

平成 21 年 5 月 1 日現在

研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2005～2008  
 課題番号：17560665  
 研究課題名（和文）ナノメートルサイズ無機塩結晶の新しい生成法とスプレードライ・マイクロ  
 晶析装置の開発  
 研究課題名（英文）Development of new crystallization and its spray-dry micro unit to  
 generate nano-meter size crystals  
 研究代表者  
 前田 光治 (Maeda Kouji)  
 兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
 研究者番号：00264838

## 研究成果の概要：

この研究成果は、1) 各種無機塩の水溶液の溶解度に関して、ユニバーサルな電解質溶液モデルをほぼ構築できたこと、2) 無機塩の最小結晶（結晶核）のサイズについて検討するため、光子相関法を使った実験から結晶核発生時のサイズ分布と成長速度を測定し、そのナノメートルサイズ結晶粒子の大きさと電解質溶液モデルから算出される過飽和の関係について論理的に明らかにしたこと、3) 噴霧された電解質水溶液からの結晶核発生実験を行い、バルク溶液からの結晶核発生挙動と比較し、噴霧プロセスの有用性を明らかにしたことである。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2005 年度	1,400,000	0	1,400,000
2006 年度	800,000	0	800,000
2007 年度	800,000	240,000	1,040,000
2008 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
総計	3,700,000	450,000	4,150,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：晶析操作，核発生，溶液熱力学

## 1. 研究開始当初の背景

ナノメートルサイズ無機塩結晶の生成論理  
 一般に無機塩結晶は水溶性で水に溶けて電解質溶液となる。よって、無機塩結晶を作る場合、水溶液を過飽和にして結晶を生成、あるいは成長させることになる。そのような無機塩結晶は、光学素子のような単一の大きな結晶塊から食塩のような粒子群までさまざまな大きさのものが生産されている。近年、注目されるようになったナノメートルサイズ以下の無機塩結晶を生成する方法は、粘性のゾルやゲル相を使って反応させるもの、極端

に高温・高圧な条件で生成させるものである。一方、溶液からの結晶について考えれば、1) 核化プロセスと2) 成長プロセスがあり、懸濁液中ではその両方のプロセスが同時に起こっており、区別することは無理である。しかし、核化プロセスだけにすることができるならば、結晶粒子は最小限の大きさに制限できる。そのような溶液は、1) 希薄であり、2) 温度依存性が少なく過飽和を大きく取れる溶液である。これまでは、逆に水溶液中の有機化合物の希薄溶解度について系統的に研究を重ねてきた結果、希薄溶解度の特異性、

それを利用した高度な分離操作，さらに微小結晶粒子の生成法を提案できた．無機塩結晶は有機結晶に比べて安定で，しかも用途が広いことから実用化に向けた研究の必要性が高いと思われる．

#### 研究の位置づけ

ナノテクノロジーは世界的に注目されている技術で開発が盛んに行われている．その大半は気相法や液相法，ゾル-ゲル場でも反応による合成法と言える．また，機械的な粉碎による微粒化も考えられている．つまり，各分野で実用化されているさまざまな合成法の応用技術をナノメータサイズ粒子の生成法に利用したものである．ナノ粒子の研究では，粒子の物性では日本で多くのオリジナリティの高い研究がなされてきた．欧米では簡単にできる湿式法によるナノ粒子の調製による研究例が多いが，日本ではこの歴史から気相法によるサイズの制御されたクラスターの研究が多くある．しかし，粒子生成の根源に関わる結晶核の生成法によって制御する方法は試みられていない．ナノメータサイズの結晶粒子を生成し本質的に安定に再現良く生産するためには，核発生の現象を見過ごすことは致命的と考えられる．

#### 他の研究テーマとの関連性

ナノメータサイズ無機塩結晶の生成法とは他に，研究室の基礎研究としてユニバーサルな熱力学的電解質溶液モデルの開発は続けている．最近，有機溶媒系へも適用できるようになったことが本研究の発案の要因でもある．現在まで，この基礎研究に対する助成は無い．

#### 独創性

第1にあげられる独創性は，有機溶媒を大量に含む水溶液中の無機塩結晶の希薄溶解度に注目した操作にある．一般的に，無機塩結晶は有機溶媒に溶解しないと考えられているため，本研究の操作は発想できない．有機溶媒を大量に含む溶液中の無機塩結晶の溶解度は希薄なゆえに測定が非常に困難であり実験データが少なく，熱力学的な電解質溶液モデルも完成されていない．それを体系化することにも先進性がある．熱力学的な電解質溶液モデルできてはじめて溶液中の極端に希薄な溶解度領域の全貌を見ることができる．それを把握した上で，核化プロセスだけを行う溶液が考えられる．本研究をあえて比較するならば，ゾルやゲル中の反応操作も希薄環境からの結晶化と考えられるが，いずれも粘性相である．つまり，特別な反応場が要求される．無機塩結晶にとって有機溶媒を多く含む溶液は高密度で希薄な環境を実現できる唯一の相と言える．これらの希薄な溶解度の最大の特徴は，温度依存性が極端に小さいことである（アクティビティーが異常に高い）．

## 2．研究の目的

近年，ナノメータサイズ粒子のニーズが高まっている状況で，それらの粒子を確実にかつ定常的に生産するためには，今1度ナノメータサイズ粒子が生成するための基礎現象を正確に把握する必要がある．無機塩結晶は，ナノメータサイズ粒子としてもっとも相応しい物質と考えられる．結晶性粒子の最小単位は結晶核の大きさになり，結晶核の大きさを制御できれば，また核化プロセスだけの操作を開発すれば，ナノメータサイズ粒子の生産方法が確立することになる．有機溶媒を多く含む溶液は無機塩結晶に対して温度依存性の少ない希薄溶解性を与えることができる．本研究の意義は，そのような溶液の基礎物性を明確にすること，それに裏付けられた現象（確実な操作）によってナノメータサイズ粒子が生成する概念を明らかにするとともに，スプレードライなどを利用した実用的な操作を開発することにある．

## 3．研究の方法

有機溶媒は無機塩結晶の溶解度を効率よく減少させる．水溶性有機溶媒を多く含む水溶液に対する各種無機塩結晶の溶解度を系統的に測定し，電解質溶液モデルにより完全に表現できるようにする．その後，希薄で温度依存性の少ない溶解度が発現する有機溶媒と無機結晶塩の組み合わせを選んで，希薄かつ高過飽和の溶液を作り，核化プロセスだけが起こり得る結晶化操作を試みる．そして，溶液中に生成した結晶粒子群の粒度を測定する．結晶化の操作因子として過飽和温度，有機溶媒比を変化させ，生成した結晶粒子群の粒度との関係を明らかにして，ナノメータサイズ以下の無機塩結晶を生成する方法を確立する．さらに，希薄溶解度による収量の低下が考えられるので，スプレードライによる回収法を考えて，実用化を目指す．

## 4．研究成果

本研究は，大きく3つの内容に分類して研究を進めた．つまり，1) 微量の水分を含んだ有機溶媒中の電解質の溶解度と有機溶媒の影響も表現できる電解質溶液モデルの開発（熱力学的な研究），2) 核生成のみのプロセスを実現する冷却操作法の開発（マイクロ晶析）（動力学的な操作），3) 連続的にナノメータサイズ結晶を回収するための装置の開発（スプレードライ）（機械装置的な検討）であった．

1) 熱力学的研究では，多種の無機電解質の水溶液およびアルコールを含む溶液中の活量係数や溶解度を推定できるユニバーサルな電解質溶液モデルを提案し，その拡張を行った．

2) 水溶液からの電解質の結晶核発生につ

いて、新しく製作した光子相関法により結晶核の粒度分布の時間変化を測定して、結晶核の大きさと過飽和度の関係、結晶核の成長速度と粒径の関係を明らかにした。

3) スプレードライ晶析操作で、無機塩のナノメートルサイズの結晶粒子を得ることができた。小さな結晶粒子ができる論理を霧1液滴1結晶の考え方と比較したところ、バルク溶液で過飽和度が大きくなれば小さな結晶核ができたが、スプレードライ晶析操作では、逆に過飽和度が小さくなれば小さな結晶核が得られることがわかった。

#### 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7件)

1) K. Maeda, A. Hayashi, K. Iimura, M. Suzuki, M. Hirota, Y. Asakuma and K. Fukui

Generation of Nanometer-Scale Crystals of Hydrophobic Compound from Aqueous Solution  
Chem. Eng. Processing, 44(2005),941-947

2) K. Maeda, Y. Asakuma and K. Fukui

Configurations of solute molecules from homogeneous binary solution during crystallization on molecular dynamics simulations  
J. Mol. Liq., 122(2005),43-48

3) H. Kuramochi, M. Osako, A. Kida, K. Nishimura, K. Kawamoto, Y. Asakuma, K. Fukui and K. Maeda  
Ion-Specific NRTL Parameters towards Predicting Phase Equilibria in Aqueous Multielectrolyte Solutions  
Ind. Eng. Chem. Res., 44(2005), 3289-3297

4) K. Maeda, B-C. Kim, Y-H. Kim, K. Fukui  
Nucleation monitoring in cooling crystallization with a quartz crystal oscillator  
Analytica Chimica Acta, 558(2006), 337-558

5) P.Safaefar, H.M.Ang, H.Kuramochi, Y.Asakuma, K.Maeda, M.O.Tade and K.Fukui  
Measurement and Correlation of the Solubility of MnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O in 2-propanol +Water+MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O Solutions  
Fluid Phase Equilibria, 262(2007), 82-86

6) K. Maeda, Y. Yamamoto, Y. Asakuma, K. Fukui  
Determination of Crystal Nucleus Size of Potassium Chloride from Ethanol Solution Caused by Ultrasonic Irradiation  
Chem. Eng. Processing, in press(2009)

7) K. Maeda, A. Tohara, Y. Asakuma, K. Fukui  
Fine Crystals of Potassium Chloride from Ethanol Solution by Spray Evaporation

Chem. Eng. Processing, in press(2009)

〔学会発表〕(計6件)

1) K. Maeda, H. Kuramochi, H. M. Ang, Y. Asakuma, M.O.Tade, and K.Fukui  
Universal NRTL Parameters for Phase Equilibrium of Aqueous Mixed Electrolyte and Mixed Solvent Systems  
16th ISIC 2005,A-34

2) 前田光治, キムピョンチル, 正木基靖, 金瑩翰, 朝熊裕介, 福井啓介  
クオーツ振動子センサーによる核化速度の測定  
化学工学会第70年会研究発表講演要旨集, C216, CD-ROM(2005)

3) 福井啓介, 光岡昌典, 朝熊裕介, 前田光治  
光子相関法によるKCl希薄溶解度水溶液からの結晶核発生挙動の測定  
化学工学会第39回秋季大会発表講演要旨集 H117 (2007)

4) K. Maeda P. Safaefar H-M. Ang, H. Kuramochi, Y. Asakuma, K. Fukui, M. O. Tade  
Complete Crystallization Phase Diagram for manganese and magnesium sulphates mixtures in three aqueous alcohol solutions  
8th International Conference on Separation Science and Technology, ICSST08 (2008), in Karuizawa, Japan (2008)

5) 光岡昌典, 前田光治, 朝熊裕介, 福井啓介  
無機塩の核発生に関する研究  
化学工学会関西支部 姫路大会 2008 C214 (2008)

6) 前田光治, 小畠左樹男, 朝熊裕介, 福井啓介  
希薄溶液からのKCl結晶の核化現象  
化学工学会第73回年会発表講演要旨集 Q304 (2008)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/mse/mse9/member/KMaeda/KMaeda.html>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

前田 光治 (Maeda Kouji)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：00264838

(3)連携研究者

福井 啓介 (Fukui Keisuke)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50047635

朝熊 裕介 (Asakuma Yusuke)

兵庫県立大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40364038