

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25610068

研究課題名(和文) イオン液体を用いた溶液中核生成のTEM中“その場”観察

研究課題名(英文) In-situ observation of nucleation from a solution using an ionic liquid in a TEM

研究代表者

木村 勇気 (Kimura, Yuki)

北海道大学・低温科学研究所・准教授

研究者番号：50449542

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：核生成時の前駆体の役割は、今世界的に注目されている課題である。本研究課題では、水に代えてイオン液体を溶媒に用いた透過電子顕微鏡による溶液成長の“その場”観察実験により、核生成過程を相安定を含めてナノスケールで直接観察することに初めて成功した。その結果、安定相に加えて、準安定結晶も同時に生成することが分かった。また、準安定相が安定相に接触すると、瞬く間に取り込まれる現象や、成長速度はほとんど同じであるのに、溶解速度は準安定相の方が大きいことも分かり、これらの結果として最終生成物の結晶相が決まるという、全く新しい核生成径路を発見した。

研究成果の概要(英文)：Nucleation via metastable phases has been studied very attractively in recent years. In this study, we succeeded to visualize nucleation process by a novel method, which uses an ionic liquid solution instead of water solution, using in-situ transmission electron microscopy. We observe simultaneous formation of stable and metastable crystals. In addition, metastable crystals are immediately incorporated into a stable crystal, when they contact each other. Although the growth rate of metastable crystal is similar with stable crystal, the dissolution rate of metastable crystal is faster than that of stable crystal suggesting that final crystal is a result of this competition of formation and dissolution.

研究分野：ナノ領域科学

キーワード：核生成 結晶成長 ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

溶液中で生成する結晶の観察では、光学顕微鏡や原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた研究が主である。光学顕微鏡では理論的にサブミクロンが分解能の限界であり、AFM では空間中で起こる 3 次元的な均質核生成を観察できない。そのため、均質核生成は光散乱や吸収スペクトルなどによる間接的な測定を元に議論されており、結晶核のその場での相同定は難しい。例えばアパタイト結晶では、“前駆体の前駆体”まで持ち出されているのが現状である。求める物性値も、どの結晶相の値か不明となる。Cryo-TEM により核生成過程を凍結させた ex-situ 観察も行われている (Pouget *et al.*, *Science* 2009; Dey *et al.*, *Nature Mater.* 2010)。しかし、凍結時の過飽和度変化は避けられない。

代表者はこれまでに透過電子顕微鏡 (TEM) を用いた“その場”観察実験や干渉計を用いた核生成実験を積極的に行ってきた (e.g., Kimura *et al.* *ApJ* 2008)。若手研究(A)では気相中での金属 Mn の核生成の温度・濃度環境を干渉計を駆使して決定し、核生成理論と合わせて、原子 7 個から 30 nm までのサイズ領域での表面自由エネルギーや吸着係数の決定に成功し、均質核生成には 104 を越える超高過飽和 (600 K 以上の過冷却) が必要であることを示した。また、非晶質相が核生成した後に結晶相に転移することや、核生成初期には結晶構造が未決定なことなど、均質核生成の描像の一端を解明した (Kimura *et al.* *Crystal Growth & Design* 2012)。

溶液中での均質核生成実験では、多くの系で準安定相や非晶質が前駆体として析出する核生成過程が信じられている。最近、新しい現象も見出されており、核生成と前駆体のかかわりは、今世界的にホットな領域になっている。しかし、核生成は極微小な領域で、かつ、短い時間スケールで起る現象であるため、その証拠をつかむのは難しく、従来の光学顕微鏡や光散乱を用いた“その場”観察実験では断片的な情報しか得られなかった。実際の過程を解明するためには、個々の核の観察が最も直接的で有効な手法と言える。そのためには透過電子顕微鏡が最も強力な手法だが、電子で物質を観察する電子顕微鏡は高真空が必要で、溶液を入れることができない。

最近、蒸気圧がほぼ 0 で、かつ伝導性があるイオン液体が電子顕微鏡観察に取り入れられ、ワカメやウイルスなどの有機物が観察され (Arimoto, *et al.*, *Electrochim. Acta*, 2008)、顕微鏡学会を中心に注目されている。イオン液体は、室温で液体の塩であり、水、有機溶媒に次ぐ「第 3 の液体」と呼ばれている。1992 年に Wilkes (*Chem. Commun.*, 1992) らによって報告されて以降、環境調和型反応溶媒 (金属触媒を用いた不斉合成反応など, Welton, *Chem. Rev.*, 1999) や、電気デバイス (高分子固体電解質としての可能性など, Noda &

Watanbe, *Electrochemistry*, 1995) へと研究領域が広がっている。現在は、走査電子顕微鏡 (SEM) を用いた研究に用いられるのが主流である。代表者はこのイオン液体を溶液成長の溶媒として用いることに目を付けた。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、イオン液体を溶媒に用いた TEM による溶液成長の“その場”観察実験により、核生成過程を相同定を含めてナノスケールで直接観察し、均質核生成過程解明の突破口を拓くことにある。

## 3. 研究の方法

溶液成長後の結晶を観察する仕事や、イオン液体を用いた有機物質の静的な観察は行われている。また、特殊な隔膜に挟んで溶液を TEM に導入する試みも行われ始めた。しかし、温度制御はできていない。本研究では、イオン液体を溶媒として用いることで、TEM の既存の加熱ホルダーなどを使用できる。その為、溶液中での現象を温度制御下でナノオーダーで観察できる点に特色がある。高感度干渉計を用いて、イオン液体に対する溶質の溶解度を求めることで、過飽和度をコントロールして核生成を“その場”観察する。

過飽和度は核生成の待ち時間や結晶の成長速度に直接影響し、また準安定相の析出に寄与する。イオン液体を初めて溶媒として用いるため、まず光学顕微鏡下で予備実験を行った上で TEM 中“その場”観察実験を行う。明視野像 (実像) だけでなく、電子回折パターン“その場”観察により、構造変化をリアルタイムで追う。光学顕微鏡観察との比較から、電子線の影響を見積もり、また、水溶液からの結晶化との違いを明確にする。これにより、成長ユニットの結晶への取り込みに対する水和構造の影響を調べる。必要に応じ、高分解能 TEM を用いた実験を行い、観察条件の安定する平衡温度近傍で固液界面での溶解、結晶化を原子オーダーで観察する。以上の流れで核生成の“その場”観察実験の手法を確立する。

## 4. 研究成果

我々は、水に変えてイオン液体を溶媒として透過電子顕微鏡内に溶液を導入し、溶液成長の“その場”観察実験を行ったところ、1 nm 以下の空間分解能で個々の核の直接観察に成功した。塩素酸ナトリウムをイオン液体に溶解し、温度を制御することで核生成過程を観察した結果、図 1 に示すように、安定相に加えて、準安定結晶も同時に生成することが分かった。また、準安定相が安定相に接触すると、瞬く間に取り込まれる現象や、成長速度はほとんど同じであるのに、溶解速度は準安定相の方が大きいことも分かり、これらの結果として最終生成物の結晶相が決まるといふ、全く新しい核生成径路を発見した。

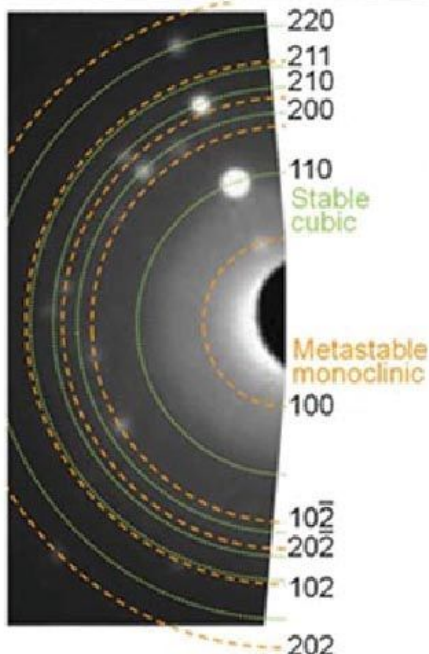
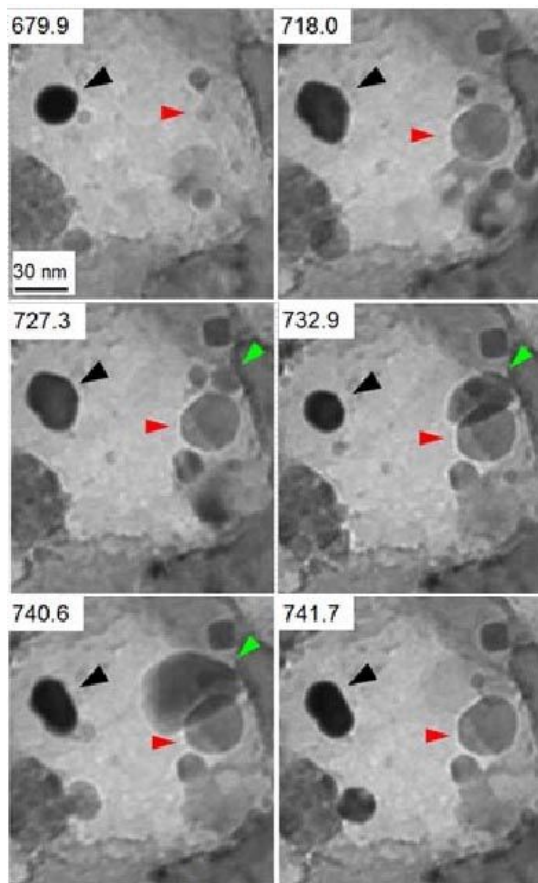


図1 .TEM その場観察のスナップ画像 .上六つの明視野像中の数値は時間(秒)を示す .黒三角は安定相である cubic 粒子を示している .この粒子は 626.9 s 時点で核生成し、成長した後に観測時間の間安定に存在していた .赤三角で示す球形の粒子も同様に長時間安定に存在していた .緑三角は、準安定相の核生成と急速な溶解を示している .一番下の像は、一連の観察後に撮影した電子回折パターンである。

##### 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 1 件)

1. Y. Kimura, H. Niinomi, K. Tsukamoto, J., M. Garcia-Ruiz, In Situ Live Observation of Nucleation and Dissolution of Sodium Chlorate Nanoparticles by Transmission Electron Microscopy, 査読有, Journal of the American Chemical Society, 136 (2014) 1762-1765.

〔学会発表〕(計 12 件)

1. 木村勇気、山崎智也、佐藤久夫、塩素酸ナトリウムナノ結晶の溶解過程の TEM 観察、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 24-28 日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)。
2. 山崎智也、木村勇気、溶液中の結晶化過程の研究に対する透過型電子顕微鏡の応用、日本地球惑星科学連合 2015 年大会、2015 年 5 月 24-28 日、幕張メッセ(千葉県・千葉市)。
3. 木村勇気、石塚紳之介、田中今日子、左近樹、竹内伸介、稲富裕光、メソスコピック領域で起こる結晶化初期過程の解明に向けて、第 29 回宇宙環境利用シンポジウム、2015 年 1 月 24-25 日、宇宙科学研究所(神奈川県・相模原市)。
4. 木村勇気、溶液成長、溶解過程の TEM 中その場観察の挑戦溶液成長、溶解過程の TEM 中その場観察の挑戦、低温科学研究所 共同研究集会 結晶表面・界面での成長素過程のその場観察と理論、2015 年 1 月 22-23 日、北海道大学(北海道・札幌市)。
5. Y. Kimura, Direct observation of nucleation and dissolution of crystals, 14th Japanese-American Frontiers of Science Symposium, 2014 年 12 月 4-7 日、ホテルニューオータニ(東京都・千代田区)。
6. Y. Kimura, Challenging of in-situ observation of nucleation and dissolution of minerals under TEM, International Workshop, New Frontiers in Biomineral Formation Research: From Pre-nucleation Clusters to the Final Crystal, 2014 年 10 月 7-9 日、北海道大学(北海道・札幌市)。
7. Y. Kimura, K. Tsukamoto, J. M. Garcia-Ruiz, In situ observation of nucleation process in a solution by TEM, Goldschmidt 2014, 2014 年 6 月 8-13 日、サクラメント(アメリカ合衆国)。
8. Y. Kimura, Advanced methods for nucleation studies, 4th International School of Crystallization, 2014 年 5 月 25-30 日、グラナダ(スペイン)。
9. 古川えりか、山崎智也、木村勇気、“Poseidon”を用いた溶解過程の TEM 中“その場”観察実験、日本地球惑星科学連

- 合 2014 年大会、2014 年 4 月 28 日-5 月 2 日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).
10. 山崎智也、古川えりか、木村勇氣、フルイド反応 TEM を用いた炭酸カルシウム核生成過程の TEM 中“その場”観察、日本地球惑星科学連合 2014 年大会、2014 年 4 月 28 日-5 月 2 日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).
  11. 木村勇氣、山崎智也、古川えりか、新家寛正、塚本勝男、Garcia-Ruiz Juan M, TEM による溶液中結晶化過程の直接観察、日本地球惑星科学連合 2014 年大会、2014 年 4 月 28 日-5 月 2 日、パシフィコ横浜(神奈川県・横浜市).
  12. J. M. Garcia-Ruiz, Y. Kimura, F. Otálora, Does solubility play a role in crystallization?, 3rd International Conference on Crystallogenesi and Mineralogy, September 27-October 1, 2013、ノボシビルスク(ロシア).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

木村 勇氣 (KIMURA, Yuki)  
北海道大学・低温科学研究所・准教授  
研究者番号：50449542