

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

成長抑制剤を使用した反応晶析法による硫酸鉛結晶の
単分散微粒子生成手法の研究

Precipitation of monodispersed lead sulfate crystal
with a growth modifier

申 請 者

氏 名

片山	晃男
Akio	Katayama

専攻・研究指導
(課程内のみ)

応用化学専攻 化学工学研究

1つのサンプル中での粒径および形状の均一性が高い粒子群を指して単分散粒子と呼ぶ。粒子群の性質が個々の粒子の性質を直接反映し、したがって挙動の予測や解析が比較的容易に行えるため、理論解析のモデル物質として理想的な材料形態である。また工業材料としても非常に有用性が高く、顔料、触媒や磁気材料などの用途においては、高い性能を発揮するために粒子群の単分散性が高いことが第一に求められる。加えて近年、サブミクロンサイズ以下の、いわゆる超微粒子と呼ばれる粒径範囲を持つ材料の工業的な応用がめざましく、粒子群の単分散性を保ちつつ粒径を微細化する手法の研究が盛んに行われている。

超微粒子と呼ばれるレベルの微粒子である場合、破砕法などの Break down 型プロセスでの生成は困難であり、凝縮法などの Build up 型プロセスによる必要がある。しかしながら、この手法は微粒子生成の対象となる物質の組成、性質により全く異なる生成法、操作法を必要とするため、対象系ごとに反応理論やプロセス設計法の検討を行う必要がある。このため、工業ベースに乗っている例はまだ非常に少ないと言える。本論文に記載の研究では、硫酸鉛を難溶性無機塩のモデル物質として、核化・成長抑制剤として高分子電解質を添加した系内で反応晶析法にて単分散微粒子の生成を試みた。さらに使用する高分子や操作条件などの検討を行い、晶析現象との関連から反応機構を議論することで、他の物質にも応用することが可能な操作法を提案することを目的とした。

第一章では、炭酸塩やアパタイト化合物などの難溶性無機塩の単分散微粒子生成プロセスについて、その基礎となる理論と既往研究の概括を行い、本研究の立場を明確にすることを試みた。難溶性無機塩を対象とする場合液相にて微粒子の生成を行うが、これらの物質の非常に低い溶解度が原因で、連続的な核生成による粒径分布の多分散化が起こりやすい。加えて、生成した結晶が溶質を消費して容易に不可逆凝集を起こし、粗大な粒子を形成することによっても単分散性が低下する。これに対し、水溶性高分子電解質やアミノ酸などの添加により反応を抑制する既往研究が多くなされている。しかしながら、これらの研究の多くがアルカリ性条件下でアニオンとして機能する添加剤を用いた晶析操作を扱っており、酸性条件下での使用例、実験データはほとんどない。また、前述の条件下でアニオンを添加剤として使用した場合、ほとんどの物質がごく低濃度でも結晶の核化・成長をほぼ完全に抑止してしまい、微粒子生成という観点からは問題があるが、この事に言及している研究例はほとんどないとしている。本研究では酸性系でこれら成長抑制剤を使用しての晶析操作を行うこと、またスケーリング防止などの目的ではなく、成長速度を制御して単分散微粒子を生成するために抑制剤を使用するという点で、上記の既往研究に対してオリジナリティを持つと考えられる。

第二章では、高分子電解質、アミノ酸、ゼラチン等を使用し、それらの酸性水溶液中で硫酸鉛結晶を生成させ、結晶の単分散性を比較することで酸性系での使

用に適した成長抑制剤を選定した。ゼラチンは、写真フィルム用感光剤として用いられているハロゲン化銀微粒子の生成プロセスにおいて、高い単分散性を持った微粒子を生成する働きをしており、本系においても有用であることが期待された。使用した結果、数ミクロン～数十ミクロンの粒径を持つ単分散の非常に高い微粒子を生成することが可能であり、本系における成長抑制剤としても有用であると思われた。しかしながら、ゼラチンのロット差による実験結果の再現性の低さを改善できなかったため、使用を断念した。また、ゼラチンの構成成分であるアミノ酸モノマーをロット差回避のためにゼラチンに代えて使用した場合、成長抑制作用がほとんど見られず、成長抑制剤として不適であった。

合成高分子電解質を成長抑制剤として使用した場合、酸性高分子であるポリアクリル酸使用時に、数ミクロンの粒径を持つ比較的単分散性の高い結晶を得ることが可能であった。しかしながら、良好な結晶を得られる最適操作範囲が狭く、結晶成長に伴い不可避免的に凝集が起こることなどから、単分散微粒子生成プロセスに応用するには不十分であった。また、同じく酸性高分子であるポリビニルアルコール、中性（ノニオン性）高分子であるポリアクリルアミドを用いた場合は、成長抑制効果が不十分でデントライト状の粗大な結晶が生成するため、やはり成長抑制剤として用いるには不適であった。

これらの高分子に対し、塩基性高分子であるポリエチレンジイミンを用いた場合、比較的単分散性の高い粒子を安定して得ることが可能であった。それに加え、他の高分子の場合と比較して粒径が平均して1ミクロン以下と小さく、単分散微粒子生成プロセスに用いるには適していると判断された。

第三章では、ポリエチレンジイミンを使用した反応晶析操作においてより単分散性の高い結晶を得るために、操作条件が製品結晶の性状に及ぼす影響についての検討を行った。原料供給モル速度を変化させた場合、低すぎる領域では個々の結晶の成長に偏りが見られるために、また高すぎる領域では微結晶の発生を完全に抑制できないために製品結晶の単分散性が低下した。またポリエチレンジイミン濃度については、低濃度では凝集抑制効果が不十分であり、高濃度では結晶の凝集が逆に促進されるために好ましくなかった。よって、原料供給モル速度と初期ポリエチレンジイミン濃度に関しては操作上での最適値が存在し、本研究においては、それぞれ $5 \sim 7.5$ [mmol/L] および $10 \sim 15$ [g/L] であった。また、使用するポリエチレンジイミンについては数平均分子量 2000? 3000 以上のものが望ましく、それ以下の高分子では凝集抑制作用が不十分であること、操作時間については原料供給を続けすぎると、微結晶の発生により単分散性が低下するため、結晶発生確認後早い段階で供給を止めることが望ましいことも示唆された。上記の最適操作条件において、最小で平均粒径 190[nm]、変動係数 0.11 という比較的高い単分散性をもったサンプルを得ることが可能であった。

さらに、微結晶の発生を避けるために結晶発生確認の直前または直後に原料供

給を停止し、そのまま攪拌のみを継続したところ、熟成効果により結晶の単分散性が大きく向上し、変動係数 0.1 未満の微粒子を得ることができた。また、原料供給を早く停止するなど結晶個数を抑えることで、比較的大粒径の結晶の生成も可能であり、本研究で論じる手法の操作適用範囲が十分に広いことが示された。

第四章では、晶析操作中の鉛イオン濃度変化および pH 変化を直接測定することにより、ポリエチレンジアミンによる硫酸鉛結晶の核化・成長抑制作用をより詳細に検討した。濃度変化の挙動から、晶析操作中に鉛イオン濃度はいったん上昇し、その後ある時点で急速な減少を示すことが確認された。硫酸鉛の非常に低い溶解度を考慮すると、濃度の上昇は明らかにポリエチレンジアミンが結晶の核化を抑制し、そのために溶質濃度が硫酸鉛の溶解度以上の状態でも保持され得ることによると考えられる。またある時点で濃度が急に減少を示すこと、および減少を開始する時間が目視での結晶発生が見られる時間とほぼ一致することから、ポリエチレンジアミンが結晶の核化・成長を抑制する効果にはある限界が存在し、それ以上では微結晶が発生するものと考えられた。検討の結果、この減少を開始する時間はポリエチレンジアミン水溶液に供給された鉛イオンのモル量、および使用したポリエチレンジアミンの重量に依存しており、両者の間に良好な相関が見られた。これにより、上述の原料供給を途中で停止するという操作において、どの時点で停止すべきかを操作条件から予測することが可能となり、実操作および他物質への適用が容易になるものと考えられた。

さらに、晶析操作中の pH 変化の挙動から、ポリエチレンジアミンの核化・成長抑制作用の限界には、高分子中のアミン基と鉛イオンとの錯体形成反応、およびアミン基のプロトン化の 2 つの反応が競合しており、これらの反応の終点が関与していることが示唆された。本研究において採られたダブルジェット反応晶析法の装置操作的な特性により、一時的に鉛イオン濃度の極めて高い領域が形成され、その部分においてはポリエチレンジアミンと鉛イオンとの錯体形成が行われる。さらにこの金属錯体が装置内バルクの鉛イオン濃度が低い領域において鉛イオンを放出し、プロトンとの交換が起こることによって結晶核が生成される。以上の機構により、通常では単分散微粒子生成の不可能な高過飽和条件下においても、結果として過飽和度が緩和されることで、成長速度を制御することが可能になるものと考えられた。また、この機構の過程でアミン基のプロトン化または錯化が進むため、それ以上の反応が進まなくなる時点においてポリエチレンジアミンの核化・成長抑制効果が失われると考えられた。上記の反応抑制機構は従来に例を見ない特異的なものであるだけでなく、反応を完全に停止させる他の成長抑制剤と異なり、単分散微粒子生成プロセスにとって非常に有用である。したがって、本研究でモデルとした硫酸鉛だけでなく、幅広い難溶性塩系に対しての適用が期待できると提言された。