

## 2019年度 新産業創出研究会「研究成果報告書」

### 「晶析缶内での結晶成長のその場観察システムの構築とそれを駆使した無機結晶粒の大型化」

[山口大学・助教] [麻川 明俊]

[山口大学, URA 支援事務] [野田 祐史]

#### 1. はじめに

宇部興産(株)はプラントで様々な無機結晶材料を製造しており、商品として粒径1mm以上の粒が求められている。しかしながら、現状では晶析缶内での偶発的な結晶成長の進行頼みであり、経験的にしか結晶材料を制御できていない状況である。そこで、本研究では晶析缶内での結晶成長をその場観察する必要があると発想した。これまで我々はナノスケールで結晶成長を観察するために反射型/透過型干渉計と微分干渉顕微鏡を組み合わせた光学顕微鏡を開発してきた。干渉計は参照光とサンプルと通過した光の光路差により生じる干渉縞から結晶の面成長速度や溶液内の局所的な濃度分布を計測する装置(図1A)で、ナノスケールでその場計測できるもしくは溶液内の微量な濃度変化を検出できるなどの特徴を有する。微分干渉顕微鏡では微分干渉コントラストによりナノスケールで結晶表面の凹凸が強調されるため、表面の形態変化を敏感に観察できるようになる。これら2つの特徴を有する我々の顕微鏡を駆使すると、短時間で晶析缶内での結晶成長速度を計測することができるはずである。一方、この顕微鏡は作動距離や倍率に課題を抱えており、かさ高い装置内を観察することはできなかった。そのため、晶析缶内と同様に流動場内で結晶をその場観察できる小型のチャンバーを作製すると同時に、光学系を更に改良により高倍率・長作動距離(15mm)の光学顕微鏡を完成させることができれば、最適な育成条件を効率よく確立できる。本申請では晶析缶内での流動場中の無機結晶の結晶成長をその場観察できるシステムを構築し、実際に粒径1mm以上の結晶を作製可能な流速・添加物濃度条件を調べた。

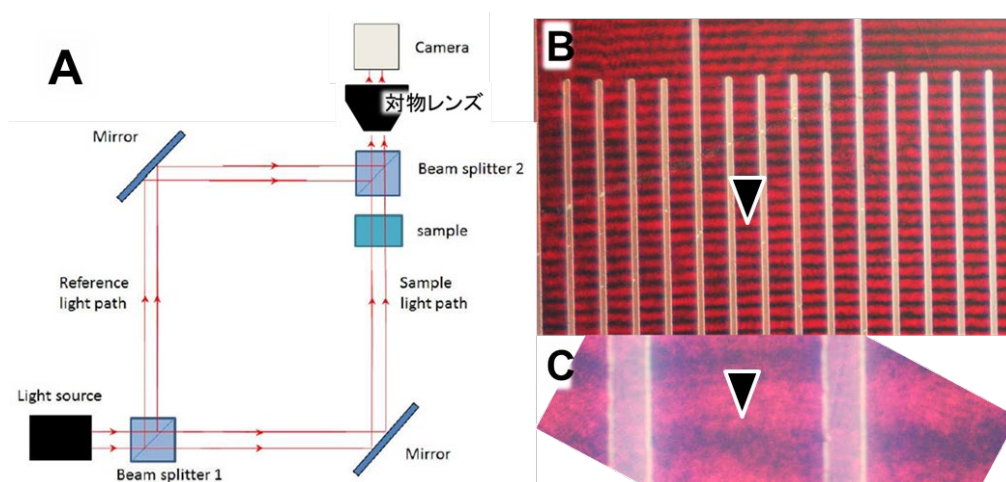


図1 透過型干渉計の仕組み(A)と開発した高機能光学顕微鏡で観察したスケール(B, C)。黒矢印頭は干渉縞を示している。(A)干渉計ではサンプルの直上で且つ対物レンズの直下にビームスプリッター(Beam splitter 2)を配置する必要があるため、通常ビームスプリッター越しに焦点を合わせるためには作動距離が更に必要。(B)開発した顕微鏡は広視野での観察(視野のサイズ1.5mm、10倍の対物レンズで観察)、(C)高倍率での観察を同時にできる。(C)では20倍相当で実際に観察された視野(全視野は幅0.2mm程度であった)を示している。光学系が特殊のため、実際には(B)に対し2倍以上高倍になる。(B, C)は微分干渉コントラストによりスケールが強調されている。

## 2.概要

本申請では、晶析缶内を模擬した観察システムを構築し、晶析缶内で得られる無機結晶の効率的な大粒化条件の検討に取り組んだ。以下2点は実際に実施した項目である。

1. 最近申請者が開発した反射型・透過型干渉計と微分干渉顕微鏡を組み合わせた光学顕微鏡を高倍率化・長作動化の改造を行った。更に、流動場をその場観察できる観察装置を開発した。
2. 無機結晶の結晶成長に及ぼす添加物濃度や流速の影響をその場観察し、大粒径の結晶が得られる添加物濃度や流速の最適条件を決定した。

## 3.研究成果および今後の課題

### ● 光学顕微鏡の高機能化

申請者はこれまで、反射型/透過型干渉計と微分干渉顕微鏡を組み合わせた高機能光学顕微鏡を開発した。図1Aに示す様に、通常干渉計ではサンプルの直上で且つ対物レンズの直下にビームスプリッター(Beam splitter 2)を配置する必要があるため、通常ビームスプリッター越しに焦点を合わせるためには作動距離が求められる。作動距離の短い高倍の対物レンズでの観察は更に厳しさを増す。一方で、かさ高いチャンバー内でおきる流動場中の結晶成長を効率よくその場観察するためには、この光学顕微鏡の長作動化、高倍化が必要不可欠である。本研究では開発した光学顕微鏡の光学系やレンズを抜本的に見直し、高倍での観察にも関わらず長作動で干渉計の利用を可能とした。図1BCは改良した顕微鏡で観察したスケール像を示している。黒矢印頭は透過型の干渉計の干渉縞を指す。微分干渉コントラストにより目盛が強調されている。(A)、(B)共に干渉縞が水平方向に均一に走っている。これらの観察では作動距離が15mm以上であるにもかかわらず高倍率(対物20倍以上と等価)で観察であった。表1に我々が改良した光学顕微鏡と市販の干渉計を比較すると、従来品よりも著しく高性能と分かる。これにより、干渉計により効率よく面成長速度と流動場により乱された結晶近傍の濃度場を効率よく解析することが可能となった。

表1 開発した光学顕微鏡と市販品との性能の比較

	溶液中の観察	利用できる対物レンズの倍率	作動距離	備考
開発した高機能光学顕微鏡	○	20倍、40倍相当での観察可能	15mm	微分干渉を同時観察可能 反射型干渉計と透過型干渉計の両方を利用可能
市販の反射型干渉計レンズ	×	5倍	5mm	—

### ● その場観察装置の開発

晶析缶内と同様に流動場内の結晶成長をその場観察できるチャンバーを作製した。図2は装置の概略図である。この観察装置内では観察結晶がペルチエ素子により冷却される。一方、一定温度の溶液をセル内にFlowするため、観察結晶が感じる過飽和度を一定に保ちながら、条件に応じた現象を正確に知ることが可能になった。この装置は山口大学の工作室で作製した。また、流速の影響を調べることから溶液の循環方法についても検討を行った。何種類かのポンプを用いて、高温のモデル溶液を相対的に低温のチャンバー内に導入し、

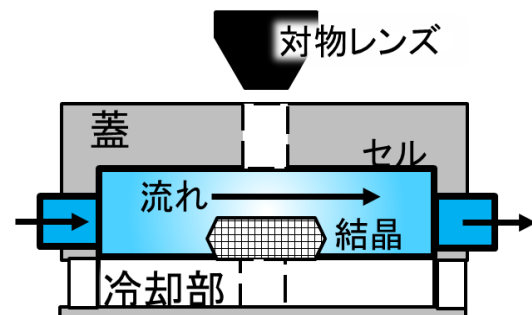


図2 作製した晶析缶を模擬したその場観察チャンバー。ポンプで溶液をある流速でセル内に導入し、観察結晶近傍を局所的にペルチエ素子で冷却。

結晶成長の観察の試験を行った。観察結晶は予め溶液の蒸発により作製して、セルに接着剤で固定した。試験の結果、循環中に管内で温度を保持することが非常に難しく、数分程度実験を行うと管内で結晶が生じ、詰まってしまった。特に、観察セルの出入り口で詰まりやすかった。このように、高温での使用に課題が残った。そこで、観察の難易度を下げて、流動場中のその場観察を確認するため、溶液を室温、観察結晶を 10℃程度に設定し、管内が詰まりにくい条件での観察に取り組んだ。その結果、開発した光学顕微鏡や市販の光学顕微鏡を用いて、流動場中での結晶成長をその場観察することに成功した (図 3, 4)。

#### ● 晶析缶内の流動下の結晶成長メカニズム

今回用いたモデル無機結晶は六角形のモルフォロジーをとるものを使用した。はじめに、流動場中でのモデル結晶の結晶成長をその場観察した。図 3 は長作動のレンズを用いて観察した市販の偏光顕微鏡像である。(A) は明視野での観察結晶像を示している。右側の V 字の箇所は結晶表面に対し凸となっており、黒矢印頭が示す窪み部分を凹入角と一般的に言う。(B-D)は観察結晶表面の経時変化を偏光顕微鏡によるクロスニコル下で観察したものであるが、凹入角部分は急速な結晶成長を示し、三角形の結晶となった。最終的に左側と右側の三角形の結晶が融合し、六角形の結晶となる様子が観察された。この様に晶析缶内での晶析では局所的な結晶成長を理解することが重要と分かった。これらの現象について詳細に理解するため、結晶表面を更に観察した。

図 4 は偏光顕微鏡で観察した流動中の無機結晶表面を示している。一般的な結晶はステップと呼ばれる分子の段差が一層ずつ結晶表面を満たして、結晶成長していくが、本成果でも東になったマクロなステップ (数 Å ではなく数 nm 高さの分子段差) が前進している様子 (A-D の黒矢印頭) が観察された。更に結晶のへりを指す黒矢印頭をみると、結晶のへりが選択した成長条件では著しく結晶成長している様子も観察された。しかしながら、偏光顕微鏡では結晶表面の高さ変位について求めることができない。

そこで開発した干渉計を用いて成長速度の計測を行った。図 4E はその一例を示している。このように十分はっきりと結晶成長中の干渉縞をその場観察できている。干渉縞の間隔は結晶表面の高さの等高線と対応するものであり、干渉縞が完全に平行ということはナノレベルで結晶表面が平らであることを示している。また、ステップの前進により結晶表面は成長するため、それに応じて干渉縞は前進/後退する。我々の干渉縞を用いると、高倍で観察できるため、数 nm 高さの変化を効率よく計測できるようになった。そこで、黒矢印頭が指す干渉縞の位置の経時変化を計測し、実際に面成長速度を求めた。様々な流速条件、添加物溶液下で行った。ここでは、詳細について割愛するが、その結果より、面成長速度に及ぼす流速、添加物の影響を明らかにした。我々が開発した光学顕微鏡を用いると高倍率で干渉縞の位置の変位を追うことができるため、面成長速度の計測を効率よくできた。以上の様に、今回開発した観察システムは晶析缶内で製品を作る上で有用な方針をもたらすことができる装置で、様々な結晶製品の製造に応用できると期待している。

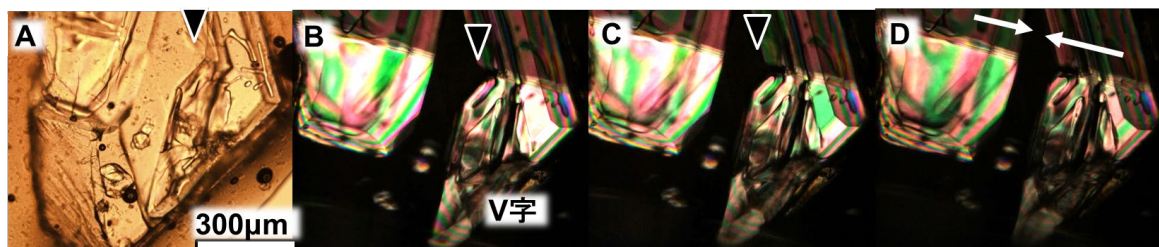


図 3 凹入角効果のその場観察。飽和溶液：20℃、観察結晶：10℃、溶液の流動有。(A) 明視野で光学顕微鏡観察した無機結晶表面、(B-D) 偏光顕微鏡で観察された結晶成長。(B) から 150s おきに撮影。黒矢印は結晶表面の凹入角と呼ばれ、局所的な濃度勾配の高まりにより、結晶成長が急激に加速する現象が起きる。白矢印方向に成長し、最終的に結晶は融合した。

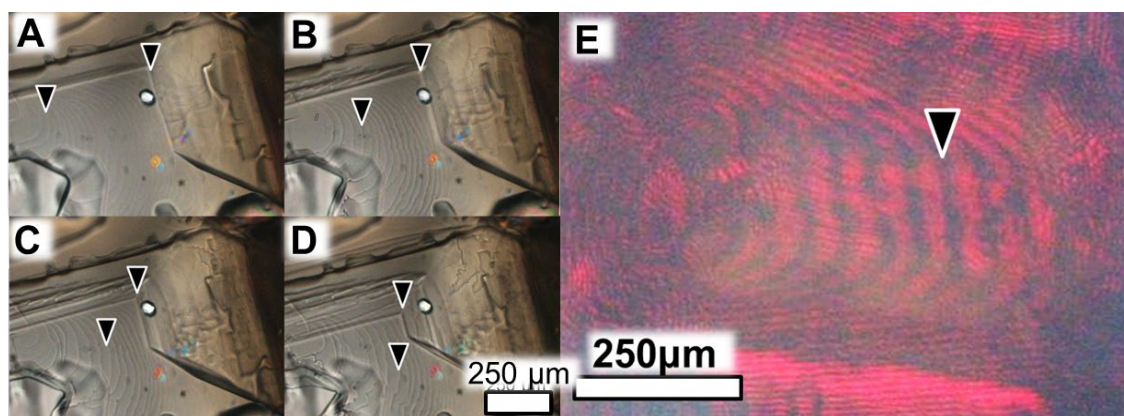


図4 流動中の無機結晶の結晶表面. A-D: 添加物無で流動中に成長する結晶表面を示しており、結晶成長の様子を A から 150s おきに撮影. 黒矢印頭は高さ不明であるが、分子の層（マクロステップと言う）が一層ずつ前進している様子が観察された. 一方、黒矢印頭が示す様に、ヘリでは濃度勾配が急であるため、急激な結晶成長が起きている. E: 透過型干渉計により観察した結晶表面. 黒矢印頭: 干渉計により投影された干渉縞. 干渉縞の間隔は光源の波長 632.8nm と対応している. 干渉縞の経時変化から面成長速度を計測する.

#### 4. おわりに

無機結晶の大型化に必要な流動場中の晶析をナノスケール高さレベルでその場観察できるシステムを構築することに成功した。更に、これらを駆使して、添加物や流速が晶析に及ぼす主たる影響を明らかにした。これらの成果より、我々は実験室レベルで条件に応じてプラント内で生成する結晶についても予測でき、効率よく大型結晶を作製することができるようになった。これらのことから、我々の開発した観察システムは工業晶析を制御する上で有用と結論づけた。

#### 5. 本研究の今後の計画

本研究を進めるに当たり、適用できる条件範囲やパイロットレベルでの晶析との整合性に課題が残った。今後、パートナー企業と課題について議論し、効率よく製品結晶の大粒化や高品質化に取り組みたい。

#### 6. その他

(1) 出願特許(タイトル・出願番号・発明者・特許権者など)  
特になし

(2) 投稿論文(タイトル・学会名等)  
特になし

(3) 本研究会の参加企業・団体名  
宇部興産(株)



この事業は、競輪の補助を受けて実施しました。

<https://www.jka-cycle.jp/>