

研究室について

化学工業では、蒸留、抽出、ろ過、乾燥といった「単位操作」を体系的に組み合わせた一連のプロセスを経て、製品が生産されている。それらのプロセスを単位操作ごとに深く解析し、経済性や環境適合性、安全性を兼ね備えた最適プロセスとして開発・設計することが、化学工学の重要な役割である。

中でも「晶析」は、溶液中から目的成分を結晶として析出させる化学工学における単位操作の1つであり、製品の純度や粉体物性を制御する上で極めて重要な技術である。

三上研究室では、この晶析に関する研究を専門に行っており、冷却晶析、貧溶媒添加晶析、反応晶析の3つを主要なテーマとしている。冷却晶析は、溶液を冷却することで溶質の溶解度を低下させ、結晶を析出させる方法であり、結晶の成長条件を制御することで粒径や形状を調整する研究が行われている。貧溶媒添加晶析は、溶質が溶解しにくい溶媒（貧溶媒）を添加することで溶解度を低下させ、結晶析出を促進させる方法であり、精密な結晶制御が求められる製品の製造に応用される。反応晶析は、化学反応を利用して溶液中に新たな化合物を生成させ、それを直接結晶化させる方法であり、高純度な結晶の得られる反応条件の探索が進められている。

研究室内の研究班は、分離班、製剤班、電池班、環境班の4つに分かれており、それぞれ異なる分野の応用を目指している。分離班は、使用済み核燃料の処理において、晶析を利用したウランやプルトニウムの分離回収技術の開発を行っており、安全かつ高効率なプロセスの確立を目指している。また、混合物から特定の成分を高純度で分離するための晶析技術の研究もしており、特に工業プロセスでの実用化を念頭に置いた開発が行われている。製剤班は、医薬品や機能性材料の製造に関連する結晶化技術を研究しており、薬物の溶解性や吸収性を向上させるための結晶制御に焦点を当てている。電池班は、リチウムイオン電池などの次世代エネルギー材料に関する研究を行っており、電池性能を向上させるための前駆体合成や粉体特性の最適化に取り組んでいる。環境班は、ホウ素含有排水などの無機排水の処理において、晶析技術を利用した除去対象物質の再利用可能な形態での回収による、物質循環型プロセスの確立を目指している。

このように、三上研究室では、晶析技術を軸に多岐にわたる分野への応用を目指し、単位操作の最適化と新規プロセスの開発に取り組んでいる。

模擬核燃料廃棄物からの硝酸アルミニウム分離（分離班）

研究背景

原子力発電における使用済み核燃料の再処理プロセスでは、溶媒抽出を利用した PUREX 法により、ウランやプルトニウムの分離回収が行われているが、PUREX 法は汚染溶媒の排出やコストが高い点が課題である。その解決策として、晶析操作を基盤とした NEXT 法が検討されている。NEXT 法では、冷却晶析によりウランを先行回収したのち、溶媒抽出を行うことで溶媒使用量を大幅に削減できる反面、分離性能が悪い点が課題である。

そこで本研究では、目的成分である硝酸ウラニルの代替として硝酸アルミニウム、不純物成分であるプルトニウムや核分裂生成物（FP 元素）等の代替として硝酸カルシウムを選定し、模擬的な核燃料廃棄物を調製した。本研究の目的は、この混合溶液から硝酸アルミニウムを高純度の結晶として回収することである。今回は滴下冷却晶析法と硝酸添加法という手法により晶析実験を行い、回収結晶の品質を比較した。図 1 に装置図を示す。

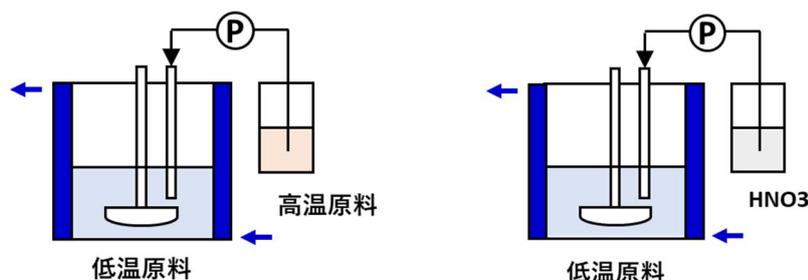


図 1 装置図（左：滴下冷却晶析法、右：硝酸添加法）

晶析実験

硝酸アルミニウム九水和物と硝酸カルシウム四水和物を水に溶解させた原料から先述の 2 つの手法により晶析実験を行った。実験の流れは、「原料調製→晶析実験→操作終了→濾過・乾燥→解析」が基本的な操作である。主な解析方法は、結晶写真を用いた測定や、滴定による濃度測定を行っている。顕微鏡で撮影した結晶写真の例を図 2 に示す。2 つの手法を比較した結果、分離性能の面では滴下冷却晶析法が、収率の面では硝酸添加法の方が優れていた。また、現在は回収結晶純度に影響を及ぼす要因として、結晶内部への母液の取り込み現象（インクルージョン）が主要な要因だと考え、研究を進めている。

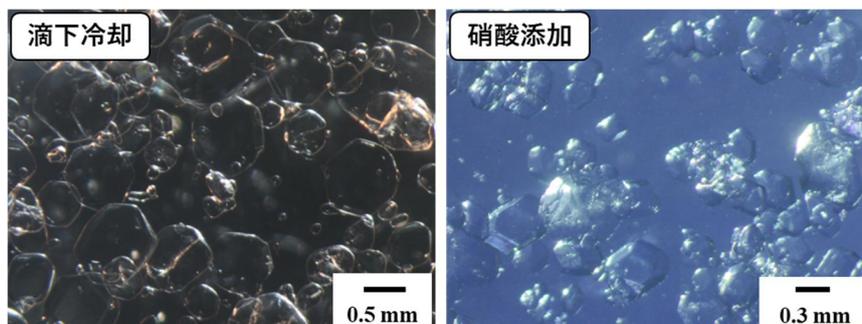


図 2 結晶写真（左：滴下冷却晶析法、右：硝酸添加法）

硝酸塩晶析における回収結晶中への不純物取り込み挙動の検討（分離班）

研究背景

原子力分野では、使用済み核燃料を安全かつ効率的に再処理することが重要な課題である。再処理は資源の有効利用や放射性廃棄物の低減に欠かせない。現在広く使われている溶媒抽出法（PUREX 法）は、大量の有機溶媒や抽出剤を必要とするため、放射性物質で汚染された溶媒が多く発生し、処理コストや環境負荷が大きくなる問題がある。この課題を解決する方法として、抽出工程の前に晶析工程を取り入れた先進湿式再処理法（NEXT 法）が提案されている。晶析工程は、「冷却して結晶をつくる工程」、「結晶を洗う工程」、「結晶の中の不純物を減らす工程」の3つで構成されている。最初の晶析工程でウランを高濃度に取り出すことで、後段の抽出工程で使う溶媒量を減らすことが可能となり、廃棄物やコストの削減につながる。

課題

しかし、NEXT 法では、「インクルージョン」と呼ばれる現象が分離効率を低下させる原因となる。インクルージョンとは、結晶の核発生、成長、凝集の過程で母液が結晶内部や結晶間の隙間に取り込まれる現象で、回収結晶の純度低下の主な原因となる。すなわち、本来除去したい不純物を含む液体が結晶中に入り込むことで、分離性能の低下を引き起こす。

手法

そこで本研究では、このインクルージョンの発生条件を明らかにするため、操作条件を調整しやすい回分冷却法に着目している。実際のウランやプルトニウムは放射性をもつため、安全性を考慮し、ウランの代替として硝酸アルミニウム九水和物、不純物の代替として硝酸カルシウム四水和物を用いたモデル溶液で実験をしている。このモデル系で、冷やし方の違いが結晶のでき方やまとまり方に与える影響を調べており、特に、冷却条件を変えて凝集の仕方を調整し、インクルージョンの発生との関係性を評価している。インクルージョンを抑える最適条件を見つけることで、NEXT 法の分離効率向上につなげることを目指している。

当研究室では、晶析の知識や技術を活かし、使用済み核燃料の再処理における分離効率向上に取り組んでいる。結晶がどのように生まれ、成長し、まとまるかといった基礎的な現象を理解し、その知見を実際のプロセス改善に役立てることを目的としている。

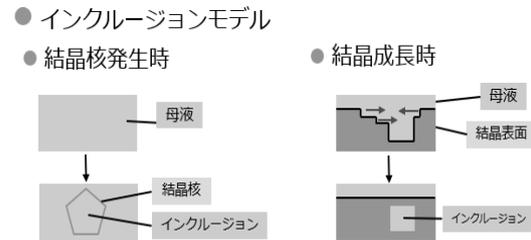


図3 インクルージョンモデル

結晶写真



図4 インクルージョン有無の結晶写真

実験装置図

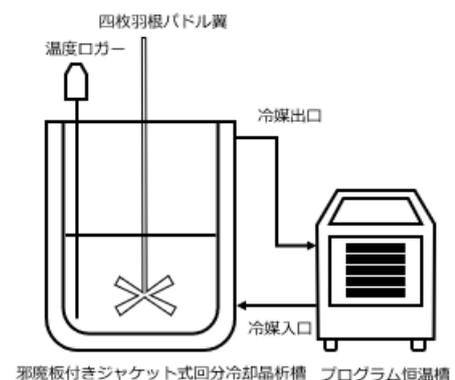


図5 実験装置図

安息香酸-安息香酸ナトリウム系共結晶の選択的合成 (製剤班)

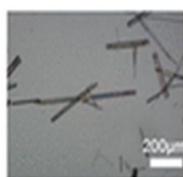
研究背景

医薬品分野で取り扱われる医薬品原薬 (API) の多くは生体に対して難溶であることから、固形製剤として服用する場合に溶解や吸収が遅いという問題がある。改善策として、原薬の微粒子化や単分散化による溶解性の制御が挙げられるが、近年では原薬を溶けやすい構造にする共結晶化が注目されている。

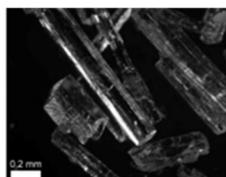
そこで本研究では、難溶性医薬品有効成分 (API) と易溶性成分 (コフォーマー) の共結晶化によって、溶解性の高い共結晶を合成することを目的としている。

○HBz-NaBzの共結晶

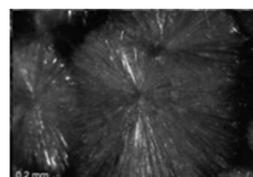
- ・ 1:1 HBz-NaBz
- ・ 2:1 HBz-NaBz



針状結晶 準安定

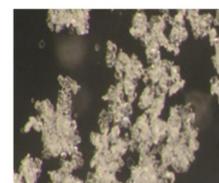


針状結晶 安定



ウニ状結晶 準安定

○HBzの結晶



板状結晶

図 6 共結晶写真 (安息香酸-安息香酸ナトリウム系共結晶)

実験結果

現在、高分子や溶媒添加による核発生及び核成長の抑制効果を利用した共結晶の選択的合成の検討を行っている。水系および水溶性高分子添加による結晶写真を図 7 に示す。結晶形状に着目すると、メチルセルロースおよびポリビニルピロリドン添加の場合、結晶が顆粒状であることが確認できる。一方で、ポリエチレンイミン添加の場合、水系と同様の針状結晶であることが確認できる。高分子の添加量や攪拌熟成時間などの様々な要因によって、結晶形状や結晶組成、結晶構造に変化が生じるため、より溶解性の高い共結晶の検討が必要とされている。

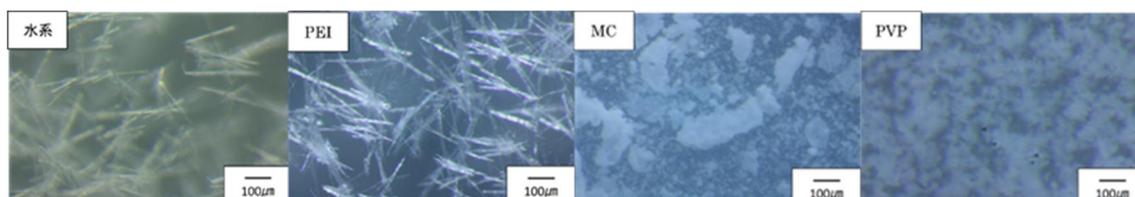


図 7 水系および水溶性高分子添加による影響

結晶構造モデル（製剤班）

研究背景

医薬品原薬は結晶構造により溶解性・安定性が異なるため、結晶多形や化学量論比が異なる共結晶を選択的に合成する必要がある。特に、共結晶は水素結合や π - π 相互作用などの分子間力からなる結晶であるため、溶媒からの影響を受けやすく制御が困難である。そこで、単結晶 X 線回折による結晶構造解析により結晶モデルを明らかにし、分子間相互作用を理解する必要がある。

本研究では、安息香酸ナトリウム (NaBz) と 2 種の共結晶を形成する安息香酸 (HBz) をモデル原薬とし、溶媒変更による共結晶の選択的合成を検討した。HBz は NaBz と化学量論比 HBz : NaBz = 1:1, 2:1 (FormI, FormII) で共結晶化し、FormIの方が溶解性は高いが合成が困難である。また、FormIIには2種類の結晶多形 (FormA, FormB) が存在することが報告されている。さらに、共結晶の構造モデルから、共結晶特有の構造転移メカニズムについて考察した。

実験結果

実験の結果、水溶媒に対して1価アルコールを溶媒に用いると FormIIが、多価アルコールを用いると FormIが生成しやすくなる傾向が示された。溶媒の OH 基が共結晶中の水素結合に影響を与えたことが原因であると考えられる。また、共結晶構造モデルから、共結晶の構造転移は、晶析時に結晶内部に取り込まれた溶媒の OH 基が分子間結合に作用したためと考えられる。

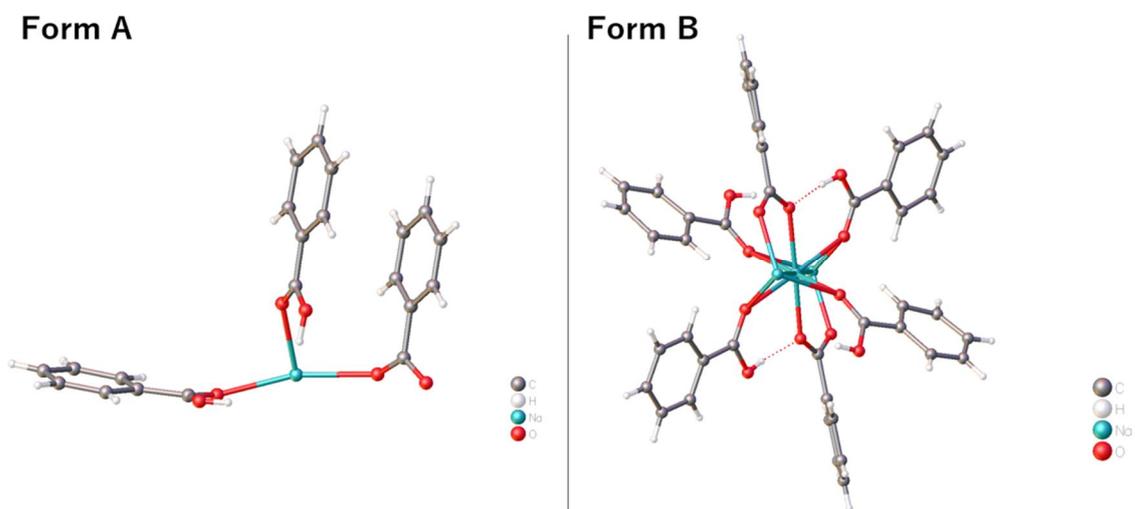


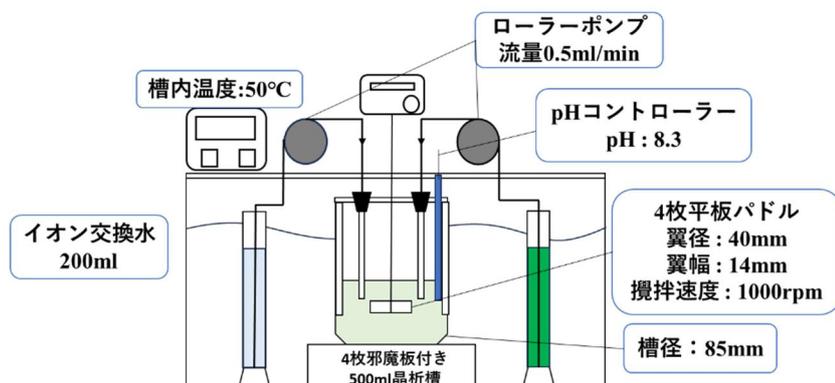
図 8 2HBz-1NaBz 共結晶構造解析結果

共沈法による高充填性マンガン粉体の製造（電池班）

研究背景

本研究では、全固体型リチウムイオン電池の正極材料として、コバルトを使用せず、マンガンを多く含む $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ が注目されていることを背景に、その前駆体である炭酸塩微粉体 $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_x\text{CO}_3 (x > 0.5)$ の充填性向上を目的として、共沈晶析法を用いた合成を行った。正極材料の充填性はエネルギー密度に関係しており、特に前駆体の粉体特性が影響を及ぼすとされているが、その製造条件と特性の関係は未解明である。

そこで、硫酸ニッケルおよび硫酸マンガンの混合水溶液と炭酸ナトリウム水溶液を用いた晶析を行い、アンモニア添加の影響を調査した。



ダブルジェット法
2種類の溶液を同時に供給しながら
反応を進行させる手法
↓
前駆体の粒子形状や粒径を調整しやすく、均質な微粉体の合成に適しているため、電池材料や触媒などの分野で広く用いられている。

図9 実験装置図

晶析実験

実験では、攪拌槽を用いて特定の条件下で共沈晶析を行い、得られた粉体の形態解析をSEM、組成解析をXRD、充填性評価をタッピング試験などによって行った。結果として、アンモニア濃度の上昇に伴い一次粒子の粒径が増加し、表面がより平滑になる傾向が見られたが、アンモニア添加が必ずしも球状化を促進するわけではなかった。また、表面の凹凸が減少することでタッピング密度の向上に寄与する可能性が示唆された。さらに、原料供給時間の延長による表面集積成長の促進も、より高い充填性を持つ粉体の生成に有効であると考えられた。本研究により、アンモニア濃度を適切に調整することで、より均質な微粉体の合成が可能となり、充填性の向上に寄与することが示唆された。

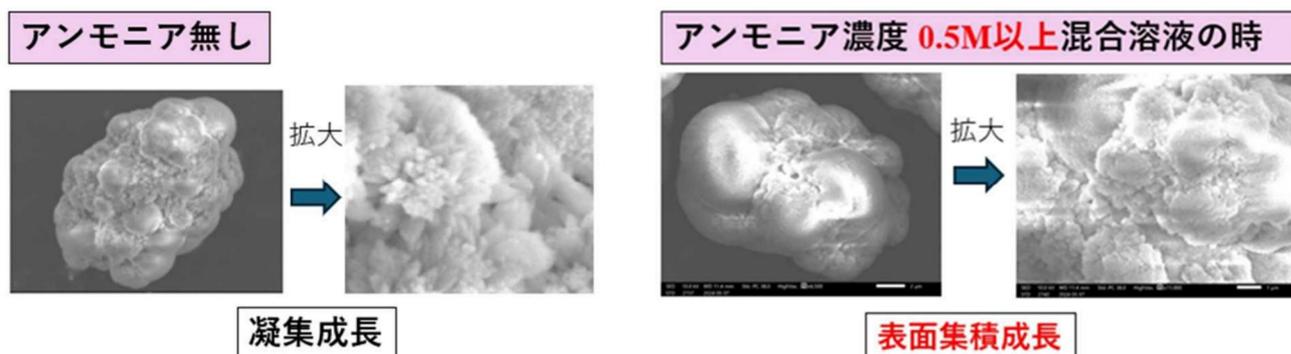


図10 結晶写真

共沈晶析法を用いたホウ素含有排水処理（環境班）

研究背景

ホウ素(以下、B)の過剰摂取は植物や人体に悪影響をもたらすことから、環境省が定める排水基準 10 mg/L 以下(海域を除く)に規制が設けられている。B 含有排水処理の現行プロセスとして主に凝集沈殿法が用いられているが、回収沈殿物の粒径が小さく含水率が高いため、焼却・埋め立て処分されている現状である。

そこで本研究では、共沈剤にマグネシウムを用いた「マグネシウム共沈晶析法」によって排水中の B 濃度を排水基準である 10 mg/L 以下に抑えるとともに、B を再利用可能な形態で分離回収するための晶析手法の確立を目的としている。現在は、共沈剤の添加量や供給流量が、B の除去率・除去機構、および回収物の結晶性に及ぼす影響について検討している。実験装置の概略図を図 11 に示す。

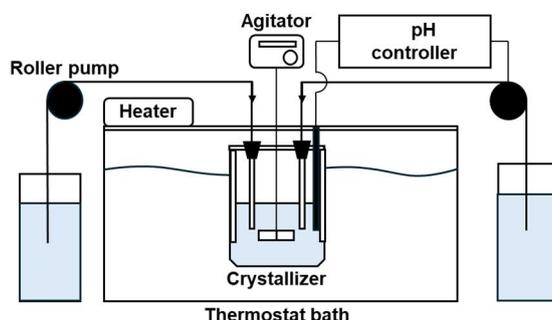


図 11 実験装置の概略図

晶析実験

実験では、ホウ酸を使用した模擬廃水を調製し、特定の条件下で共沈晶析を行った。結果として、共沈剤の添加量の増加に伴い除去率は向上し、一定値に漸近した。この理由として、固液間での B の濃度差、すなわち共沈の推進力が次第に減少したことで吸着平衡に達した可能性が示唆された。また、供給流量の増加に伴い除去率はわずかに低下し、晶析速度の増加に伴う除去速度との乖離が考えられた。XRD での回収結晶の回折パターンは水酸化マグネシウムの回折パターンと一致したが、これは除去過程において B が水酸化マグネシウムの結晶格子に取り込まれてはいないことを示しており、除去機構が吸着などの表面上での取り込み、あるいはインクルージョンが支配的であることが示唆された。

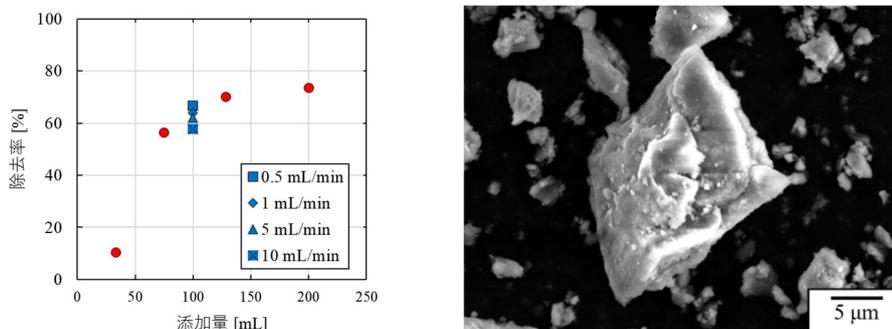


図 12 除去率結果及び結晶写真

年間行事

【2024 年度】

3 月...初顔合わせ

4 月...花見会

8 月...納涼会

10 月...祝賀会

11 月...弥彦山登山

12 月...忘年会

3 月...送別会

【2025 年度】

3 月...初顔合わせ

4 月...歓迎会、花見会

12 月...忘年会

最後に

今回の研究室紹介で、少しでも興味を持っていただけたら幸いです。当研究室では、研究や勉学、イベントなどを通じて充実した研究室生活を送ることができますので、皆様のお越しを心よりお待ちしております。