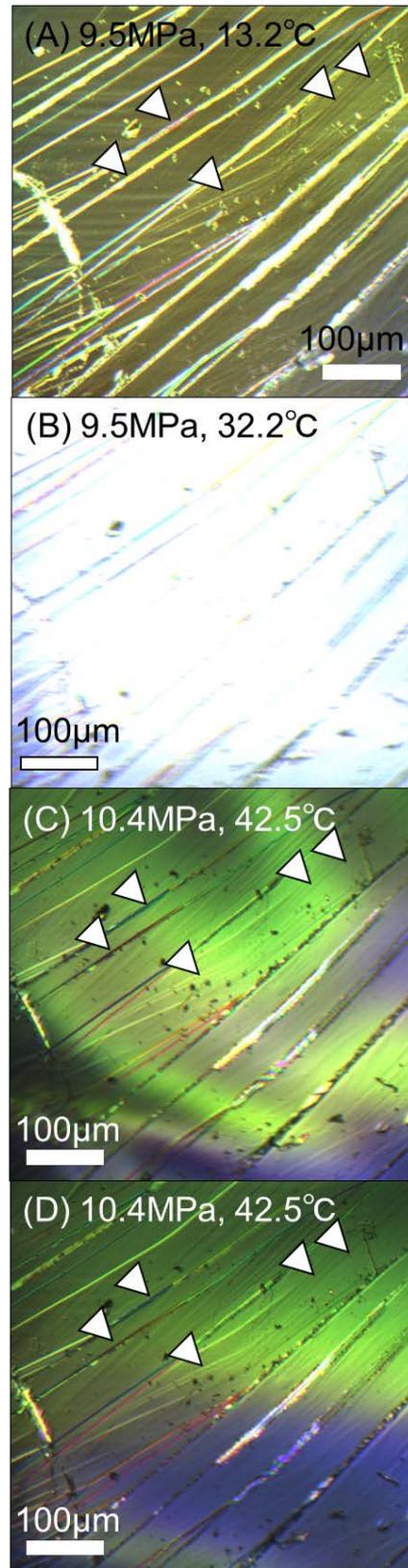


図2 液体二酸化炭素及び超臨界流体二酸化炭素中での炭酸カルシウム結晶表面。レーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用いて観察した。白矢印頭: 分子段差(ステップ)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ishibashi Ryouta, Asakawa Harutoshi, Komatsu Ryuichi	4. 巻 11
2. 論文標題 Growth of SrB407 Crystal Fibers along the c-Axis by Micro-Pulling-Down Method	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Crystals	6. 最初と最後の頁 987 ~ 987
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/cryst11080987	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Sazaki Gen, Inomata Masahiro, Asakawa Harutoshi, Yokoyama Etsuro, Nakatsubo Shunichi, Murata Ken-ichiro, Nagashima Ken, Furukawa Yoshinori	4. 巻 67
2. 論文標題 In-situ optical microscopy observation of elementary steps on ice crystals grown in vapor and their growth kinetics	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials	6. 最初と最後の頁 100550 ~ 100550
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.pcrysgrow.2021.100550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Inaba Sho; Ishibashi Ryouta; Asakawa Harutoshi*; Machida Takaaki; Hamada Yuki; Komatsu Ryuichi	4. 巻 21
2. 論文標題 Effects of the Application of Electric Fields on the Growth of SrB407 Crystals by the Micro-Pulling-Down Method	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Crystal Growth & Design	6. 最初と最後の頁 86 ~ 93
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.0c00828	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 北風嵐; 池田 善文; 麻川明俊; 小松隆一	4. 巻 70
2. 論文標題 山口県長登銅山の古代銅製錬のカラミ中の球状銅合金 : 特に飛鳥時代末期~平安時代前期の銅合金の産状と化学組成について	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 資源地質	6. 最初と最後の頁 43-52
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計20件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 長谷川航紀, 麻川明俊*
2. 発表標題 水熱合成法を用いた四ほう酸ストロンチウム結晶の合成検討
3. 学会等名 2022年度新結晶成長学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 麻川明俊
2. 発表標題 その場観察法により明らかになった水熱条件下でのノルセサイト[BaMg(CO ₃) ₂]の結晶成長機構
3. 学会等名 2022年度新結晶成長学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 麻川明俊
2. 発表標題 溶液媒介転移するノルセサイトの硝酸アンモニウム添加による大型化
3. 学会等名 2022年度新結晶成長学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 麻川明俊
2. 発表標題 キュリー温度近傍での結晶成長を活用した強誘電体材料のエンジニアードドメインの導入
3. 学会等名 2022年度新結晶成長学シンポジウム
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 麻川明俊*, 小松隆一
2. 発表標題 水熱条件下でのノルセサイトの結晶成長の特徴
3. 学会等名 第63回高圧討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 麻川明俊*, 小松隆一
2. 発表標題 硝酸アンモニウム添加が可能にしたノルセサイトの育成
3. 学会等名 第50回結晶成長国内会議
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Harutoshi Asakawa*; Ryuichi Komatsu
2. 発表標題 Growth of Strontium Tetraborate with Near-Stoichiometric Composition by the Micro-Pulling-Down Method
3. 学会等名 22nd American Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ACCGE-22) and 20th US Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy (OMVPE-20) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 麻川明俊*, 小松隆一
2. 発表標題 Gutzow と Toshev の理論を用いたノルセサイトの溶液媒介転移機構の解明
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 麻川明俊*、小松隆一
2. 発表標題 水熱合成でのノルセサイトの結晶成長
3. 学会等名 第49回結晶成長国内会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 麻川明俊*、小松隆一
2. 発表標題 ノルセサイトの水熱合成のその場観察
3. 学会等名 第62回高圧討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 麻川 明俊*、磯部 馨、畝田 廣志、越後 至、小松 隆一
2. 発表標題 相図により明らかになったノルセサイトの隠された安定性
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2021大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 磯部馨；麻川明俊*；越後至；菅光希；池邊稜；小松隆一
2. 発表標題 ノルセサイトの熱力学的安定性と水溶液中のBa ²⁺ 、Mg ²⁺ の比との相関
3. 学会等名 第21回MRS-J山口大学支部
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 Harutoshi Asakawa; Takaaki Machida; Sho Inaba; Kazuki Yamamoto; Arashi Kitakaze; Hiroshi Uneda; Ryuichi Komatsu
2. 発表標題 Growth of SrB4O7 crystal fibers with near stoichiometric composition by the micro-pulling-down method
3. 学会等名 14th World Congress in Computational Mechanics (WCCM) ECCOMAS Congress 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 麻川明俊; 菅 光希; 越後 至; 畝田 廣志; 磯部 馨; 小松 隆一
2. 発表標題 水熱条件下でのノルセサイトBaMg(CO3)2の結晶成長
3. 学会等名 第61回高圧討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菅光希; 麻川明俊*; 畝田廣志; 越後至; 磯部馨; 小松隆一
2. 発表標題 ノルセサイトBaMg(CO3)2の水熱条件下での溶解度計測
3. 学会等名 日本セラミックス協会 九州支部 2020 年度 秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 石橋良太; 麻川明俊*; 濱田悠生; 小松隆一
2. 発表標題 外部電場印加と μ -PD法を併用した双晶SrB4O7ファイバー結晶の育成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 九州支部 2020 年度 秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 麻川明俊*; 越後至; 池邊 稜; 小松隆一
2. 発表標題 硝酸アンモニウム添加を用いた新圧電材料ノルセサイトの結晶育成
3. 学会等名 日本セラミックス協会 九州支部 2020 年度 秋季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 越後至; 麻川明俊*; 池邊稜; 菅光希; 磯部馨; 畝田廣志; 小松隆一
2. 発表標題 ノルセサイトの大型化を目指した硝酸アンモニウム添加による溶解度の改善
3. 学会等名 第49回結晶成長学会国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 麻川明俊; 菅光希; 畝田廣志; 越後至; 磯部馨; 池邊稜; 小松隆一
2. 発表標題 ノルセサイトの熱力学的安定性
3. 学会等名 第49回結晶成長学会国内会議
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 麻川明俊
2. 発表標題 水熱合成中のノルセサイトの複雑な結晶成長を直接探る
3. 学会等名 2020日本化学会中国四国支部大会 島根大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究成果 http://www.chem.yamaguchi-u.ac.jp/research-achievement.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	小松 隆一 (Komatsu Ryuichi) (20314817)	山口大学 (15501)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------