



Title	温度が周期的に変動する環境における結晶成長速度向上の試み
Author(s)	
Citation	令和6（2024）年度学部学生による自主研究奨励事業 研究成果報告書．2025
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/101290
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

令和6年度大阪大学未来基金「学部学生による自主研究奨励事業」研究成果報告書

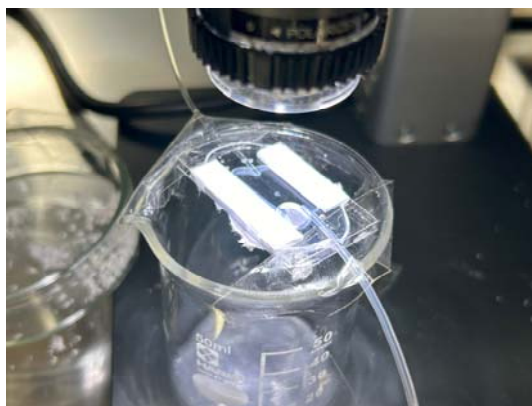
ふりがな氏名	つじ ようや 辻 陽也	学部 学科	工学部 応用理工学科	学年	2 年
ふりがな 共 同 研究者氏名		学部 学科		学年	年
					年
					年
アドバイザー教員 氏名	まるやま みほこ 丸山 美帆子	所属	工学研究科 電気電子情報通信工学専攻		
研究課題名	温度が周期的に変動する環境における結晶成長速度向上の試み				
研究成果の概要	結晶成長において温度を周期的に変動させた際にどのような成長が起きるのかを研究した。実験手法を確立し、実際に温度変動条件と定温条件での成長速度を算出した。おおむね想定通り低温域で速く、高温域で遅い傾向が確認できたが、速度が最大となるのが最低温度時ではないなどの疑問や課題も浮き彫りとなった。				
1. 研究目的					
<p>通常、溶液からの結晶成長に要する時間を議論する際には、一定の成長条件下での熱力学的な安定性をもとに議論される場合が多い。しかしながら、従来熱力学的にとっても安定であるにもかかわらず、実験室での成長がほとんど観測できなかったドロマイトと呼ばれる炭酸塩鉱物が、pH制御による過飽和度の周期的変動により既存の数百倍の成長速度を実現することが最近分かった⁽¹⁾。このことから、単に熱力学的に安定な環境で静置するのではなく、環境を周期的に変動させることで、これまでみられなかった結晶成長の様式がありうることが報告された。</p> <p>これを受けて、例えばミョウバンなどの身近な結晶性物質であってもそのような周期的環境変動条件下では普段の静置条件とは異なる結晶成長の様子が見られるのではないかと考えた。</p> <p>本研究では、変動させる熱力学変数として温度に着目し、</p> <ol style="list-style-type: none">① 温度の周期的変動条件が結晶の成長速度にどのような影響を与えるのか② ①を利用して既存最適と考えられていた条件よりも、よりよい結晶を作ることができるか③ ①の理論的なメカニズム <p>を探ることを目的とした。</p>					
2. 研究方法					
<p>今回は、一般的なミョウバン（カリウムミョウバン）のみを対象とし、結晶成長速度の温度依存性を観測することを目標とした。</p> <p>結晶の成長は大きく分けて、構成分子の核表面への輸送、表面での集積、熱の放散の段階に分かれる⁽²⁾。一般的に行われるミョウバンの成長実験は、種結晶を過飽和溶液を入れた容器のなかに静置するという方法をとるが、この方法では成長にともなって結晶近傍の濃度が低下し、物質輸送速度が成長速度を律速してしまう可能性が考えられたため、近傍濃度が一定とみなせる流れ系での実験を選択した。</p>					

実験系の用意

実験ではカバーガラス（マツナミカバーガラス（No.1） $18 \times 24 \text{ mm}^2$ ）二枚とスペーサー、チューブ（NFK-041）をボンド（サイレックス）で接着した結晶観察セルを自作し、セル内底部に直径1 mm 以下程度の結晶粒を設置した。結晶粒は初期の実験では底部に置くだけだったが、ボンドが完全に固化するまでセルを動かさない不便さと、液流に流されてひとつの結晶の成長を追うことができないといった問題が明らかになったため、少量のボンドで固定する方式へと切り替えた。

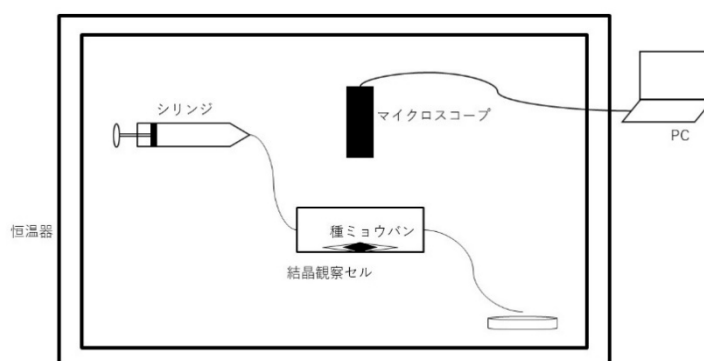


（図1）結晶観察セルの概略図



（図2）実際の結晶観察セル

実験系全体は下図に示されるとおりである。



（図3）実験系の概略図



(図4) 実際の実験系

過飽和カリウムミョウバン溶液をシリンジ（テルモシリンジ, SS-10SZP）に充填し、シリンジポンプ（Harvard 社, PHD 2000）に固定した。セルとシリンジをコネクタ（詳細不明）で接続した。セル本体、接続部、および出口には固定・漏出時の対策のため、ビーカー等を受け皿として用いた。また、観察・記録には USB 接続式マイクロスコープ（Dino-Lite）を用いた。

温度制御には、温度プログラムが可能な恒温器（ヤマト科学, IN604）を用いた。また、恒温器自体にも温度の表示はあるが、より溶液付近の温度を記録するため、小型温度ロガー（T&D, TR-72wf）をセル近傍に設置し、温度の記録をした。そして、前述の装置一式を恒温器の中に設置し、各実験で定める条件下で結晶粒の成長の様子を記録した。

成長速度は各条件下で連続撮影した結晶の辺のうち、もっとも明瞭に記録できたものの進行速度を、画像解析ソフト（ImageJ）及び表計算ソフト（Excel）を用いて記録間隔間の時間平均で算出した。

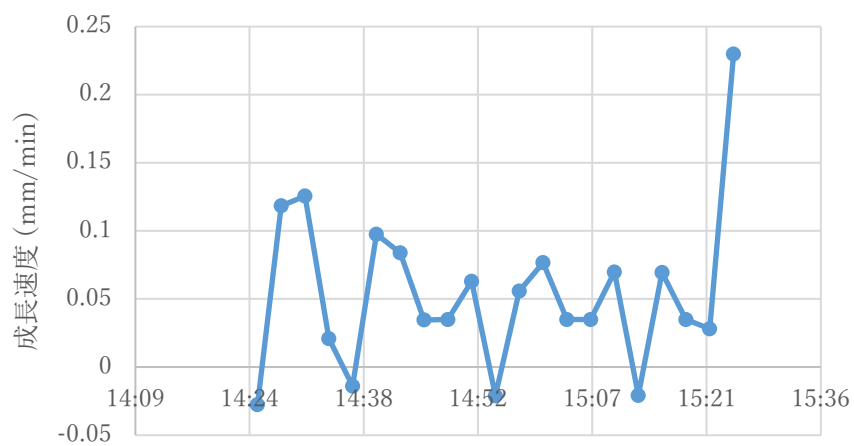
実験結果

今回はミョウバン溶液濃度を 55℃での飽和濃度、流速を 0.01 mL/min で統一し、各種温度条件下での種結晶の成長速度を観測した。実験系を安定して運用できるようになるまでに時間がかかったため、成長速度を十分に算出できた以下の2条件での結果を以下に示す。

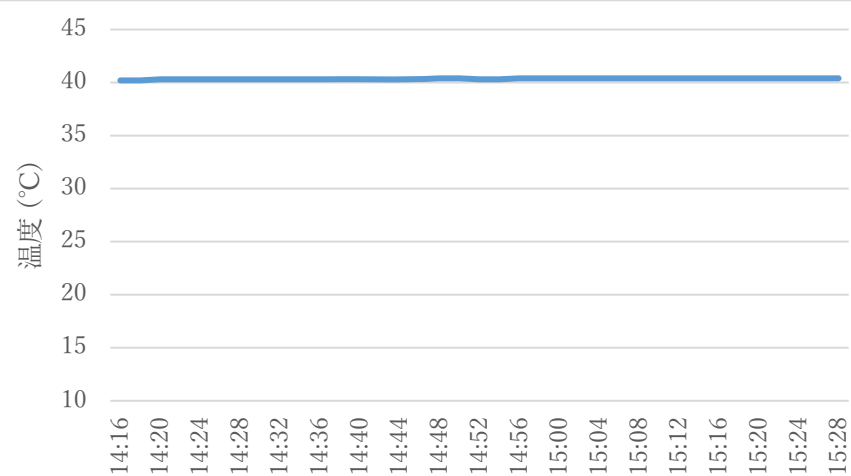
① 40℃一定



(図5) 40℃一定下で成長させたミョウバン

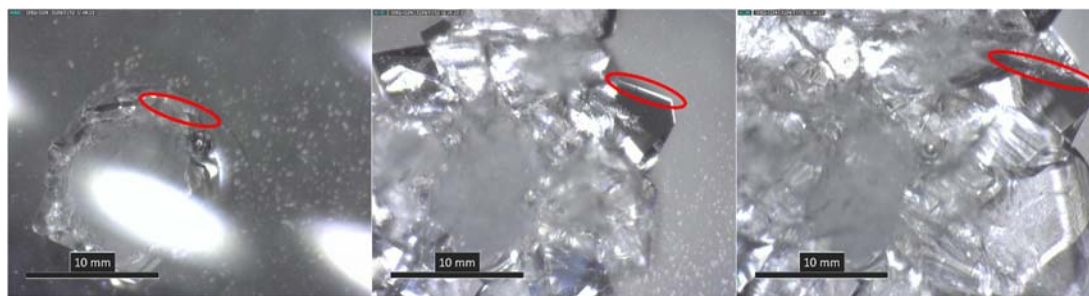


(図6) 40℃一定下での成長速度

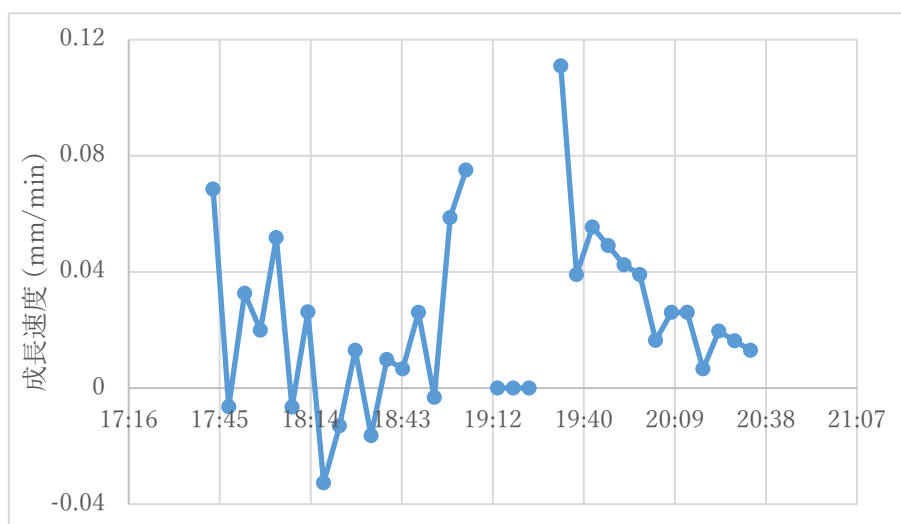


(図7) 温度記録

② 40～15℃サイクル

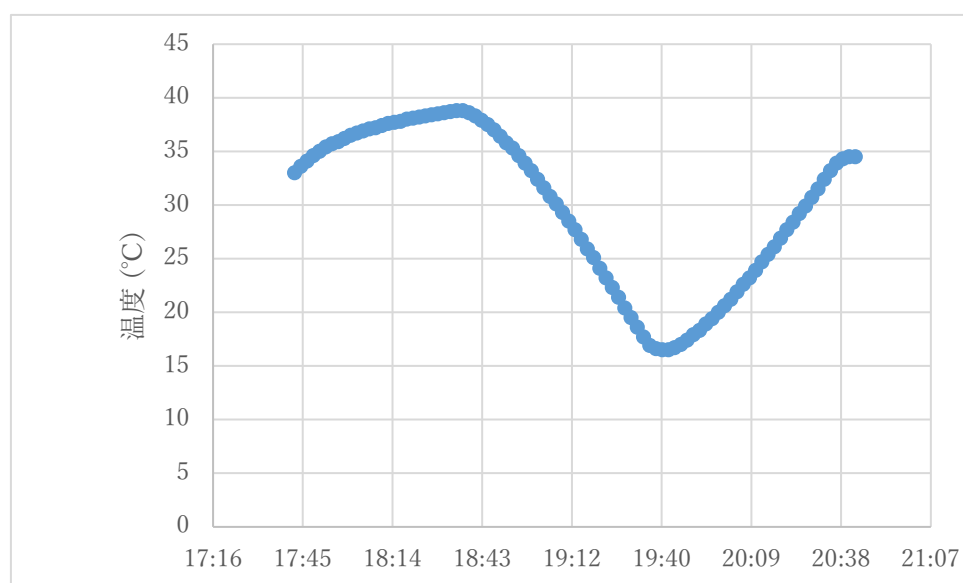


(図8) 40～15℃サイクル下で成長させたミョウバン



(図9) 40～15℃サイクル下成長速度

19:12 頃、異物（詳細不明）が着目した辺上部を通過したため、その前後は空になっている。



(図10) 40～15℃サイクルの時間変化記録

3. 考察

① 40℃一定に関する考察

40℃一定とした観察では時間ごとに成長速度のブレはあるものの、温度コントロールが切になされているため、事前の予想通り成長速度に関して温度依存性は認められない。ブレに関しては考察③-iを参照。

数か所負の成長速度、すなわち溶解していると捉えることのできる時間が存在している。考察③-iiを参照。

② 40～15℃サイクルに関する考察

図9・10より大まかな傾向として、予想通り高温域での成長速度は低く、低温域での成長速度は高くなっている。これは温度に依存して過飽和度が変動し、過飽和度に依存して成長速度が変動しているからと考えられる。

しかし、もっとも温度の下がる時間ではなく、温度が低下していく時間に成長速度のピークがあるように見られる。後述(③-i)のブレである可能性もあるが、結晶の成長促進のためには最初から低い温度を保つのではなく時間に対する温度勾配の大きさが影響している可能性も考えられる。

また、温度が40℃近くなる時間帯において、成長速度が負となる範囲がみられる。③-iiを参照。

③ 共通する考察

i. 温度に依存しないブレについて

両方の実験で、今回着目した温度依存性とは関連のない速度のブレが認められている。図5、8からわかる通り、単結晶ではなく多くの結晶が同時に晶析・成長しているため、流れ系で一定濃度の溶液が供給され続けているといえど、結晶近傍の濃度には多寡があった可能性が原因として考えられる。

また、別の原因として注目する辺が不明瞭になることも考えられる。今回、画像解析ソフトを用いたが辺の成長距離は手作業で測定した。その際、画像によっては辺がぼやけてどこからの距離を記録すればよいのか迷うことが多々あった。結晶は平面内だけでなく高さ方向にも成長する。今回は記録開始時の結晶に対してピントを合わせたため、成長に従って徐々に端辺のピントがずれてゆき、測定誤差につながったのではないかと考える。

あわせて、手作業によるミスと考えられる根拠に図9では高温域ほどブレが大きく、低温域ではブレが小さい傾向がみられることも考えられる。高温域では低温域に比べて2画像間の成長距離が小さいため相対的に測定誤差の相対的な割合が大きく表れてしまった可能性がある。

ii. 負の成長速度について

両実験ともに、成長速度が負となる時点が存在する。55℃という高温での飽和濃度の液を供給していることから、40～15℃の範囲で溶液は過飽和の状態にある想定であり、ミョウバン結晶が溶解するとは考えにくい。

第一には、図6及び図9・10より、負の成長速度が表れているのは35℃以上の範囲に限られている。もとより高温域では成長速度が小さく、かつ前述のとおり測定誤差によるブレも大きかった。この二つの要因が重なり形式上負の成長速度が表れてしまったと考えられる。

第二に、温度変動条件下の実験に限るが、18:53頃の一時点を除いてすべての負の成長速度が表れている時間が温度の上昇中にあることが要因として考えられる。温度が上昇するということは、溶液の飽和度が低下することを意味する。加えて他の結晶に溶質成分を奪われ、一時的に飽和度が100%を下回り実際に溶解していた可能性がある。

4. 課題と今後の展望

① 種結晶の選択

今回の研究では、種結晶に適切な単結晶を選択できず、すべての実験で多結晶が晶析した。これにより、各々の結晶で液中の成分を奪い合う形となり、温度依存性とは関係のない要因で成長速度が変化してしまったと思われる。今後の研究では、単結晶である種結晶の作成法も検討すべきと感じた。

② ピントのずれ

考察③-i で述べた通り、結晶の高さ方向の成長を予期しておらず、撮影画像内で結晶辺の端が不明瞭になることで測定誤差が発生してしまった可能性が高い。今後、高さ方向の変位にも対応した顕微鏡を用いてより測定辺を明瞭に観察する手法を検討する。また、大掛かりな装置となると恒温器内に収まらない可能性が高い。よって、ペルチェ素子やヒーターなどを用いた簡便・小型な温度コントロールステージの制作にも取り組みたい。

③ より多くの比較データ

本研究期間では、コネクタやセルからの液漏出、種結晶のカメラ外への移動、シリンジの詰まりなどの実験系のトラブル解決に多くの時間を要したため、想定していたほど多くの速度データが得られなかった。他の温度域で一定にした場合のデータや、温度変動周期など他条件でのデータを得たうえで再度考察を加える。

特に、考察②で述べた、成長速度のピーク位置が最低温度となる時間ではないことは事前の予想と反する結果であったため、これを検証する。

さらに、今回はカリウムミョウバンのみを対象としたが、他の易溶性結晶や、難溶性結晶に対しても同様の結果が得られるのかを検証する。

④ 周期的変動条件の理解と、より効率的な結晶成長法の検討

以上の課題解決を踏まえて、当初の目的であった温度の周期的変動条件が溶液からの結晶成長にどのように影響するのかを理解し、工学的な応用が可能となるような効率的な結晶成長法を提案することを今後の目標とする。

参考文献

- (1) Joonsoo Kin, Yuki Kimura et al, Dissolution enables dolomite crystal growth near ambient conditions, Science, vol 382 pp915-920 (2023)
- (2) 松岡正邦, 講座 結晶成長 -現象と速度-, 日本海水学会誌 第45巻 第6号 p345~p352, 1991