

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月23日現在

機関番号：51501

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2010年度～2011年度

課題番号：22860072

研究課題名（和文） 晶析工学を基軸にした単分散微粒子製法の開発

研究課題名（英文） Study on producing monodisperse crystals based on industrial crystallization engineering

研究代表者

三上 貴司（MIKAMI TAKASHI）

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・助教

研究者番号：30534862

研究成果の概要（和文）：

高分子電解質であるポリエチレンイミン（PEI）を 4.5 g/L 程度添加し、硫酸ストロンチウムをダブルジェットで反応晶析することで、CV10%以下の単分散微結晶を製造することに成功した。製品結晶の粒径および分布幅は、いずれも PEI 量に対して減少の傾向となり、PEI 量により粒径および分布幅を操作しうることが示された。PEI 系の場合、水系と比較して分布幅が狭く、市販品の場合、粒径  $2.2 \pm 0.9 \mu\text{m}$ 、CV 37%程度に対して、改良品の場合、粒径  $1.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 、CV 7.6%（PEI 添加量 3 g/L の場合）となり、CV にして 80%程度の単分散性の向上が認められた。

研究成果の概要（英文）：

Precipitation of mono-dispersed  $\text{SrSO}_4$  particles was carried out in the presence of PEI (polyethylenimine). PEI additions varied some particulate properties, e.g. sizes, shapes, size distribution widths, agglomeration ratios. The present paper mainly focused on influence of PEI dosage on crystal size distributions. PEI-assisted double jet techniques require no difficult controls of feeding rates, therefore, our idea will be available to precipitation of other inorganic compounds for the purpose of producing nano/micro mono-dispersed particles.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	1,260,000	378,000	1,638,000
2011年度	1,160,000	348,000	1,508,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,420,000	726,000	3,146,000

研究分野：化工物性・移動操作・単位操作

科研費の分科・細目：プロセス工学・晶析操作

キーワード：反応晶析・微粒子製造・高分子電解質

## 1. 研究開始当初の背景

1961年に Berry らが提唱した「コントロー

ルドダブルジェット法」(以下、「コ法」)は、単分散微結晶の製造を支援する初期の概念として重要である。コ法を種々の製造品目に

広く適用することを考えた場合、理論的な溶質供給操作を行いうる制御系を組む必要がある。しかし、溶質濃度の計測に必要なセンサ類が種々の製造品目で対応可能とは限らず、計測面での課題があった。

## 2. 研究の目的

これに対し筆者らの研究グループは、厳密な溶質供給操作を必要とせず、線形的な溶質供給操作のみで単分散微結晶を簡易製造したいと考えた。片山らは、ハロゲン化銀プロセスにて保護コロイドとして用いられる高分子電解質のゼラチン添加剤にヒントを得、(1)安価、(2)低毒性、(3)ロット間のバラツキが少ないことを条件に、ゼラチンを含む種々の高分子電解質がもつ粒径分布の制御性を硫酸鉛系にて調査した。その結果、塩基性の高分子電解質であるポリエチレンイミン (PEI) がとくに良好な成績を示したことを見出している。これに対し筆者は、PEI の適用可能性を他物質系 (硫酸ストロンチウム) に拡張するとともに、PEI が粒径分布に及ぼす影響を調査した。

## 3. 研究の方法

0.001~30 g/L の PEI をイオン交換水に溶解し、酢酸で pH を約 3 に調整した全量 1 L の初期溶液を容積 2 L のコントロールダブルジェット反応晶析装置内 (図 1) に仕込み、25 °C に保った。300 rpm で攪拌を与えておき、0.5 mol/L の硝酸ストロンチウム水溶液および硫酸ナトリウム水溶液をそれぞれ 10 mL/min で装置内に供給した。晶析槽内の白濁が目視された時点で原料供給を止め、十分過飽和が消費される 90 min 程度まで攪拌を続けた。その後、製品スラリーを採取し、固液分離・乾燥を経て製品結晶を得た。得られた製品結晶を走査型電子顕微鏡 (KEYENCE 製) で観察後、顕微鏡法により粒径分布を測定し、粒径・粒径分布幅 (Full Width Half Maximum, FWHM) をそれぞれ求めた。

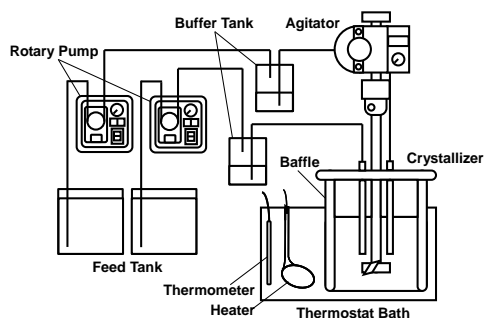


図 1 筆者が用いたダブルジェット反応晶析装置

## 4. 研究成果

PEI を 4.5 g/L 程度添加し酸性条件にて晶析操作することで、通常必要となる原料供給速度の変調操作を行うことなく、粒径  $4 \pm 1 \mu\text{m}$ 、CV  $12 \pm 5\%$  の単分散微結晶を約 3 g/hr で簡易製造できる。製品結晶の外観および粒径分布に対する従来法と本法の比較を図 2 に示す。市販品 (従来法) は粒径や晶癖が不揃い (CV 37%) であるのに対し、改良品 (本法) は均質 (CV 12%未満) となった。さらに、熟成操作を組み込むことで粒径分布が単峰化し、粒径分布の単分散性が向上した。PEI 無添加の場合、製品結晶個々の単分散性は概ね良好であったが、貫入晶や凝集晶が見られた。PEI 添加の場合、無添加に対して粒径が 90% 程度微小化し、結晶間の貫入や凝集が抑止された。図 3 に PEI 添加量の変動に対する粒径および分布幅の挙動を示す。いずれも PEI 量に対して減少の傾向となり、PEI 量により結晶品位を操作しうることが示された。本系における各スペックの可変幅は、添加量 0.001 - 30 g/L、分子量 1200 - 70000 の適用範囲にて、粒径 3 - 15  $\mu\text{m}$  (相対誤差  $\pm 55\%$ )、分布幅 0.38 - 18  $\mu\text{m}$  (-50 ~ +60%) 程度と推察される。なお、各々の相対誤差幅は、全実験値の 95% (危険度 5%) を含む範囲で定義した。

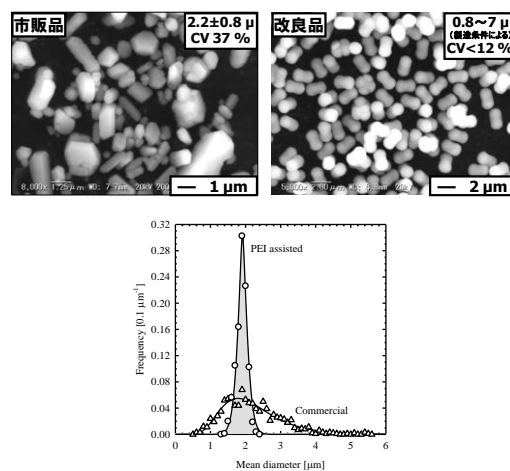


図 2 PEI を用いて粒径や晶癖のバラツキを抑止した例 (PEI 添加量 4.5 g/L)

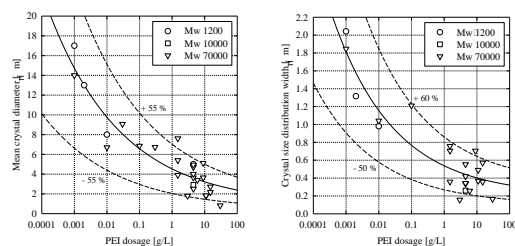


図 3 PEI 添加量の変動に対する製品結晶特性の挙動 (左) 粒径, (右) 分布幅

なお、単分散化をもたらす PEI の作用機作については明らかにされていないが、核発生が開始される前に PEI のイミンと溶質の金属イオンが錯体様構造を形成することで操作過飽和が緩和制御される点がポイントと考えている。すなわち、線形的な溶質供給を行った場合でも溶質供給に伴う溶質濃度の上昇速度と結晶成長に伴う溶質濃度の消費速度のバランスが十分維持され、かつ PEI が微結晶表面を保護することで凝集を抑制すると推察している。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

[1]三上 貴司: 高分子電解質環境場を利用した単分散微結晶の反応晶析, 分離技術, 41/2, 105-111 2011 (若い”め”特集)

[2]Takashi Mikami and Izumi Hirasawa: CSD-controlled reactive crystallization of SrSO<sub>4</sub> in the presence of polyethylenimine, Chemical Engineering Research and Design, 88/5, 1200-1205 2010

[3]Takashi Mikami and Izumi Hirasawa: Quality-Controlled Reactive Crystallization of SrSO<sub>4</sub> To Produce High-Valued Chemicals, Chemical Engineering & Technology, 33/5, 775-779 2010

[学会発表] (計 1 件)

[1]Takashi Mikami and Izumi Hirasawa: Kinetic Study on PEI-assisted Reactive Crystallization of Monodisperse Strontium Sulfate Microcrystals, 18 th International Symposium on Industrial Crystallization, Zurich, Switzerland, September 2011

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
出願年月日 :  
国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]  
ホームページ :  
<http://www.tsuruokanct-chemeng.com/>

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

三上 貴司 (MIKAMI TAKASHI)

鶴岡工業高等専門学校・物質工学科・助教

研究者番号 : 30534862

(2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者

( )

研究者番号 :