助成番号 170738	５－２

研 究 成 果 報 告 書

（国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿）

研究テーマ（和文） AB	透過型電子顕微鏡を用いた水溶液からの結晶化における安定相生成過程の解明				
研究テーマ（欧文） AZ	Elucidating the formation process of a stable phase in aqueous solution using transmission electron microscopy				
研究代表者	カタカナ CC	姓）ヤマザキ	名）トモヤ	研究期間 B	2017 ～ 2019 年
	漢字 CB	山﨑	智也	報告年度 YR	2019 年
	ローマ字 CZ	Yamazaki	Tomoya	研究機関名	北海道大学
研究代表者 CD 所属機関・職名	北海道大学低温科学研究所・JSPS 特別研究員				

概要 EA （600 字～800 字程度にまとめてください。）

水溶液からの結晶化の初期過程である核生成は、出現する相や数密度などを決定する重要な過程であるが、その物理的描像が未だに不明瞭である。これを明らかにするために着目されているのが溶液セル透過型電子顕微鏡（LC-TEM）である。一方、LC-TEM で結晶化を捉えるには、溶液セル内の過飽和度[ln(C/Ce)で定義され、C: 溶質濃度、Ce: 溶解度]の制御が重要であるが、塩などの結晶化に対し、これを達成できる有効な手法がない。本研究では、溶液からの結晶化における安定相生成の過程を観察するための効率的な過飽和度制御方法を検討し、放射線分解と溶質の溶解度を極端に減少させる貧溶媒を組み合わせ、溶液セル内での結晶化を促進する手法を見いだした。

試料には飽和塩素酸ナトリウム水溶液(0.5 μL)とその貧溶媒であるアセトン(2 mL)の混合溶液を用い、これを TEM で“その場”観察した。その結果、電子フラックスが約 0.4 $e^{-}\cdot Å^{-2}\cdot s^{-1}$ の電子ビームを約 10 秒間照射すると、樹枝状結晶が晶出し、電子フラックスを 1.2 $e^{-}\cdot Å^{-2}\cdot s^{-1}$ に上昇させると、複数の樹枝状結晶が 1.4 秒以内に晶出することが分かった。これらの結晶の電子回折図形を取得し解析したところ、塩化ナトリウムの結晶であることが判明した。これらのことから、今回の結晶化は電子ビームに起因する放射線分解により混合溶液中の塩素酸イオンから塩化物イオンが生成され、その増加に伴い塩化ナトリウム結晶の過飽和度が高くなり結晶化が生じたと解釈できる。一方、飽和塩素酸ナトリウム水溶液に対して電子ビームを照射したところ、結晶化は見られなかった。これは、貧溶媒による溶解度の減少効果がなく、十分な過飽和度が得られなかったためである。本研究により溶液セル内での過飽和度制御ができるようになったことから、水-有機溶媒からの結晶化過程を“その場”観察することで、安定相生成の過程を効率よく観察できる手段が整った。

キーワード FA	透過型電子顕微鏡	核生成	結晶	貧溶媒

（以下は記入しないでください。）

助成財団ｺｰﾄﾞ TA					研究課題番号 AA									
研究機関番号 AC					シート番号									

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題GB	Electron-Beam-Induced Nucleation in an Antisolvent							
	著者名 GA	T. Yamazaki, Y. Kimura	雑誌名 GC	Microscopy and Microanalysis					
	ページ GF	1480～1481	発行年 GE	2	0	1	9	巻号 GD	25, S2
雑誌	論文標題GB								
	著者名 GA		雑誌名 GC						
	ページ GF	～	発行年 GE					巻号 GD	
雑誌	論文標題GB								
	著者名 GA		雑誌名 GC						
	ページ GF	～	発行年 GE					巻号 GD	
図書	著者名 HA								
	書名 HC								
	出版者 HB		発行年 HD					総ﾍﾟｰｼﾞ HE	
図書	著者名 HA								
	書名 HC								
	出版者 HB		発行年 HD					総ﾍﾟｰｼﾞ HE	

欧文概要 EZ

Nucleation from an aqueous solution, which is an initial stage on crystallization, is a still unclear process from a physical viewpoint. Liquid cell transmission electron microscopy (LC-TEM) is a promising method to trace the nucleation process. The difficulty of capturing the crystallization by this method is to control the supersaturation inside the liquid cell. Here we consider an efficient method to control the supersaturation condition in the liquid cell and find that the combination of radiolysis and antisolvent, which reduces solubility of a solute, can produce it.

We observed the mixture of saturated aqueous solution of sodium chlorate (0.5 μL) and acetone (2 mL) as an antisolvent by TEM.

After commencement of irradiation by the electron beam at an electron flux of 0.4 and 1.2 $e^{-}\cdot Å^{-2}\cdot s^{-1}$, dendrites formed within 10 and 1.4 s, respectively. When we analyzed the electron diffraction patterns of the resulting crystals, we found that the crystals consisted of sodium chloride. This could occur that a sodium chloride crystal was supersaturated by dissociation of chlorate ion to give chloride ion through radiolysis. On the other hand, we did not observe any crystals when we used only the supersaturated aqueous solution of sodium chlorate. The role of acetone as an anti-solvent (decreasing solubility) is therefore important for the crystallization of sodium chloride under our experimental conditions. We found the strategy to control the supersaturation inside the liquid cell, therefore, it was arranged to observe the nucleation process of stable phase from the mixture of water and organic solvent efficiently.