

4

助成番号 0004

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(NaCl：塩化ナトリウム)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ストロンチウム塩素アパタイト[$\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ：塩化トリス(リン酸)五ストロンチウム]単結晶(六方晶系)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、 SrCO_3 、 SrCl_2 および $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 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、0.05 ~ 0.9 mol%とした。溶質とフラックスを乾式混合した調合物[$\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ -NaClとして25.0 g]を容量30 cm³の白金るつぼに充填した。そのるつぼを電気炉に入れ、1100℃まで加熱し、10時間保持した。引き続き、5℃/hの速度で450℃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。

柱状や針状の $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 単結晶をNaClフラックスから育成することができた。結晶は無色透明であり、最大結晶の大きさは8.6 mm × 2.1 mmに達した。柱状結晶の例をFig.1に示す。溶質濃度が0.1 mol%のとき、平均2.5 mmの結晶が生成した。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、0.2 mol%のときに平均3.8 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、0.2 mol%であった。環境にやさしいNaClが $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 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。

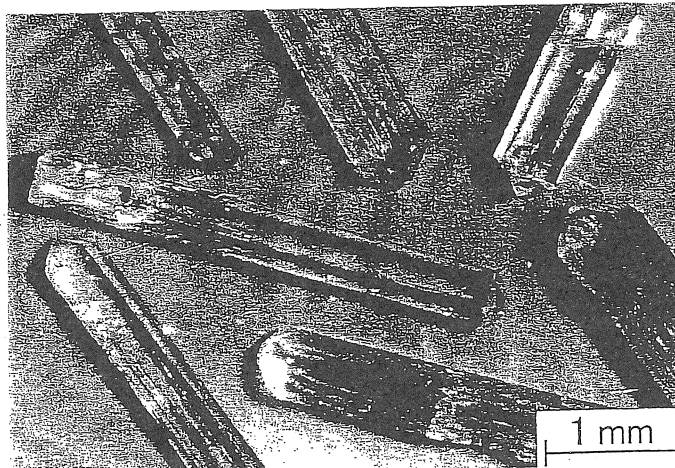


Fig.1 Prismatic $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ crystals grown from NaCl flux.

育成した $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 単結晶は自形が発達し、結晶表面は平坦であった。柱状結晶と針状結晶の形態は、基本的には同じであり、いずれも両端にピラミッド面をもった六角柱であった。柱面の指数は $\{10\bar{1}0\}$ であり、ピラミッド面の指数は $\{10\bar{1}1\}$ であった。伸長方向は、 $\langle 0001 \rangle$ である。伸びの小さな結晶が柱状であり、著しく伸びた結晶が針状である。結晶は、ストロンチウム、塩素、リンがそれぞれ均一に分布し、高純度であった。格子定数は、 $a=9.954(2)$ Å, $c=7.167(3)$ Åであった。密度は、 4.09 ± 0.02 g/cm³であった。

4

助成番号 0004

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 (NaCl : 塩化ナトリウム) 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、平成12年度はストロンチウム塩素アパタイト [Sr₅Cl(PO₄)₃ : 塩化トリス (リン酸) 五ストロンチウム] を選択した。NaCl フラックスから Sr₅Cl(PO₄)₃ 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 は陰イオン共通のフラックスである。不純物の混入が少ない高品質の単結晶を育成できることが期待できる。本研究の遂行により、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。その中の溶液法では、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。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をもっている。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 (PbF₂) などの環境負荷の大きい化合物がフラックスとして従来から多用されてきた。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 [Ca₅Cl(PO₄)₃] 単結晶が成長することが見いだされた¹⁾。NaCl は、融点 (801 °C) 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。また、層状ペロブスカイト型化合物の一つである四ニオブ酸ニカルシウムニナトリウム (Na₂Ca₂Nb₄O₁₃) 単結晶も育成できた²⁾。これらのことを考慮すると、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。

Sr₅Cl(PO₄)₃ 結晶は、六方晶系 (空間群 *P6₃m*) に属し^{3,4)}、その光学的性質が注目されている⁵⁻⁹⁾。この結晶の粉末は、固体反応法で合成されている^{10,11)}。塩酸 (HCl) 中のビス (オルトリン酸) 三ストロンチウム [Sr₃(PO₄)₂] は、とニリン酸ニストロンチウム (Sr₂P₂O₇) に変化

する¹²⁾。ストロンチウム水酸アパタイト $[Sr_5(OH)(PO_4)_3]$ は、テトラクロロメタン(CCl_4)の存在下で部分的に $Sr_5Cl(PO_4)_3$ に変換される¹³⁾。また、 $Sr_5Cl(PO_4)_3$ 単結晶は塩化ストロンチウム($SrCl_2$)フラックスから育成されている^{3,5-7,9,14,15)}。それらのフラックス育成の例によると、結晶は針状である。

今までに、NaCl から $Sr_5Cl(PO_4)_3$ 単結晶を育成した例は全く見あたらない。当然、NaCl に対する $Sr_5Cl(PO_4)_3$ の溶解度などの基礎的知見も明らかにされていない。

2 研究方法

2.1 溶解度の測定

白金るつばにNaCl(約5 g)を充填し、900℃で1時間保持した。それを急冷して、NaClの固化物を作成した。その上にあらかじめフラックス法で作成した $Sr_5Cl(PO_4)_3$ 結晶(約1 g : 1~4 mm)をのせた。所定の温度(700~1100℃)で3時間保持した後に、室温の水に浸して急冷した。温水中でNaClを溶解除去し、溶け残った結晶を取りだした。実験前後の結晶を精秤し、溶解度を算出した。

また、 $Sr_5Cl(PO_4)_3$ 結晶粉末とNaCl粉末の混合物を用いた示差熱分析(DTA)法により、 $Sr_5Cl(PO_4)_3$ -NaCl系の共晶温度を測定した。その際の加熱や冷却の速度は、10℃/minとした。

2.2 フラックス育成と評価

溶質として、炭酸ストロンチウム($SrCO_3$)、塩化ストロンチウム($SrCl_2$)およびリン酸水素二アンモニウム $[(NH_4)_2HPO_4]$ の化学量論組成(モル比で9:1:6)混合物を用いた。フラックスは、前述のようにNaClである。Table 1に示すように、溶質濃度は、0.05~0.9 mol% (0.05 または 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(25.1~26.1 g : $Sr_5Cl(PO_4)_3$ -NaClの2成分系として25.0 g)を容量30 cm³の白金るつばに充填したのちに、ふたをした。そのるつばを炭化ケイ素(SiC)発熱体の電気炉に入れ、1100℃まで約45℃/hの速度で加熱し、10時間保持した。引き続き、5℃/hの速度で450℃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。るつば内で固化したNaClフラックスを温水で溶解除去して、晶出状況を観察しながら、成長した単結晶を取りだした。

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。結晶の長さ(L : <0001>に平行な方向)と幅(W : <0001>に垂直な方向)を測定した。育成実験ごとに大きい方から30個の結晶を選びだし、長さとの平均値(L_{av} と W_{av})を求めた。結晶を粉末X線回折(XRD)法で同定した。結晶形態を詳しく観察し、結晶面を配向させてのXRDデータと面角の測定結果に基づいて、出現面の指数を求めた。結晶表面を観察した。ケイ素(Si)粉末を内部標準とした粉末XRDデータから、格子定数を求めた。ピクノメーター法によって、結晶の密度を測定した。エネルギー分散型X線(EDX)分析装置を用いて、結晶を構成する元素を確認し、それらの分布状況を調べた。

Table 1 Starting compositions for the growth of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ crystals from NaCl flux.

| Run | Solute (mol%) | SrCO_3 (g) | SrCl_2 (g) | $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (g) | NaCl (g) |
|-----|---------------|---------------------|---------------------|-----------------------------------|----------|
| 1 | 0.05 | 0.141 | 0.034 | 0.084 | 24.839 |
| 2 | 0.1 | 0.281 | 0.067 | 0.167 | 24.679 |
| 3 | 0.15 | 0.419 | 0.100 | 0.250 | 24.522 |
| 4 | 0.2 | 0.555 | 0.132 | 0.331 | 24.366 |
| 5 | 0.25 | 0.690 | 0.165 | 0.411 | 24.212 |
| 6 | 0.3 | 0.823 | 0.196 | 0.491 | 24.060 |
| 7 | 0.4 | 1.085 | 0.259 | 0.647 | 23.761 |
| 8 | 0.5 | 1.341 | 0.320 | 0.800 | 23.469 |
| 9 | 0.6 | 1.591 | 0.380 | 0.949 | 23.184 |
| 10 | 0.7 | 1.835 | 0.438 | 1.095 | 22.904 |
| 11 | 0.8 | 2.075 | 0.495 | 1.237 | 22.631 |
| 12 | 0.9 | 2.309 | 0.551 | 1.377 | 22.364 |

3 研究結果と考察

3.1 NaCl に対する $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ の溶解度

NaCl に対する $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ の溶解度曲線を Fig.1 に示す。700 °C では、 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ は全く溶解しなかった。800 °C では、0.05 mol% の $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ が溶解した。その溶解度は、温度の上昇とともに増加し、1100 °C で 0.25 mol% に達した (100 g の NaCl に対して 3.3 g の $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$)。DTA 法によると、 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ -NaCl 系の共晶温度は 795 ± 5 °C であった。溶解度曲線と共晶温度から、共晶組成を $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ (0.05 mol%) -NaCl (99.95 mol%) と推定し

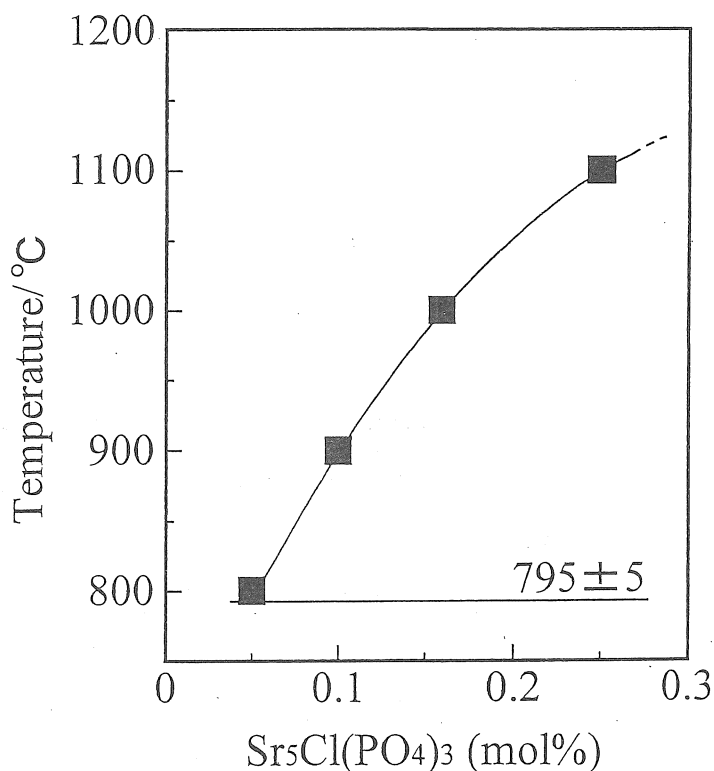


Fig.1 Solubility of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ in NaCl as a function of temperature.

た。

NaCl に対する $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ の溶解度は、Fig.1 に示したようにきわめて低い。しかし、溶解度曲線は適度の温度係数をもっている。したがって、 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ -NaCl 系の高温溶液を徐冷すれば目的の結晶を育成できると考えられる。その時の最高保持温度は、Fig.1 の知見を参考に、溶質の溶解量を考慮して 1100 °C とした。その温度における溶質の飽和濃度は、0.25 mol% である。育成実験の調合物の化学組成は、結晶成長におよぼす溶質濃度の影響を調べるために、0.05 ~ 0.9 mol% とした。

溶質濃度が 0.25 mol% 未満の場合、1100 °C の保持温度における溶液は未飽和である。高温溶液を徐冷すると過飽和になり、結晶核が発生した後に結晶成長が続くであろう。一方、溶質濃度が 0.25 mol% を越える場合、1100 °C の保持温度における溶液は溶解度よりも過剰の溶質をすでに含んである。その過剰に存在する粒子が結晶核となり、徐冷の際にそれが結晶成長するであろう。

3.2 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 単結晶のフラックス育成

調合物の溶質濃度を 0.05 ~ 0.9 mol% としたすべての育成実験で無色透明の $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 単結晶を育成できた。長柱状や短柱状の $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶は溶質濃度が 0.1 ~ 0.9 mol% で、針状の単結晶は 0.05 ~ 0.9 mol% の場合に成長した。すなわち、溶質濃度が 0.1 ~ 0.9 mol% では、柱状結晶と針状結晶がともに得られた。溶質濃度が 0.05 mol% では、針状結晶だけが成長した。生成した長柱状結晶の例を Fig.2 に、短柱状結晶の例を Fig.3 に、針状結晶の例を Fig.4 示す。最大の柱状結晶の大きさは、8.6 mmL × 2.1 mmW に達した。最大の針状結晶の大きさは、2.6 mmL × 60 μmW であった。それらの結晶の面は、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、35 mass% 以下であった。高温溶液の徐冷だけでなく、フラックスの蒸発も少なからず結晶化の駆動力になっていると考

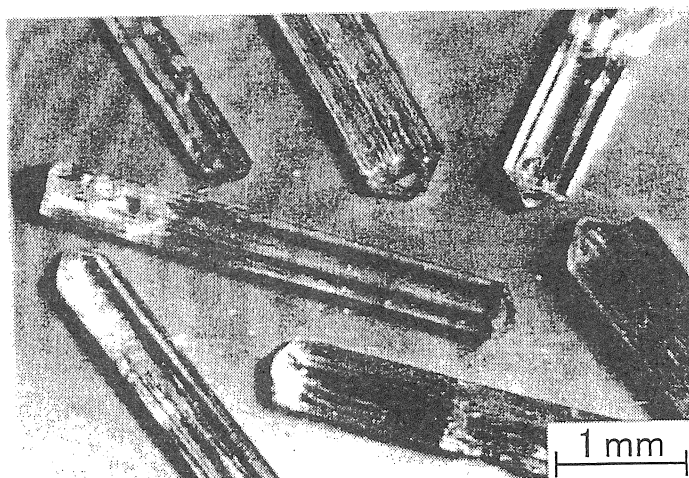
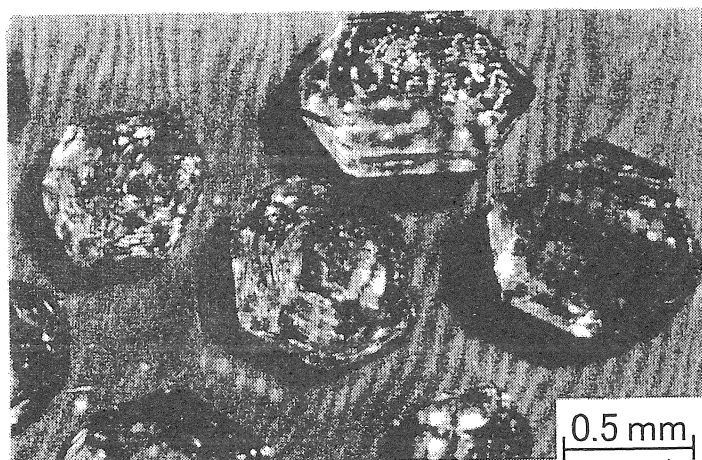
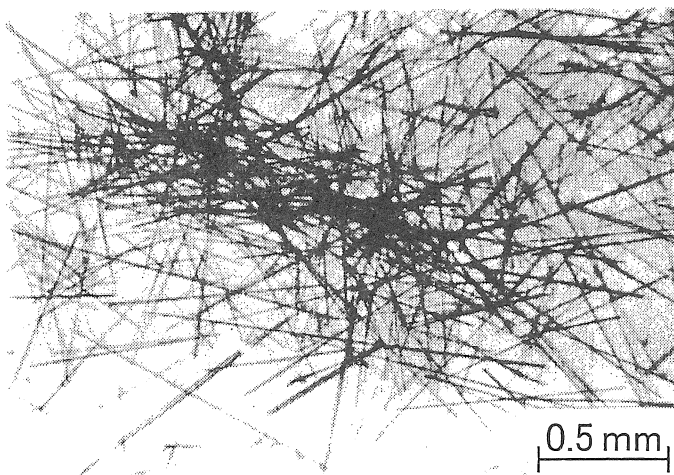


Fig.2 Long-prismatic crystals $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$.

Fig.3 Short-prismatic crystals of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$.Fig.4 Needle crystals $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$.

えられる。

生成した柱状 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の大きさ[長さ (L_{av})と幅 (W_{av})]と溶質濃度との関係を Fig.5 に示す。 L_{av} 値は、溶質濃度が 0.1 mol% のときに 2.5 mm であった。溶質濃度が増加して 0.2 mol% になると、 L_{av} 値は 3.8 mm と最大になった。以後は、溶質濃度の増加とともに、 L_{av} 値は減少した。これは、高温溶液からの結晶成長に優先して、溶解度を超える溶質が多数の結晶核となり、多数の小さな結晶だけが生成したためと考えられる。一方、 W_{av} 値は溶質濃度が 0.1 mol% のときに 0.75 mm であり、溶質濃度の増加とともに少しずつ増加した。0.4 mol% よりも大きな溶質濃度では、ほぼ一定 (1.3 ~ 1.5 mm) になった。結晶のアスペクト比 (L_{av}/W_{av}) は溶質濃度が 0.1 ~ 0.25 mol% のときに 3.0 ~ 3.4 の範囲内であり、結晶は長柱状であった。溶質濃度 0.3 mol% でのアスペクト比は 1.7 であり、0.4 ~ 0.9 mol% ではアスペクト比が 1.1 ~ 1.2 の短柱状結晶が生成した。自形の発達した結晶は、溶質濃

度が比較的希薄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、柱状結晶育成の最適溶質濃度は 0.2 mol%であった。

生成した針状 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の大きさ [長さ (L_{av}) と幅 (W_{av})] と溶質濃度との関係を Fig.6 に示す。溶質濃度が 0.25 mol % の場合の L_{av} (1.6 mm) と W_{av} (26 μm) 値は、それぞれ最大であった。溶質濃度がそれよりも小さくなくても大きくなっても、針状結晶は小型化した。一般に、針状結晶の大きさの溶

質濃度依存性は、柱状結晶の場合ほど明確ではなかった。針状結晶のアスペクト比は、33 ~ 60 の範囲内であった。

結晶育成の最適溶質濃度 0.2 mol% の高温溶液 (溶質 0.643 g + フラックス 24.366 g) から、0.45 g の結晶が成長した。使用した溶質の約 71% を結晶として回収したことになる。3.1 で述べたように、 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ -NaCl 系の共晶組成は $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ が約 0.05 mol% である。結晶育成の出発組成と求めた共晶組成を用いて、結晶化過程における $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ の量的関係を計算すると、0.475 g の結晶が生成し、共晶混合物中の粉末は 0.158 g となるはずである。したがって、実際に得られた結晶は算定値の約 95% であった。残りの約 5% の結晶は、あまりにも微小であったために、結晶とフラックスを温水中で分離する作業の際に損失してしまったと考えられる。

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、育成実験中に白金る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 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の育成に適したフラッ

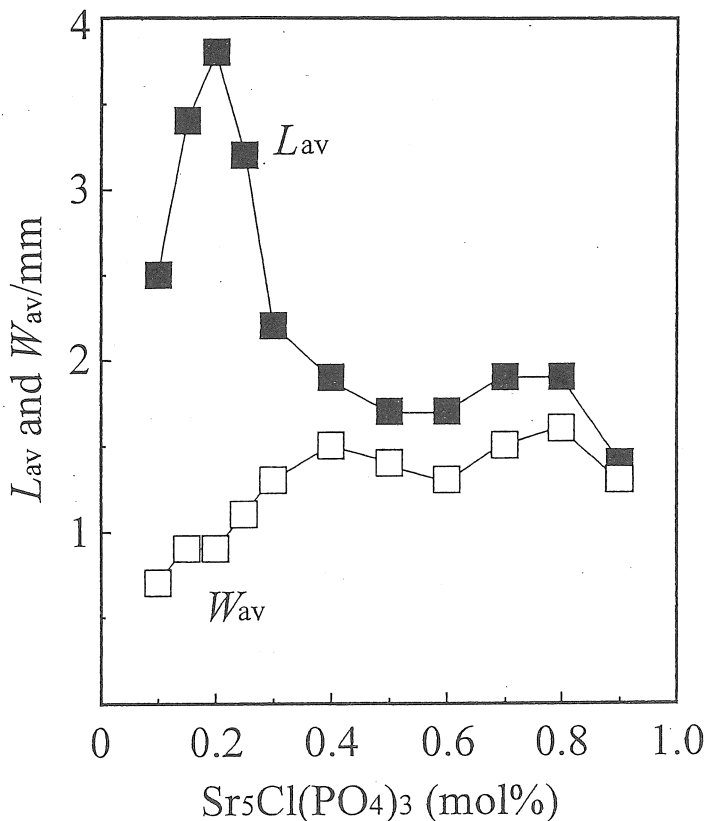


Fig.5 Variation in average length, L_{av} , and width, W_{av} , of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ prismatic crystals with solute content.

クスであることがわかった。

3.3 育成した $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 単結晶の評価

生成した単結晶は、3.2で述べたように、無色透明であった。結晶表面はフラットであり、自形が発達していた。結晶の粉末 XRD 図形が文献値のデータ⁴⁾と一致したので、結晶を $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ と同定した。

育成した柱状

$\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の基本的な形態は、Fig.2 と 3 から明らかなように、両端にピラミッド面をもった六角柱であった。柱面もピラミッド面も、フラットであった。最も大きく発達した結晶面を配向させた XRD 図形には、 $(h0i0)$ の回折線だけが優先的に現れた。面角の測定結果によると、隣接する柱面どうしは $60 \pm 1^\circ$ (算定値 60°)、柱面とピラミッド面は $50 \pm 1^\circ$ (算定値 50.2°)、ピラミッド面どうしは $37 \pm 10^\circ$ (算定値 37.3°) であった。測定値と算定値がよく一致したので、柱面の指数は $\{10\bar{1}0\}$ であり、ピラミッド面の指数は $\{10\bar{1}1\}$ であることがわかった。結晶の形態図を Fig.7 に示す。結晶の伸びの方向は、 $\langle 0001 \rangle$ である。一方、針状結晶の形態も、詳細に調べると、基本的には柱状結晶と全く同じであった。すなわち、 $\{10\bar{1}0\}$ 面が $\langle 0001 \rangle$ 方向に著しく伸びた結晶が針状であり、伸びの少ない結晶が柱状である。 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の形態は、以前に報告した $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ¹⁾ や $\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ¹⁶⁾ 結晶の形態と同様であった。

育成した $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の構成元素を EDX 法で調べたところ、ストロンチウム、塩素およびリンが均一に分布していることがわかった。酸素は、リンと化合して PO_4^{3-} を構成するために、リンと同様に均一に分布していると考えられる。ナトリウムは検出されなかったので、NaCl フラックスからの混入はないことがわかった。白金るつぼからの白金の

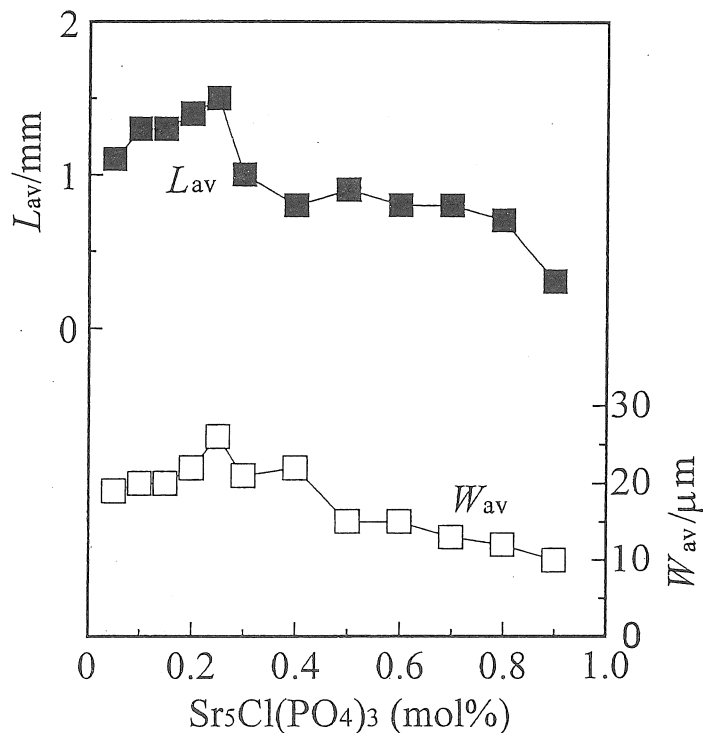


Fig.6 Variation in average length, L_{av} , and width, W_{av} , of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ needle crystals with solute content.

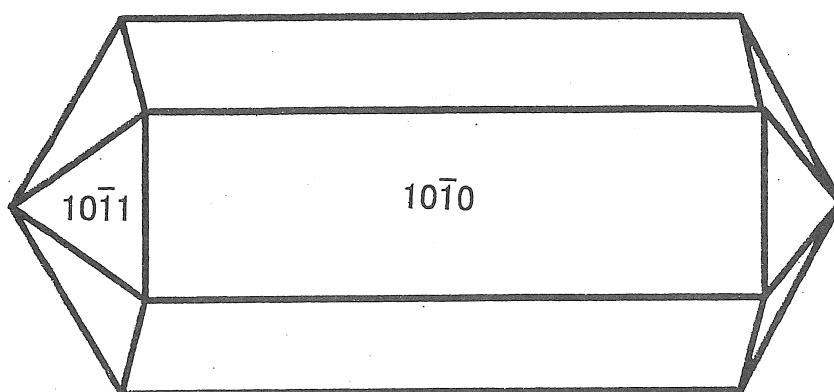


Fig.7 A schematic drawing of the habit of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ crystal.

混入もなかった。結晶は、きわめて高純度であった。

粉末 XRD 法によると、生成した $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶の格子定数は $a=9.954 \pm 0.002 \text{ \AA}$, $c=7.167 \pm 0.003 \text{ \AA}$ であった。この値は、文献値 [$(a=9.950 \text{ \AA}, c=7.175 \text{ \AA})^4$], ($a=9.859 \text{ \AA}, c=7.206 \text{ \AA}$)^{3]} とよく一致している。ピクノメーター法によると、生成した結晶の密度は $4.09 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ であった。この値は、測定した格子定数を用いて計算した密度 (4.097 g/cm^3) や文献値 (4.095 g/cm^3)^{4]} とよく一致している。結晶中には、フラックスインクルージョンがほとんど含まれていないと考えられる。

NaCl フラックスから育成した $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 単結晶は、高品質であった。NaCl は、長所の多い適切なフラックスであった。

4 今後の課題

NaCl フラックスは、 $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ¹⁾ や $\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ¹⁶⁾ の塩素アパタイト単結晶だけでなく、 $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 単結晶の育成にも有効であることがわかった。育成した $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ 結晶を水熱処理して塩化物イオンを水酸化物イオンに交換すると、ストロンチウム水酸アパタイト [$\text{Sr}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$] 結晶が得られることも明らかになった¹⁷⁾。今後、さらに多種類の機能的な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 フラックスからモリブデン酸カルシウム (CaMoO_4) 単結晶が成長することを実験で確認している¹⁸⁾。

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的な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。深く感謝致します。

本研究を推し進めるにあたり、信州大学工学部の鈴木孝臣先生にご助力いただきました。単結晶の育成実験と評価実験は、信州大学大学院工学系研究科博士前期課程三矢麻衣さんが行いました。結晶の評価については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、水熱イオン交換については高知大学理学部の柳澤和道先生にご指導いただきました。記して謝意を表します。なお、本研究の結果は、*Bulletin of the Chemical Society of Japan* 誌に投稿中です¹⁹⁾。

5 文献

- 1) S. Oishi, I. Sugiura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2483 (1997).
- 2) S. Oishi, M. Kanoh, N. Ishizawa, *Chem. Lett.*, 1011 (1999).
- 3) K. Sudersanan, R. A. Young, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30**, 1381 (1974).
- 4) JCPDS カード 16-666.
- 5) R. Borromei, L. Oleari, P. Day, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 401 (1979).
- 6) R. Borromei, E. Fiscicarò, *Gazz. Chim. Ital.*, **109**, 191 (1979).
- 7) R. Borromei, L. Oleari, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 1563 (1981).
- 8) E. L. Benitez, D. E. Husk, S. E. Schnatterly, C. Tarrío, *J. Appl. Phys.*, **70**, 3256 (1991).
- 9) J. A. Capobianco, G. Cormier, R. Moncorge, H. Manaa, M. Bettinelli, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 163 (1992).
- 10) B. E. Hunt, A. H. McKeag, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 1032 (1959).
- 11) I. Khattech, M. Jemal, *Thermochimica Acta*, **298**, 17 (1997).
- 12) A. H. Hoekstra, W. L. Wanmaker, J. G. Verriet, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2445 (1970).
- 13) S. Sugiyama, T. Minami, H. Hayashi, M. Tanaka, J. B. Moffat, *J. Solid State Chem.*, **126**, 242 (1996).
- 14) L. H. Brixner, J. F. Weiher, *J. Solid State Chem.*, **2**, 55 (1970).
- 15) L. H. Brixner, *Inorg. Syn.*, **14**, 126 (1973).
- 16) S. Oishi, N. Michiba, N. Ishizawa, J. C. Rendon-Angeles, and K. Yanagisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2097 (1999).
- 17) J. C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, N. Ishizawa, S. Oishi, *J. Solid State Chem.*, **154**, 569 (2000).
- 18) 飯田大輔, 大石修治, 宍戸統悦, 第39回セラミックス基礎科学討論会講演要旨集

(2001) pp.438-439.

- 19) S. Oishi, M. Mitsuya, T. Suzuki, N. Ishizawa, J. C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 投稿中

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 strontium chlorapatite, $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$, single crystals by a slow cooling method. The crystals of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ belong to the hexagonal system with space group $P6_3/m$. Sodium chloride has a low melting point with sufficient solubility in water. In addition, NaCl is nontoxic to humans.

The crystal growth of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ was conducted by heating a mixture of solute and flux at $1100\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h, and then cooling to $450\text{ }^\circ\text{C}$ at a rate of $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$. The hexagonal prism-shaped crystals with lengths of up to 8.6 mm and widths of 2.1 mm were grown. The hexagonal needle crystals with lengths of up to 2.6 mm and widths of $60\text{ }\mu\text{m}$ were also grown. The obtained crystals were colorless and transparent. Typical prismatic crystals of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ are shown in Fig.1. Taking the sizes and forms of grown crystals into account, the most suitable solute content

for the growth of $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ crystals was 0.2 mol%. The resulting crystals could be readily separated by dissolving the NaCl flux in warm water. Sodium chloride was found to be a suitable flux to grow $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ crystals.

The prismatic and needle $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ crystals were bounded by the

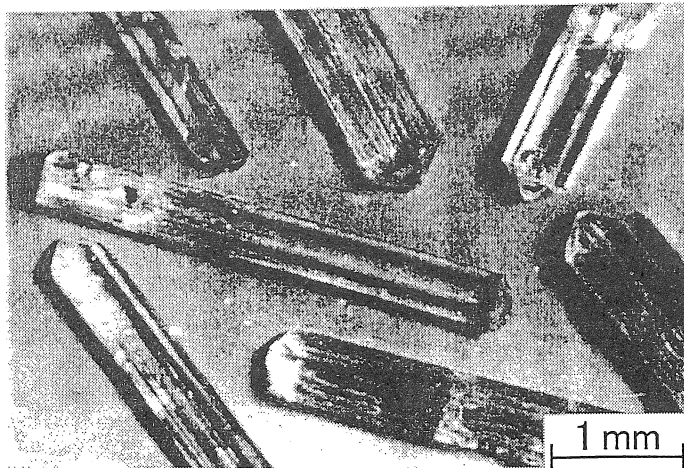


Fig.1 Prismatic $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ crystals grown from NaCl flux.

$\{10\bar{1}0\}$ and $\{10\bar{1}1\}$ faces. The crystals were elongated in the $\langle 0001 \rangle$ directions. Strontium, phosphorus, and chlorine atoms were distributed homogeneously. No Na^+ ions were incorporated into the crystals. The lattice parameters were determined as $a=9.954(2)\text{ \AA}$ and $c=7.167(3)\text{ \AA}$. The density was pycnometrically determined to be $4.09 \pm 0.02\text{ g/cm}^3$.