

助成番号 0104

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（信州大学工学部環境機能工学科）

共同研究者：鈴木孝臣（信州大学工学部環境機能工学科）

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モリブデン酸カルシウム(CaMoO_4)単結晶(正方晶系)を育成することが本研究の目的である。

まず、急冷法を用いて、NaCl に対する CaMoO_4 の溶解度も測定した。引き続き、単結晶育成実験では、溶質として CaCO_3 と WO_3 を使用した。フラックスは、NaCl である。溶質濃度は、0.5～8 mol%の9種類とした。溶質とフラックスを乾式混合した調合物(CaMoO_4 -NaClとして約25 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、900℃まで加熱し、10時間保持した。その後、5℃/hの速度で550℃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出した。生成した結晶を評価した。

900℃のNaClは、3.2 mol%の CaMoO_4 を溶解した。その溶解度には、温度依存性があった。この系の共晶温度は、 790 ± 5 ℃であった。求めた溶解度曲線によると、900℃の高温溶液を徐冷すれば、目的の CaMoO_4 単結晶が成長するであろうことを期待できる。

NaClフラックスを用いた高温溶液から、無色透明の CaMoO_4 単結晶を育成することができた。生成した結晶の形態は、八面体状あるいは針状であった。八面体状結晶の大きさは最大3 mm、針状結晶は最長5.2 mmに達していた。結晶の大きさは溶質濃度に依存した。結晶育成に最適の溶質濃度は3 mol%であった。固化したフラックスからの結晶の取りだしは、きわめて容易であった。

育成した八面体状 CaMoO_4 単結晶は自形が発達し、結晶表面は平坦であった。八面体の結晶面の指数は、 $\{101\}$ の場合と $\{112\}$ の場合の2種類があった。ごくまれに、 $\{111\}$ 面が出現することもあった。針状結晶は滑らかな曲面で囲まれた円柱状であり(Fig.1)、アスペクト比は160～760であった。その伸長方向は、 $\langle 001 \rangle$ であった。八面体状結晶と針状結晶は、結晶構成元素のカルシウム、モリブデンおよび酸素がそれぞれ均一に分布し、高純度であった。フラックス構成元素であるナトリウムや塩素は、結晶中に検出されなかった。結晶の格子定数は、 $a=5.226(3)$ Å、 $c=11.43(1)$ Åであった。密度は、 4.24 ± 0.03 g/cm^3 であった。

NaClフラックスから、環境にやさしい条件下で CaMoO_4 単結晶を育成した。

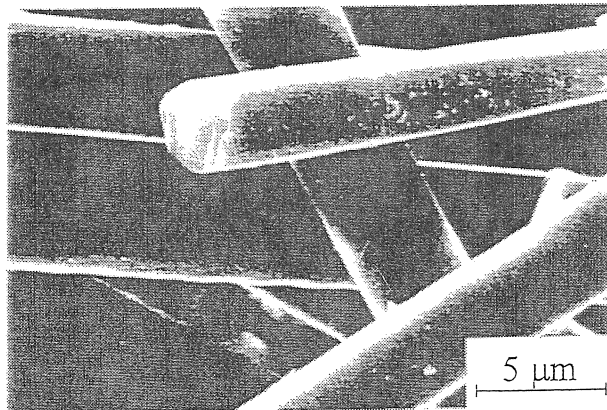


Fig.1 Needle CaMoO_4 crystals grown from NaCl flux.

助成番号 0104

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）

共同研究者：鈴木 孝臣（信州大学 工学部）

1 研究目的

機能性酸化物単結晶は、実用材料や基礎物性研究用材料としてきわめて重要である。その単結晶の育成法には、融液法と溶液法がある。後者の溶液法では、物質の融点よりもはるかに低い温度で自形（結晶構造を反映した平坦な結晶面で囲まれていること）をもった結晶を育成できる。溶液法の一つに、フラックス（融剤）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）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。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多用されてきた。それらは、人体に有毒であるので取り扱いが難しい。一般に、塩化物は酸化物を溶解する能力が乏しく小さな結晶だけが成長するので、フラックスとして適切でないとされてきた。ところが、代表的な塩化物である食塩(NaCl：塩化ナトリウム)が多くの酸化物単結晶の育成に有用であることが筆者らにより明らかにされてきた。海水中に豊富に存在する資源である NaCl は、(1)融点が低い、(2)水溶性である、(3)人体に無害であるなどの長所をもち、環境にやさしいフラックスとして有望である。本研究では、NaCl をフラックス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を目的とする。

機能性酸化物として、財団法人ソルト・サイエンス研究財団からの援助を受け平成11年度に層状ペロブスカイト型構造に属する四ニオブ酸二カルシウム二ナトリウム(Na₂Ca₂Nb₄O₁₃)単結晶¹⁾を、平成12年度に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]単結晶²⁾を NaCl フラックスから育成した。平成13年度は、その展開として、モリブデン酸カルシウム(CaMoO₄)単結晶のフラックス育成を企画した。

CaMoO₄ は、ルミネセンス材料として広く知られている³⁾。この結晶は正方晶系の Scheelite 型構造(空間群：I4₁/a)⁴⁾に属し、その融点は1468℃である⁵⁾。CaMoO₄ 結晶は、今までに Czochralski 法^{5,6)}やフラックス法⁷⁻¹¹⁾で育成されている。フラックス法では、Na₂MoO₄⁷⁻⁹⁾、LiCl¹⁰⁻¹¹⁾、KCl⁸⁾および CaCl₂¹⁰⁾がフラックスとして用いられている。NaCl

をフラックスとした育成例は、見あたらない。しかし、塩化物フラックスから CaMoO_4 結晶が成長する例^{8,10,11)}を参考にすると、 NaCl から CaMoO_4 結晶が成長することが期待できる。 NaCl の Na^+ イオンと結晶の Ca^{2+} イオンの大きさはほぼ等しいので、 NaCl は高温で溶質を溶解するであろう。それらの理由で、 NaCl をフラックスとして選択した。 CaMoO_4 結晶の NaCl フラックス成長におよぼす溶質濃度の影響を調査した。結晶の形態を調べた。結晶育成の基礎的知見を明らかにするために、 NaCl に対する CaMoO_4 の溶解度も測定した。

2 研究方法

2.1 溶解度の測定

急冷法を用いて、 NaCl に対する CaMoO_4 の溶解度を測定した。 NaCl (約 1.5 g)を白金るつばに充填し、900 °Cで3時間保持した。その後、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育成した CaMoO_4 結晶(約 1 g)のをせ、所定の温度(800 ~ 900 °C)で3時間保持した後、室温の水中に急冷した。固化したフラックスを温水で溶解し、結晶を取りだした。結晶の質量を測定し、その質量減少から溶解度を決定した。

示差熱分析(DTA)法を用いて、 CaMoO_4 - NaCl 系の共晶温度を測定した。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ を標準物質とし、 CaMoO_4 結晶粉末と NaCl 粉末の混合物を、室温から 900 °Cまでの範囲内で、10 °C/min の速度で加熱あるいは冷却した。

2.2 単結晶の育成

溶質には CaCO_3 と MoO_3 の等モル混合物を、フラックスには NaCl を用いた。溶質濃度は 0.5 ~ 8 mol%の9種類とした(Table 1)。溶質とフラックスからなる調合物(約 25 g)を容量約 30 cm^3 の白金るつばに充填し、ふたをして炭化ケイ素発熱体の箱形電気炉に入れ

Table 1 Starting compositions for the growth of CaMoO_4 crystals from NaCl flux.

Run	Solute (mol%)	CaCO_3 (g)	MoO_3 (g)	NaCl (g)
1	0.5	0.21	0.30	24.60
2	1	0.42	0.60	24.18
3	2	0.82	1.17	23.37
4	3	1.20	1.72	22.62
5	4	1.56	2.25	21.88
6	5	1.91	2.75	21.21
7	6	2.24	3.22	20.49
8	7	2.57	3.69	19.89
9	8	2.87	4.12	19.25

た。約 45 °C/h の速度で 900 °C まで加熱し、その温度で 10 時間保持した。引き続き、5 °C/h の速度で 550 °C まで徐冷し、以後室温まで放冷した。るつぼ内で固化したフラックスを温水中で溶解除去し、単結晶を取りだした。

2.3 単結晶の検討

生成した単結晶を、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した。粉末 X 線回折(XRD)法により、結晶を同定した。Run 1 ~ 9 のそれぞれの実験で育成した結晶の大きさを測定した。便宜上、多数の結晶の中から大きい順に 10 個の結晶を選びだし、その長さ(L)と幅(W)の平均(L_{av} と W_{av}) 値を求めた。配向した結晶の XRD 結果に面角の測定結果を加味して、結晶面の指数を決定した。内部標準物質としてケイ素(純度 99.9%)を用いた粉末 XRD 法により、格子定数を測定した。ピクノメーター法を用いて、密度を測定した。エネルギー分散型 X 線分析(EDX)装置を用い、結晶中の構成元素や不純物の分布を調査した。

3 研究結果と考察

3.1 溶解度曲線と育成条件の決定

NaCl に対する CaMoO_4 の溶解度曲線を Fig.1 に示す。800 °C での溶解度は、0.5 mol% (1.7 g/100 g NaCl) であった。温度が上昇するとともに、溶解度は増加した。900 °C における溶解度は、3.2 mol% (11.3 g) であった。NaCl は、比較的多量の CaMoO_4 を溶解した。これは、 Na^+ と Ca^{2+} のイオン半径が類似していることも一因であろう。

CaMoO_4 - NaCl 系混合物の DTA 曲線には、790 付近にピークが現れた。これは、共晶反応によると考えられる。この系の共晶温度は、 790 ± 5 °C であった。以上のように求めた溶解度曲線と共晶温度から、この系の共晶組成は CaMoO_4 (約 0.3 mol%) - NaCl (約 99.7 mol%) と考えられる。

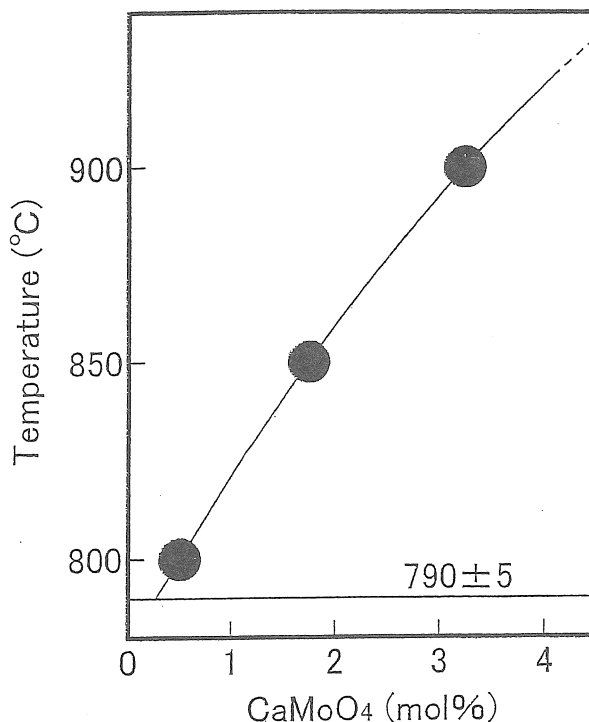


Fig.1 Solubility of CaMoO_4 in NaCl as a function of temperature.

Fig.1 の溶解度曲線によると、明らかに溶解度は温度に依存する。したがって、900 °C の高温溶液を徐冷すれば CaMoO_4 単結晶が成長することを期待できるので、結晶育成の最高保持温度を 900 °C とした。その最高保持温度は、フラックス法としては著しく低い。これは、環境負荷低減の観点からも望ましい。結晶育成実験の溶質濃度は、結晶成長におよぼす濃度依存性を調べるために、0.5 ~ 8 mol% とした (Run 1 ~ 9)。

すべての溶解度測定実験において、NaCl の蒸発率は 8 mass% 以下であった。溶解度におよぼす NaCl 蒸発の影響は少ないと考えられる。

3.2 CaMoO_4 単結晶の成長

Run 1 ~ 9 のすべての溶質濃度の高温溶液から、目的の CaMoO_4 単結晶が生成した。これらの結晶は、無色透明であった。いずれの溶質濃度でも、八面体状 (Fig.2) および針状

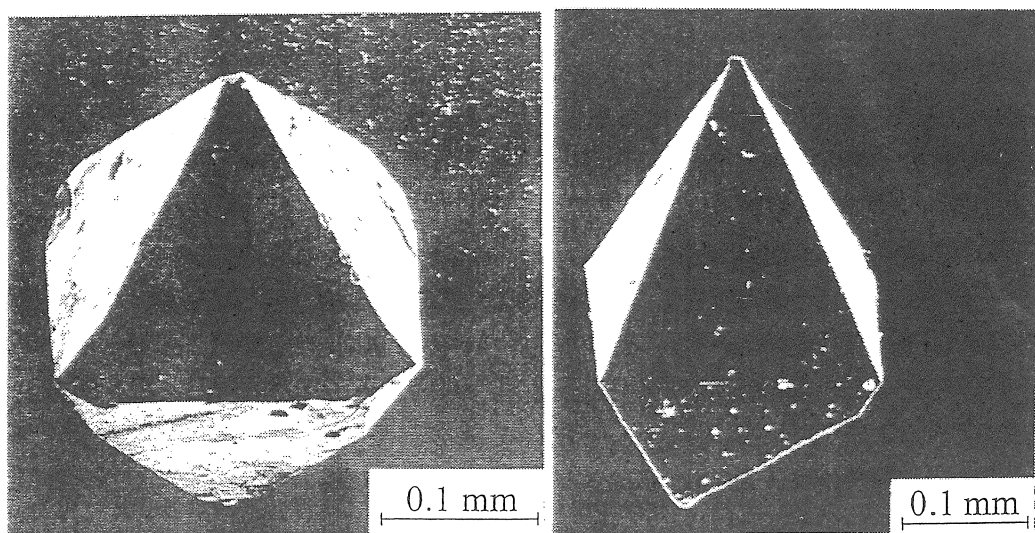


Fig.2 Octahedral CaMoO_4 crystals grown from NaCl flux.

(Fig.3) の結晶が生成した。八面体状結晶は、主につつぼの底面や壁面に生成していた。針状結晶は、高温溶液中のすべての位置で生成した。八面体状結晶 (Fig.2) には、細長い二等辺三角形の結晶面 [後述するように、 $\{101\}$ 面] からなる八面体とほぼ正三角形に近い二等辺三角形の結晶面 [後述するように、 $\{112\}$ 面]

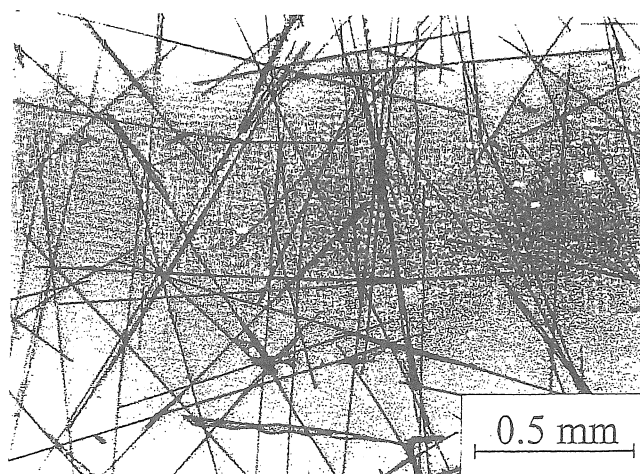


Fig.3 Needle crystals of CaMoO_4 .

からなる八面体の2種類があった。両者の大きさの差異はほとんどなかった。最大の八面体状結晶の大きさは3 mmであった。針状結晶の最長値は、5.2 mmに達した。

生成した八面体状結晶の平均の大きさ(L_{av} と W_{av})と溶質濃度の関係をTable 2に示す。溶質濃度が0.5 mol% (Run 1)のとき、0.44 mm × 0.34 mmの結晶が成長した。溶質濃度が増加するとともに結晶は大型化し、3 mol% (Run 4)では1.7 mm × 1.2 mmの結晶が得られた。この濃度の調合物は、Fig.1の溶解度曲線を参考にすると、最高保持温度の900 °Cにおいて、全量の溶質が溶解している。その均一な高温溶液を徐冷すると、比較的少数の結晶核が発生したために、引き続き大きな結晶に成長したと考えられる。さらに溶質濃度が増加すると結晶は小型化し、溶質濃度が8 mol% (Run 9)では、0.95 mm × 0.81 mmの結晶が成長した。これは、調合物が最高保持温度での溶解度を越す溶質を含むので、徐冷のさいにその過剰の溶質粉末が多数の結晶核となり、結晶一個あたりに費やす溶質の量が少なかったためと考えられる。以上のように、大きな八面体状結晶を得るために最適の溶質濃度は3 mol%であった。

Table 2 Variation in average length, L_{av} , and width, W_{av} , of octahedral CaMoO_4 crystals with solute content.

Run	Solute (mol%)	L_{av} (mm)	W_{av} (mm)
1	0.5	0.44	0.34
2	1	0.39	0.36
3	2	0.83	0.52
4	3	1.67	1.22
5	4	1.56	1.18
6	5	1.34	1.06
7	6	1.19	0.85
8	7	1.03	0.79
9	8	0.95	0.81

生成した針状結晶の平均の大きさ(L_{av} と W_{av})値と溶質濃度の関係をFig.4に示す。溶質濃度が3 mol% (Run 4)のときに、4.5 mm × 6.8 μmの針状結晶が成長した。針状結晶の長さは、溶質濃度が3 mol%より増減するとともに減少した。この原因は、前述の八面体状結晶の場合と同様に、高温溶液中の溶質量と結晶核生成数の大小が関連していると考えられる。一方、針状結晶の直径は、溶質濃度にほとんど依存しなかった。針状結晶のアスペクト比(L_{av}/W_{av})は、160から670の範囲内であった。針状結晶の育成に最適の濃度は、八面体状結晶の場合と同様に、3 mol%であった。

溶質濃度が3 mol%の育成実験(Run 4)では、1.90 gの結晶(八面体状+針状)が生成し

た。これは、用いた溶質 (CaMoO₄ として 2.39 g) の 79%であった。調合物組成と共晶組成を用いて、高温溶液を徐冷したときに得られる結晶の質量を計算すると、2.16 g になる。残りの 0.23 g の溶質は、共晶混合物となるはずである。実際に成長した結晶の質量は、算定値の 88%に達した。NaCl フラックスから、高収率で CaMoO₄ 結晶が得られることがわかった。

NaCl をフラックスとして用いると、融点よりも 570 °C ほど低い温度で CaMoO₄ 結晶を育成できた。生成した結晶の形態は、八面体状と針状であった。LiCl フラックスからは八面体状結晶^{10,11)}、KCl

フラックスからは八面体状結晶⁹⁾、CaCl₂ フラックスからは八面体状結晶¹⁰⁾の CaMoO₄ 結晶が成長している。本実験で成長した最長針状結晶は、同じ温度条件下で KCl フラックスから成長した針状結晶⁹⁾の約 2 倍の長さをもっている。

なお、Run 1～9 の育成実験における NaCl フラックスの蒸発率は、4 mass%以下の小さな値であった。CaMoO₄ 結晶の成長におよぼすフラックス蒸発の影響はきわめて小さいと考えられる。育成実験に用いた白金るつぼは、NaCl フラックスに浸食されることはなかった。固化した NaCl フラックスと成長した CaMoO₄ 結晶との分離は、フラックスの水への溶解度が大きいために、温水中で容易であった。

3.3 CaMoO₄ 単結晶の検討

生成した単結晶は、3.2 で述べたように、無色透明で八面体状あるいは針状であった。それらの粉末 XRD 図形は文献値のそれ⁴⁾とよく一致したので、結晶を CaMoO₄ と同定した。

八面体状結晶には 2 種類が存在した。細長い二等辺三角形からなる八面体状結晶 (Fig.2) を配向した結晶の XRD 図形によると、(101) と (202) 面による回折線が優先的に出現した

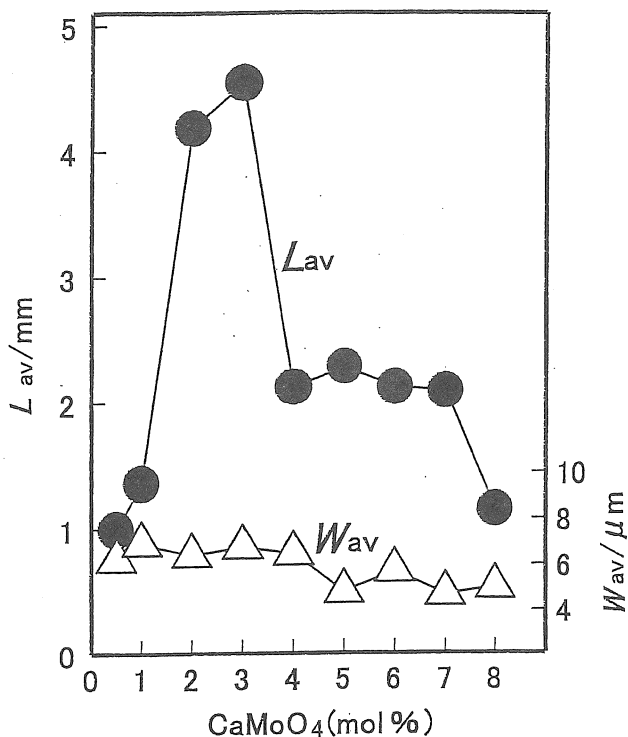


Fig.4 Variation in average length, L_{av} , and width, W_{av} , of needle CaMoO₄ crystals.

ので、大きく発達した面の指数は{101}であることがわかった。他方、ほぼ正三角形に近い二等辺三角形からなる八面体状結晶 (Fig.2) を配向した結晶の XRD 図形では、(112)面による回折線が優先的に出現した。大きく発達した面は、{112}面であることがわかった。{101}面で囲まれた結晶の場合、

(101) \wedge (011) と (101) \wedge (10 $\bar{1}$) の面角を測定したところ、

それぞれ 80 ± 1 と $50 \pm 1^\circ$ であった。これらの値は、それぞれの算定値 (80.0 と 49.3°) とよく一致した。{112}面で囲まれた結晶の場合、(112) と (11 $\bar{2}$) の面角は $66 \pm 1^\circ$ であり、その算定値 (65.8°) とよく一致した。2種類の八面体状結晶が、それぞれ{101}および{112}面で囲まれた結晶であることを確認した。各育成実験において生成した八面体状結晶のうち、{101}面で囲まれた結晶と{112}面で囲まれた結晶の割合は、ほぼ1:1であった。ごくまれに、{101}面で囲まれた八面体状結晶に小さな{111}面が出現していることがあった (Fig.5)。 (101) \wedge (111) の面角は、 $43 \pm 1^\circ$ であった (算定値: 42.3°)。NaCl フラックスは、2種類の八面体状結晶を成長させることが特徴である。なお、Na₂MoO₄ フラックスからは{112}面だけで囲まれた八面体状結晶^{7,8)}が、KCl フラックスからは結晶面が明瞭でない結晶⁹⁾が成長している。

生成した針状結晶の SEM 写真を Fig.6 に示す。その図から明らかなように、針状結晶は、滑らかな曲面で囲まれた円柱状であった。針状結晶は、高いアスペクト比 (160 ~ 670) をもっていた。針状結晶を配向した XRD 図形には、(200) と (220) 面による回折線が優先的に出現した。したがって、

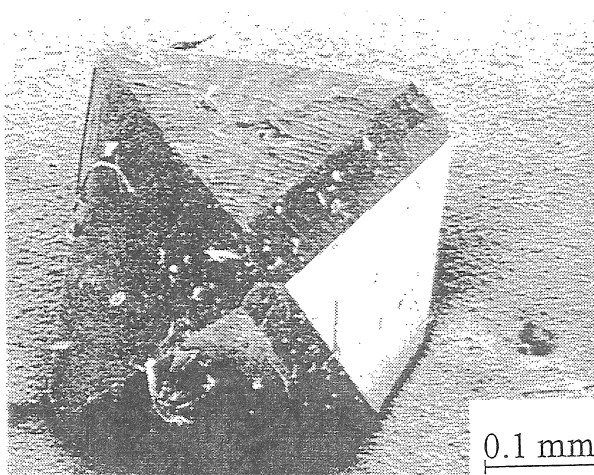


Fig.5 CaMoO₄ crystal having {111} faces.

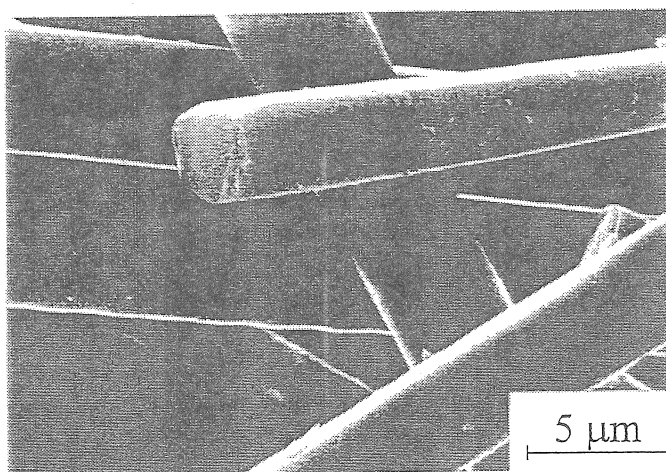


Fig.6 Cylinder-shaped needles of CaMoO₄ crystals.

針状結晶の伸長方向は $\langle 001 \rangle$ であることがわかった。

粉末 XRD 法によると、八面体状と針状の CaMoO_4 結晶の格子定数は、 $a=5.226 \pm 0.003$ Å, $c=11.43 \pm 0.01$ Åであった。これらの値は、文献値($a=5.226$ Å, $c=11.43$ Å)⁴⁾とよく一致した。ピクノメーター法によると、結晶の密度は 4.24 ± 0.03 g/cm³であった。これは、測定した格子定数を用いて算定した値(4.25 g/cm³)や文献値(4.25 g/cm³)⁴⁾とよく一致した。これらの結果から、結晶中にフラックスインクルージョンはほとんど含まれていないと考えられる。

八面体状や針状の CaMoO_4 結晶を EDX 法で調べたところ、結晶構成元素であるカルシウム、モリブデンおよび酸素がそれぞれ均一に分布していることがわかった。フラックス構成元素であるナトリウムや塩素は、まったく検出されなかった。成長した CaMoO_4 結晶は、不純物がきわめて少なく、高品質であった。

4 今後の課題

NaCl フラックスは、 $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ ¹⁾や $\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ ²⁾の単結晶だけでなく、 CaMoO_4 単結晶の育成にも有効であることがわかった。生成した結晶の形態は、八面体状あるいは針状であった。八面体状結晶の大きさは最大 3 mm、針状結晶は最長 5.2 mm に達していた。結晶の大きさは溶質濃度に依存し、結晶育成に最適の溶質濃度は 3 mol%であった。NaCl に対する CaMoO_4 の溶解度も測定した。NaCl は、環境にやさしく CaMoO_4 結晶を育成するのに適したフラックスである。

近年、Table 3 に示す機能性酸化物単結晶が NaCl フラックスから成長することを助成研究者(大石)らが見いだした。一般にフラックスとしての能力が乏しいとされてきた NaCl¹²⁾から、リン酸塩、ニオブ酸塩やモリブデン酸塩結晶が成長した。タングステン酸塩結晶が

Table 3 Functional oxide single crystals grown from NaCl flux.

Compound	Temperature (°C)	Crystal	Reference
$\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	1100 → 500 (5 °C/h)	Prism (up to 4 mm) Needle (up to 2.1 mm)	13)
$\text{Sr}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	1100 → 500 (5 °C/h)	Prism (up to 8.6 mm) Needle (up to 2.6 mm)	2)
$\text{Ba}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$	1100 → 500 (5 °C/h)	Prism (up to 12 mm) Needle (up to 4 mm)	14)
$\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Nb}_4\text{O}_{13}$	1100 → 450 (5 °C/h)	Plate (up to 1.2 mm)	1)
CaMoO_4	900 → 550 (5 °C/h)	Octahedron (up to 3 mm) Needle (up to 5.2 mm)	15)

NaCl フラックスから成長することも確認した(未発表)。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今後の課題である。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。深く感謝致します。

本研究を推し進めるにあたり、東北大学金属材料研究所新材料設計開発施設結晶作製研究ステーション宍戸統悦助教授にご指導とご援助をいただきました。信州大学大学院工学系研究科物質工学専攻博士前期課程学生の飯田大輔君ならびに信州大学工学部環境機能工学科技能補佐員藤田容子さんにもご援助をいただきました。記して謝意を表します。

なお、本研究の結果の一部は、日本海水学会誌に発表しました¹⁵⁾。

5 文献

- 1) S. Oishi, M. Kanoh and N. Ishizawa, *Chem. Lett.*, **1999**, 1011.
- 2) S. Oishi, M. Mitsuya, T. Suzuki, N. Ishizawa, J. C. Rendon-Angeles and K. Yanagisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1635 (2001).
- 3) Cz. Koepke and A. Lempicki, *J. Lumines.*, **47**, 189 (1991).
- 4) JCPDS カード 29-351.
- 5) B. Cockayne and J. D. Ridley, *Nature*, **203**, 1054 (1964).
- 6) I. I. Ivleva, B. I. Galagan, A. P. Aleynik, B. I. Denker and V. V. Osiko, *Cryst. Prop. Prep.*, **36-38**, 169 (1991).
- 7) S. Oishi, K. Takao and M. Hirao, *Chem. Express*, **8**, 81 (1993).
- 8) 大石修治, 杉浦 功, 横手義紀, 小林 壮, 若林信一, 日化, **1997**, 406.
- 9) 大石修治, 森川宏樹, 干川圭吾, 北村健二, 小林 壮, 若林信一, **1999**, 93.
- 10) A. Packter and B. N. Roy, *Krist. Tech.*, **6**, 39 (1971).
- 11) S. K. Arora, N. M. Batra and G. S. T. Rao, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-240 (1985).
- 12) D. Elwell and H. J. Scheel, *Crystal Growth from High-Temperature Solutions*, Academic Press Inc., London (1975).
- 13) S. Oishi and I. Sugiura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2483 (1997).

- 14) S. Oishi, N. Michiba, N. Ishizawa, J. C. Rendon-Angeles, and K. Yanagisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2097 (1999).
- 15) 大石修治, 飯田大輔, 鈴木孝臣, 宍戸統悦, 日本海水学会誌, **56**, 26 (2002).

Growth of Functional Oxide Single Crystals from a Sodium Chloride Flux

Shuji Oishi and Takaomi Suzuki

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

Summary

Sodium chloride, NaCl, was successfully used as a flux to grow calcium molybdate, CaMoO₄, single crystals by a slow cooling method. The crystals of CaMoO₄ belong to the tetragonal system with space group *I41/a*. Sodium chloride has a low melting point with sufficient solubility in water. In addition, NaCl is nontoxic to humans.

The solubility of CaMoO₄ in NaCl increased with a rise in temperature, reaching 3.2 mol% (11.3 g/100 g NaCl) solubility at 900 °C. The crystal growth of CaMoO₄ was conducted by heating a mixture of solute and flux at 900 °C for 10 h, and then cooling to 550 °C at a rate of 5 °C/h. Well-formed octahedral crystals with lengths of up to 3 mm were grown. The cylinder-shaped needle crystals with lengths of up to 5.2 mm were also grown. Typical needle crystals of CaMoO₄ are shown in Fig.1. The obtained octahedral and needle crystals were colorless and transparent. The crystal sizes were dependent on the solute content. The most suitable solute content for the growth of CaMoO₄ crystals was 3 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 CaMoO₄ crystals.

The long and short octahedral crystals were bounded by the {101} and {112} faces, respectively. The crystal surfaces were very flat. The needle crystals were elongated in the <001> directions, with respect ratios ranging from 160 to 670. Calcium, molybdenum, and oxygen atoms were distributed almost homogeneously in the octahedral and needle crystals. No Na⁺ and Cl⁻ ions from the flux were incorporated into the crystals. The lattice parameters were determined as $a=5.226(3) \text{ \AA}$ and $c=11.43(1) \text{ \AA}$. The density was pycnometrically determined to be $4.24 \pm 0.03 \text{ g/cm}^3$. The quality of the crystals was high.

Sodium chloride is an environment-friendly flux for growing CaMoO₄ crystals.

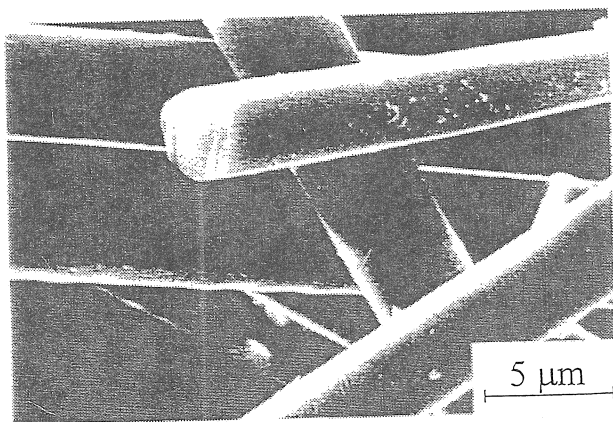


Fig.1 Needle crystals of CaMoO₄ grown from NaCl flux.