

助成番号 9938

食塩フラックスからの機能性酸化物単結晶の育成

助成研究者：大石 修治(信州大学 工学部)

食塩(塩化ナトリウム:NaCl)をフラックス(融剤)とした高温溶液を徐冷して、機能性酸化物である層状ペロブスカイト型化合物の四ニオブ酸二カルシウム二ナトリウム($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$)単結晶を育成することが本研究の目的である。

単結晶育成実験の溶質として、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 および Nb_2O_5 の化学量論混合物を用いた。フラックスは、NaClである。溶質濃度は、0.1 ~ 1.5 mol%とした。溶質とフラックスを乾式混合した調合物($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ -NaClとして 25.0 g)を容量 30 cm^3 の白金るつぼに充填した。そのるつぼを電気炉に入れ、1100 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱し、10時間保持した。引き続き、5 $^{\circ}\text{C}/\text{h}$ の速度で450 $^{\circ}\text{C}$ まで徐冷した。るつぼ内で固化したNaClフラックスを温水で溶解除去して、成長した結晶を取りだした。生成した結晶を評価した(結晶構造解析など)。

無色透明で四角板状の $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶をNaClフラックスから育成することができた。最大結晶の大きさは、幅1.2 mm、厚さ0.03 mmに達した。結晶の例をFig.1に示す。

溶質濃度が0.1 mol%のとき、

平均0.21 mmの小さな結晶が

生成した。結晶の大きさは、

溶質濃度の増加とともに徐々に

大きくなり、0.4 mol%のとき

に平均0.58 mmになった。

溶質濃度がさらに増加すると、

結晶は再び小型化した。結晶

育成の最適溶質濃度は、0.4

mol%であった。環境にやさし

いNaClが層状ペロブスカイ

ト型 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶の育成に有効なフラックスであることを見いだした。

育成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶は、水分を含んでいなかった。最も発達した結晶面の指数は{001}であった。その結晶面上には、四角形の成長模様があった。プリセッション写真法で、結晶の結晶性が高いことを確認した。4軸回折計を用いた結晶構造解析によると、この結晶は斜方晶系に属していた。結晶は、頂点共有の NbO_6 八面体が連なった4層ペロブスカイトの骨格 $[(\text{Ca}_2\text{Na})\text{Nb}_4\text{O}_{13}]^-$ をもっていた。それらの隣接するペロブスカイト層は、 Na^+ によって連結している。その格子定数は、 $a=5.489(1)$ Å、 $b=5.519(1)$ Å、 $c=36.360(7)$ Åであった。

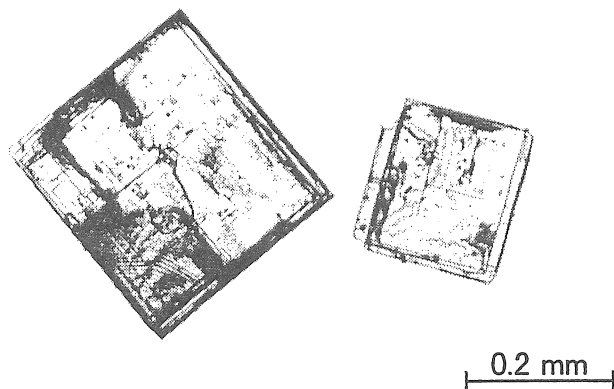


Fig.1 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystals grown from NaCl flux.

助成番号 9938

食塩フラックスからの機能性酸化物単結晶の育成

助成研究者：大石 修治 (信州大学 工学部)

1 研究目的

食塩(塩化ナトリウム: NaCl)をフラックス(融剤)とした高温溶液を徐冷して、高品質の機能性酸化物単結晶を育成することが本研究の目的である。その機能性酸化物として、層状ペロブスカイト型の結晶構造をもつ四ニオブ酸ニカルシウムニナトリウム($\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$)を選択した。NaCl フラックスから $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶を育成し、生成した結晶を評価した。目的の結晶に対し、NaCl は陽イオン共通のフラックスである。結晶とフラックスの陰イオンどうしの大きさは、たがいに著しく異なるので、不純物の混入がほとんどない高品質の単結晶を育成できることが期待できる。本研究により、環境にきわめてやさしい条件下で機能性酸化物単結晶を育成するフラックスとして、NaCl の新たな利用方法が展開できるであろう。

融液や溶液から、多くの単結晶が育成されている。溶液法では、物質の融点よりもはるかに低い温度で自形をもった結晶を育成できる。その溶液法の一つに、フラックス法がある。フラックス法は、高温で融解している適当なフラックス(主に、無機化合物や金属)に溶質を溶解させ、徐冷や蒸発による溶解度の減少を利用して、過飽和溶液から結晶を育成する方法である。フラックス法は、簡便な装置と操作で結晶を育成できるという特長も持っている。この方法の欠点は、フラックスの選択が難しいことである。

フラックス法による酸化物単結晶の育成には、酸化鉛(PbO)やフッ化鉛(PbF_2)などの環境負荷の大きい化合物がフラックスとして多用されてきた。それらの化合物は、人体に有毒であり、取り扱いが難しい。一般に、塩化物に対する酸化物の溶解度が小さいために、塩化物はよいフラックスではないとされてきた。ところが、代表的な塩化物である NaCl をフラックスとした高温溶液から、六角柱状の自形をもつ塩素アパタイト [$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$] 単結晶が成長することが見いだされた¹⁾。NaCl は、融点(801℃)が低く、水溶性である。人体にも無害であり、環境にやさしいフラックスとして有望である。それらのことを考慮すると、 $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 単結晶だけでなく、さらに多くの酸化物単結晶を NaCl フラックスから育成できると考えられる。

層状ペロブスカイト型化合物は、ペロブスカイト型構造と層状構造の両面を備え、イオン伝導性、イオン交換性や蛍光性などの特徴的な物性をもっている。近年、この系列の化合物が大いに注目され、「層状ペロブスカイトと機能性」が特集されている²⁾。本研究で

は、その層状ペロブスカイト型化合物の一例として、 $M^+[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]^-$ の化学式をもつ Dion-Jacobson シリーズの M が Na で、 $n=4$ に対応する $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ 単結晶を育成することにした。

今までに、 $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ 粉末結晶は、固体反応法やイオン交換法で合成されている^{3,4)}。自形をもった $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ 単結晶(最大 0.8 mm)は、硫酸ナトリウム(Na_2SO_4)フラックスから育成されているだけである⁵⁾。その Na_2SO_4 フラックスから育成した $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ 単結晶を構造解析したところ、斜方晶系(空間群： $Bb2_1m$)に属していた^{6,7)}。 Na_2SO_4 以外のフラックスからの $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ 単結晶の育成例は、全く見あたらない。

2 研究方法

溶質として、炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)、炭酸カルシウム($CaCO_3$)および酸化ニオブ(Nb_2O_5)の化学量論(モル比で 1:2:2)混合物を用いた。フラックスは、前述のように NaCl である。溶質濃度は、0.1 ~ 1.5 mol% (0.1 mol%刻み)とした。溶質とフラックスを乾式混合した調合物(25.1 ~ 25.7 g : $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ -NaCl の 2 成分系として 25.0 g)を容量 30 cm³の白金るつぼに充填したのちに、ふたをした。そのるつぼを炭化ケイ素(SiC)発熱体の電気炉に入れ、1100 °Cまで約 45 °C/h の速度で加熱し、10 時間保持した。引き続き、5 °C/h の速度で 450 °Cまで徐冷した。その後、電気炉のスイッチを切り、電気炉内で放冷した。るつぼ内で固化した NaCl フラックスを温水で溶解除去して、成長した単結晶を取り出した。

生成した単結晶を肉眼、実体顕微鏡や走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。結晶の幅(W : $\langle 001 \rangle$ に垂直な方向)と厚さ(T : $\langle 001 \rangle$ に平行な方向)を測定した。育成実験ごとに大きい方から 20 個の結晶を選びだし、幅と厚さの平均値(W_{av} と T_{av})を求めた。粉末 X 線回折法(XRD)で同定した。プリセッション写真法で、結晶性と対称性を調べた。四軸回折計(MoK α)を用いて、結晶の構造解析を行い、格子定数を求めた。結晶形態を詳しく観察し、出現面の指数を求めた。結晶表面を観察した。出現面と結晶構造の関係を考察した。結晶を加熱したときの質量減少を熱重量分析(TG)法で調べた。

3 研究結果と考察

3.1 $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ 単結晶のフラックス育成

調合物中の溶質濃度を 0.1 ~ 1.5 mol%としたすべての育成実験で、無色透明の $Na_2Ca_2Nb_4O_{13}$ 単結晶を育成できた。生成した結晶の例を Fig.1 に示す。最大結晶の大きさは、1.2 mm W × 1.2 mm W × 0.03 mm T に達した。結晶の形態は四角板状であり、結晶面がよく発達していた。なお、結晶育成実験におけるフラックスの蒸発率は、20 ~ 40 mass% の範囲内であった。高温溶液の徐冷だけでなく、フラックスの蒸発も結晶化の駆動力になっていると考えられる。

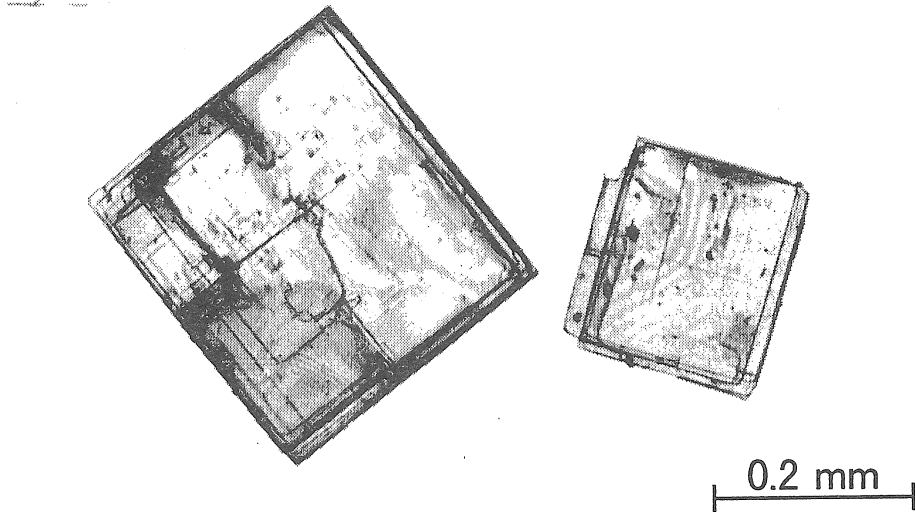


Fig.1 Optical micrograph showing $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystals grown from NaCl flux.

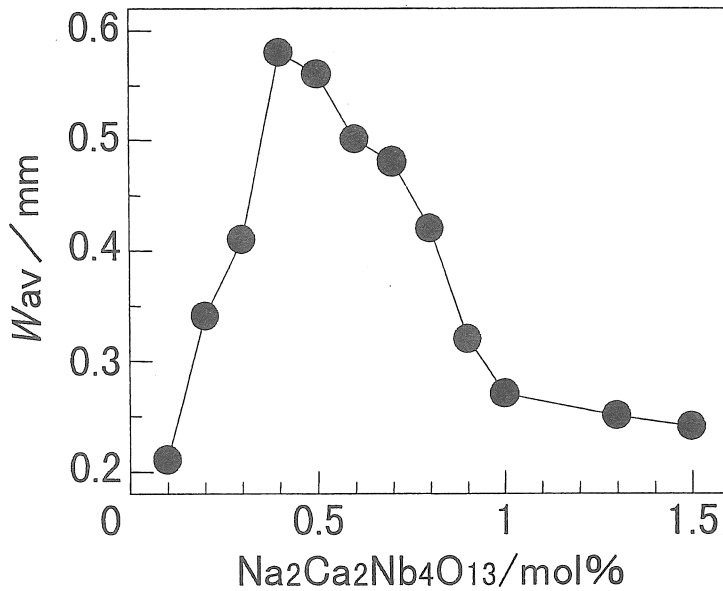


Fig.2 Variation in average width, W_{av} , of plate crystals of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ with solute content.

生成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 結晶の幅 (W_{av}) と溶質濃度との関係を Fig.2 に示す。溶質濃度が 0.1 mol% のときには、 W_{av} 値が 0.21 mm の小さな結晶が生成した。その W_{av} 値は、溶質濃

度の増加とともに徐々に大きくなり、0.4 mol%で最も大きい0.58 mmになった。溶質濃度がさらに増加すると、 W_{av} 値は徐々に減少した。これは、溶解度を超える溶質を含む高温溶液から結晶成長に優先して多数の核が発生したために、小さな結晶だけが生成したと考えられる。一方、結晶の厚さ(T_{av})は、ほぼ0.01 mmであり、溶質濃度に依存しなかった。〈001〉方向への結晶成長速度は、きわめて遅いことがわかった。自形の発達した結晶は、溶質濃度が比較的希薄(0.1 ~ 0.8 mol%)な高温溶液から多く生成した。結晶の大きさや自形の発達さを考慮すると、結晶育成の最適溶質濃度は0.4 mol%であった。

単結晶育成実験の終了後の固化したフラックスと結晶との分離は、NaCl が水溶性であるために、るつぼごと温水に浸すだけできわめて容易に行うことができた。NaCl フラックスは、育成実験中に白金のつぼを侵すこともなかった。薬品としての取り扱いもきわめて容易である。以上のように、NaCl フラックスは $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶の育成に適したフラックスであることがわかった。

なお、一連の $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶育成実験において生成した0.01 mm以下の小さな結晶中には、副産物としての $\text{NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 単結晶が混在していることがわかった。この $\text{NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 結晶も無色透明であり、形態は四角板状であった。結晶の大きさから、目的結晶が初晶として成長した後に続いて $\text{NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 結晶が成長したと考えられる。したがって、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 結晶育成実験に用いた調合物は、厳密には、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ -NaCl 擬2成分系ではない。結晶の形態や色相から、目的結晶と副産物結晶を区別することはできなかった。

3.2 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶の評価

生成した単結晶は、3.1で述べたように、無色透明であった。結晶表面は平坦であり、自形が発達していた。結晶の粉末 XRD 図形[Fig.3 の a)]が文献値のデータ^{6,7)}と一致したので、結晶を $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ と同定した。

育成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶の基本的な形態は、Fig.1 から明らかのように、四角板状であった。結晶の側面も、Fig.4 に示すように、平坦であった。結晶の最も大きく発達した結晶面を配向させた XRD 図形[Fig.3 の b)]には、(006)、(008)、(0010)、(0014)および(0018)の回折線が優先的に現れた。それ以外の回折線は、全く現れなかった。したがって、大きく発達した結晶面の指数は{001}であることがわかった。その結晶表面には、Fig.5 に示すような四角形の成長模様が規則正しく整列している様子が観察された。これは薄い成長層であり、層が二次元的に広がることによって{001}面が発達したのであろう。結晶の側面には、縞模様が観察できた。溝のようにへこんでいる個所も多数あった。これらの成長状況は、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 結晶の構造と矛盾がない。

生成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶を粉末にして乾燥した試料を加熱したときの TG 曲線を Fig.6 に示す。結晶の質量は、温度の上昇とともに減少した。500 °Cまで達したときの結

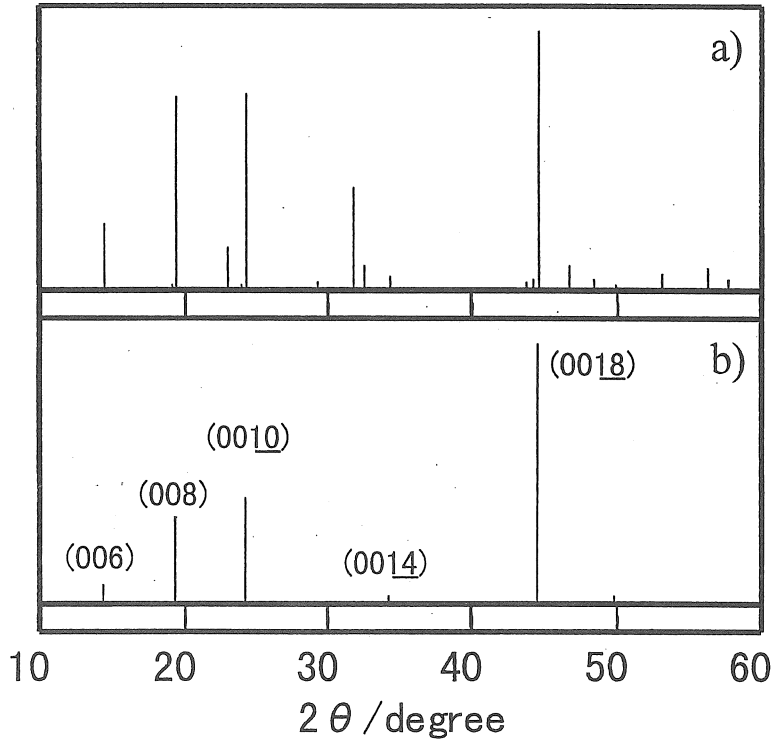


Fig.3 XRD patterns (CuK α) of Na₂Ca₂Nb₄O₁₃ crystals.
a): Pulverized crystallites and b): Orientated crystals.

晶の質量減少は、わずかに 0.4 mass %ほどであった。その質量減少分を水のモル数に換算すると、0.13 mol になる。フラックス育成した Na₂Ca₂Nb₄O₁₃ 結晶は、水をほとんど含んでいないことがわかった。ところで、イオン交換法で合成した Na₂Ca₂Nb₄O₁₃ 粉末結晶は、1.7 mol の水を含んでい

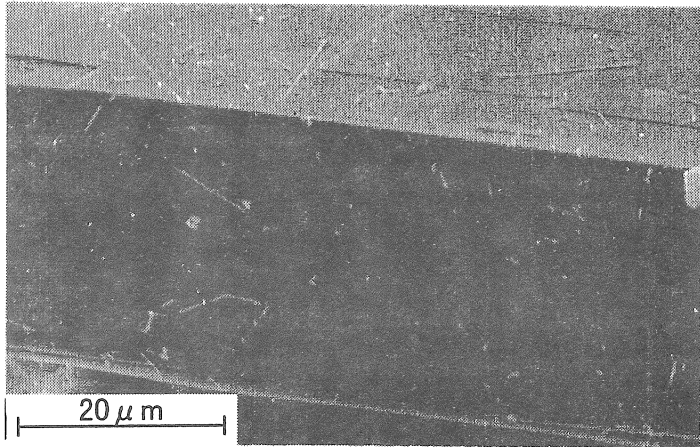


Fig.4 SEM photograph showing flat faces of Na₂Ca₂Nb₄O₁₃ crystal.

る(すなわち、Na₂Ca₂Nb₄O₁₃·1.7H₂O)ことが報告されている⁴⁾。

生成した Na₂Ca₂Nb₄O₁₃ 単結晶のプリセッション写真を Fig.7 に示す。写真には明確なス

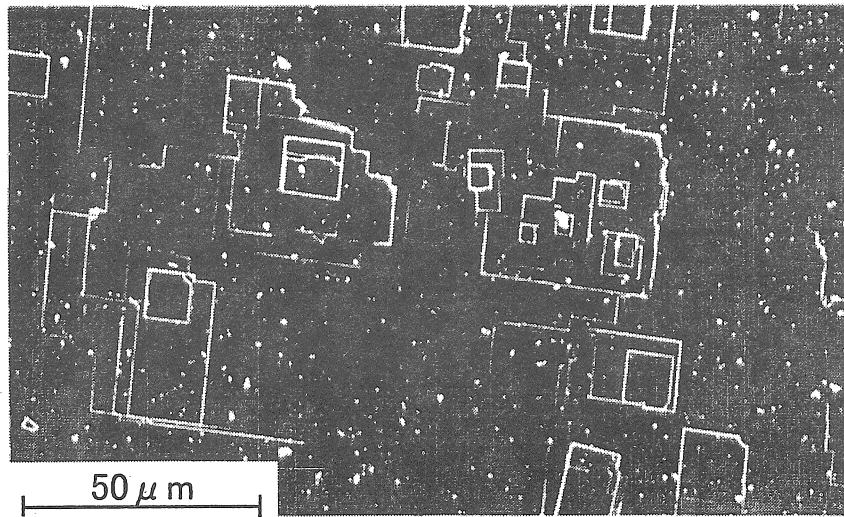


Fig.5 SEM photograph showing growth quadrilateral patterns on the (001) face of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystal.

ポットが現れ、NaCl フラックスから育成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 結晶の結晶性が高いことがわかった。この写真を、 Na_2SO_4 フラックスから育成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 結晶⁵⁾のそれと比較したところ、同じパターンであった。したがって、NaCl フラックスから育成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 結晶も、 Na_2SO_4 フラックス育成の結晶と同様に、4層のペロブスカイト型構造をもつことがわかった。

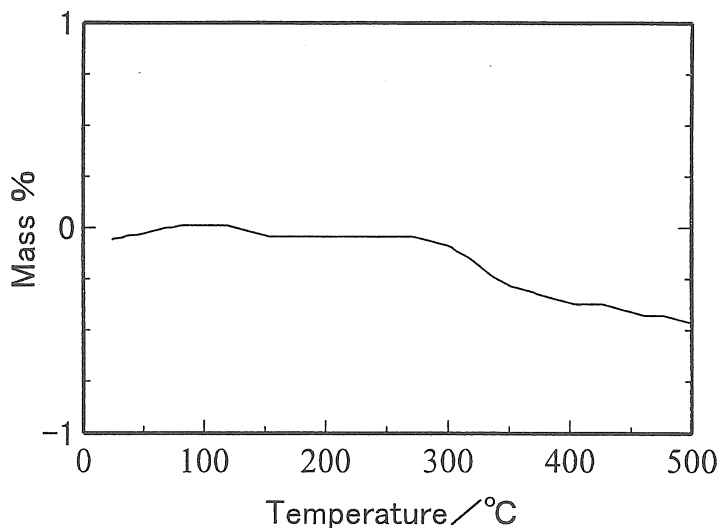
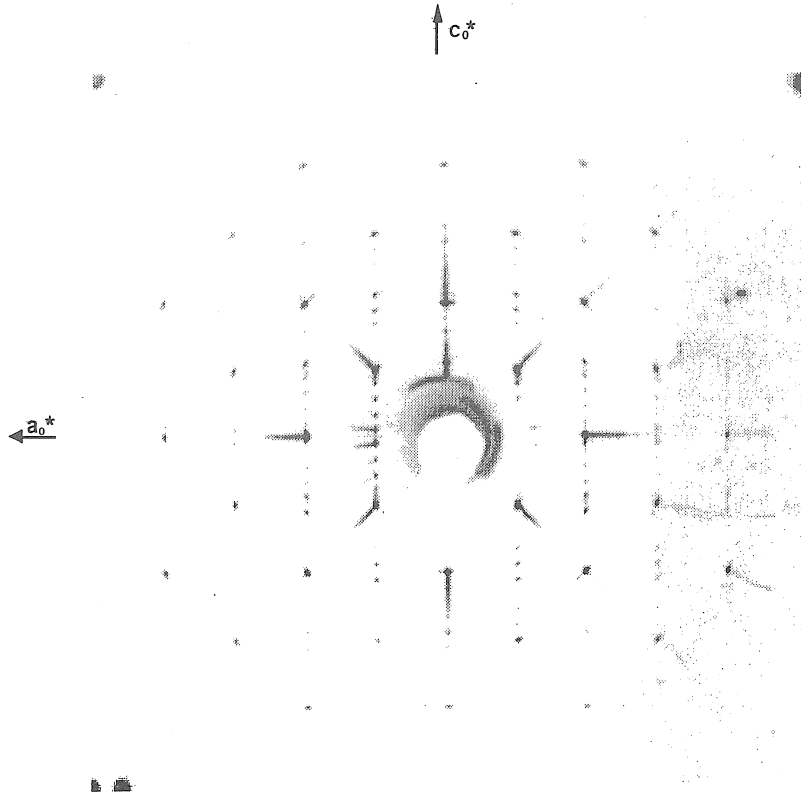


Fig.6 TG curve of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystals.

四軸回折計によって精密に結晶構造解析を行ったところ、NaCl フラックス育成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶は斜方晶系に属していることがわかった。この結晶は、頂点を共有した4つの NbO_6 八面体が連なった4層ペロブスカイトの骨格 $[(\text{Ca}_2\text{Na})\text{Nb}_4\text{O}_{13}]^-$ をもっている。それらの隣接するペロブスカイト層は、 Na^+ によって連結している。その格子定数は $a=5.489(1) \text{ \AA}$, $b=5.519(1) \text{ \AA}$, $c=36.360(7) \text{ \AA}$ であった。 a と b 軸長がほぼ同じ長さで、 c

Fig.7 Precession photograph of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystal.

軸が圧倒的に長いこの格子定数から、 $\langle 001 \rangle$ 方向の成長速度が遅いであろうことが考えられる。これは、前述のように最も大きな結晶面の指数が $\{001\}$ であることと矛盾がない。結晶構造解析においても、TG法の結果から予想されたように、水は検出されなかった。ところで、以前に Na_2SO_4 フラックスから育成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶は斜方晶系(空間群： $Bb2_1m$)に属し、格子定数は $a=5.5474(3)\text{ \AA}$ 、 $b=5.510(3)\text{ \AA}$ 、 $c=36.150(10)\text{ \AA}$ であった⁷⁾。 a と b 軸長は、実験誤差範囲内でたがいによく一致している。しかし、 c 軸長は、 NaCl フラックスからの結晶の方が 0.2 \AA ほど長い。この詳細な原因は不明であり、現在検討中である。なお、イオン交換法で作成した $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 粉末結晶は $350\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ の温度範囲内でだけ安定であり、その格子定数は $a=3.8716(2)\text{ \AA}$ 、 $c=36.937(2)\text{ \AA}$ [正方晶系]であることが報告されている⁴⁾。

副産物として生成した無色透明で四角柱状の $\text{NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 単結晶のプリセッション写真をFig.8に示す。写真には明確なスポットが現れ、結晶性が高いことがわかった。四軸回折計による結晶構造解析によると、副産物の $\text{NaCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 結晶は単斜晶系に属してい

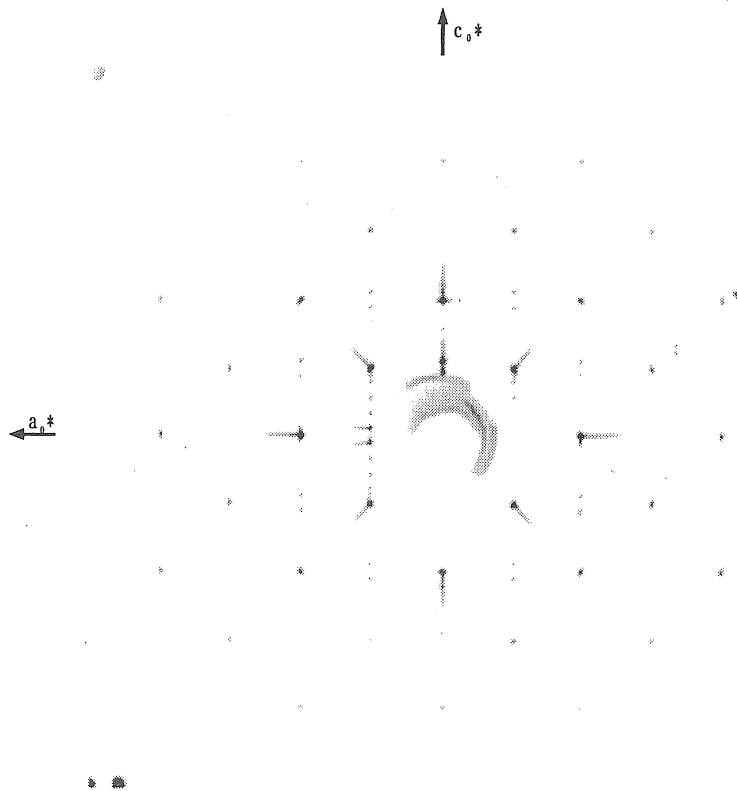


Fig.8 Precession photograph of NaCa₂Nb₃O₁₀ crystal.

ることがわかった。その格子定数は、 $a=5.509(2) \text{ \AA}$ 、 $b=5.475(1) \text{ \AA}$ 、 $c=28.456(10) \text{ \AA}$ 、 $\beta=90.48(3)^\circ$ であり、 a と b 軸長がほぼ同じ長さで、 c 軸が圧倒的に長い。 β は、ほぼ 90° である。なお、目的結晶と副産物結晶の区別は、プリセッション写真法あるいは4軸回折計法を用いることではじめて可能であった。

NaCl フラックスから、高品質の層状ペロブスカイト型 Na₂Ca₂Nb₄O₁₃ 単結晶を育成した。NaCl は、長所の多い適切なフラックスであった。結晶構造を解析し、機能発現の手がかりとした。

4 今後の課題

NaCl フラックスは、Ca₅Cl(PO₄)₃ 単結晶¹⁾だけでなく、層状ペロブスカイト型 Na₂Ca₂Nb₄O₁₃ 単結晶の育成にも有効であることがわかった。今後、さらに多種類の機能性酸化物単結晶の育成に NaCl フラックスを用いることができると考えられる。多くの育成実験

を繰り返し、NaCl フラックスの適用範囲をいっそう広げることが課題である。現在、NaCl フラックスからストロンチウム塩素アパタイト $[\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$ 単結晶が成長することを予備実験で確認している。

NaCl フラックスから育成した層状ペロブスカイト型 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ 単結晶の構造を明らかにした。今後は、その特徴的な構造に由来する特徴的な物性を測定することも課題である。機能性酸化物単結晶の合成→構造→物性の関連性を明らかにしたい。

NaCl フラックスは、環境にきわめてやさしい。NaCl フラックスが多くの機能性酸化物単結晶の育成に有効であることがわかれば、地球環境を守るためにも、今までの環境負荷の大きいフラックスの使用は減少するであろう。フラックスとしての NaCl の新たな利用方法が展開できるであろう。

本研究には、財団法人 ソルト・サイエンス研究財団から助成をいただきました。本研究の結果は、*Chemistry Letters* 誌に発表しました⁸⁾。単結晶の評価について、東京工業大学応用セラミックス研究所の石沢伸夫先生にご指導をいただきました。記して謝意を表します。

5 文献

- 1) S. Oishi, I. Sugiura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2483 (1997).
- 2) 特集2 「層状ペロブスカイトと機能性」, セラミックス, **31**, 409-433 (1996).
- 3) M. Dion, M. Ganne, M. Tournoux, *Rev. Chim. Mineral.*, **23**, 61 (1986).
- 4) M. Sato, Y. Kono, T. Jin, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **101**, 980 (1993).
- 5) S. Oishi, Y. Nagai, K. Chiba, N. Ishizawa, *Chem. Lett.*, 439 (1998).
- 6) K. Chiba, N. Ishizawa, Y. Nagai, S. Oishi, *Solid State Ionics*, **108**, 179 (1998).
- 7) K. Chiba, N. Ishizawa, S. Oishi, *Acta Crystallogr.*, **C55**, 1041 (1999).
- 8) S. Oishi, M. Kanoh, N. Ishizawa, *Chem. Lett.*, 1011 (1999).

Growth of Functional Oxide Single Crystals from a Sodium Chloride Flux

Shuji Oishi

Department of Environmental Science and Technology,
Faculty of Engineering, Shinshu University

Summary

Sodium chloride was successfully used as a new flux to grow the layered perovskite-type $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ single crystals by a slow cooling method. Layered perovskite-type compounds are attractive because of their properties such as luminescence and ionic conduction through the interlayer. Sodium chloride has a low melting point with sufficient solubility in water. In addition, NaCl is nontoxic to humans.

The crystal growth of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ was conducted by heating a mixture of solute and flux at 1100 °C for 10 h, and then cooling to 450 °C at a rate of 5 °C/h. The rectangular thin plate-shaped crystals with widths of up to 1.2 mm and thicknesses of 0.03 mm were grown. The obtained crystals were colorless and transparent. Typical $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystals are shown in Fig.1. Taking the sizes and forms of grown crystals into account, the most suitable solute content for the growth of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystals was 0.4 mol%. The resulting crystals could be readily separated from the NaCl flux in warm water. Sodium chloride was found to be a suitable flux to grow $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystals.

The indices of well-developed basal faces of $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystals were {001}. The two-dimensional growth is consistent with the layered structure. No water was detected in the crystals obtained. The crystal structure was essentially of the layered perovskite type with the layer thickness corresponding to the four corner-shared octahedra. The lattice parameters were determined as $a=5.489(1)$ Å, $b=5.519(1)$ Å, and $c=36.360(7)$ Å, suggesting an orthorhombic symmetry.

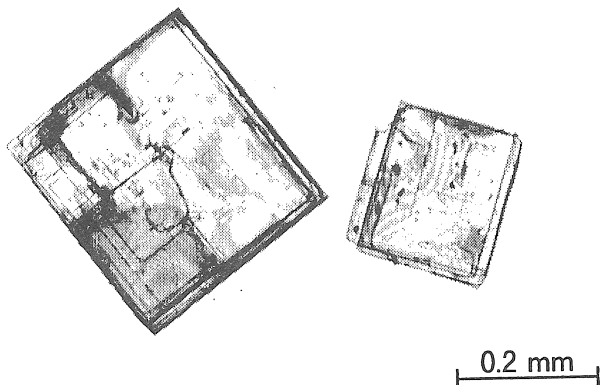


Fig.1 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ crystals grown from NaCl flux.