

原著論文

フラックス法によるアパタイト型 $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 単結晶の合成

井口浩詠¹, 鴨下三奈美¹, 王 俊¹, 小森隆史¹, 坂倉輝俊¹, 石澤伸夫^{1,2,*}

¹名古屋工業大学大学院未来材料創成工学専攻, 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町

²名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Synthesis of Apatite-Type $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ Single Crystals by the Flux Method

Hironaga IGUCHI¹, Minami KAMOSHITA¹, Jun WANG¹, Takashi KOMORI¹, Terutoshi SAKAKURA¹,
Nobuo ISHIZAWA^{1,2,*}

¹Department of Frontier Materials, Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology,
Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya 466-8555

²Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, 10-6-29 Asahigaoka, Tajimi 507-0071

Received August 30, 2010; E-mail: ishizawa@nitech.ac.jp

Single crystals of the silicate oxyapatite $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, belonging to the apatite supergroup, was first grown by the flux method using SrCl_2 flux. The compound crystallized in the hexagonal $P6_3/m$ space group with $a = 9.5999$ (1) Å, $c = 7.1388$ (1) Å and $D_x = 5.5$ g·cm⁻³. Most crystals had a hexagonal prismatic form elongated along the c axis. Scanning electron microscopy and the single-crystal X-ray diffraction revealed that crystals were surrounded by $\{10\bar{1}0\}$ side faces and capped by $\{11\bar{2}1\}$ faces at both ends of the prism. The side faces were identical with those of the flux-grown strontium and barium chlorapatites [$\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ and $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$] in the literature, whereas the capping $\{11\bar{2}1\}$ faces of $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ were different from $\{10\bar{1}1\}$ of $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ and $\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$. The difference in crystal morphology of the flux-grown apatite-type crystals was discussed from a structural point of view.

Key Words: $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$, Silicate Oxyapatite, Crystal Morphology, Flux Method, Single Crystal

1. はじめに

アパタイトは地球上に広く存在するリン酸カルシウム鉱物のひとつで、化学式は $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ であらわされる。リン酸塩以外にも多くの化合物がアパタイト型構造をとり、これらはまとめてアパタイト超群 (apatite supergroup) とよばれる[1]。アパタイト超群の一般式は $^{\text{IX}}\text{M}_1^{\text{VII}}\text{M}_2^{\text{IV}}\text{M}_3^{\text{IV}}(\text{TO}_4)_3\text{X}$ であらわされ、M 席に入る金属は Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} など、T 席に入る金属は P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , S^{6+} , B^{3+} など、X 席に入る陰イオンは F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(\text{OH})^-$, O^{2-} などである。1995 年に Nakayama らは希土類 (Ln) を含むケイ酸オキシアパタイト $\text{Ln}_{5-x}(\text{SiO}_4)_3\text{O}_y$ に高温で顕著な酸素イオン導電性があることを見出した[2]。以来この系は材料研究者の高い注目を集め、多くの応用研究が行われている。ハライドないし水酸基を含むリン酸アパタイト系単結晶の低温合成にはゾルゲル法、水熱法およびフラックス法などが用いられる。フラックス法では CaCl_2 や CaF_2 などのハライド系フラックスを用いる方法[3]と $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ などのホウ酸塩系のフラックスを用いる方法[4]が知られている。しかし希土類ケイ酸オキシアパタイトのフラックス合成は著者らの知る範囲でまだ報告がない。これらの単結晶はチョクルスキー法やフローティングゾーン法などを用いて融体から合成されてきた[5,6]。焼結体であっても、たとえば $\text{MgLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ は 1600 °C と、かなり高い温度で合成されている[7]。我々はストロンチウム塩をフラックスとして希土類ルテニウム酸化物単結晶の合成を行っている過程で六角柱状の小さな希土類ケイ酸オキシアパタイト単結晶を見出した。

調べてみると、これはたまたまムライト系のつぼを使用して合成した際に、るつぼのケイ酸成分と試薬がわずかに反応してできたものであった。しかし、比較的低温におけるケイ酸オキシアパタイト単結晶の合成は材料科学的に意義あるものと考え、これを機会に標題化合物である $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 単結晶のフラックス合成を試みた。

2. 実験

用いた出発試料はいずれも(株)高純度化学研究所の純度 99.9% の粉末試薬である。Pr : Si : Sr = 5 : 3 : 9.5 とし、酸化プラセオジウム (Pr_2O_3) 1.643 g, 酸化ケイ素 (SiO_2) 0.359 g, 塩化ストロンチウム (SrCl_2) 3.006 g を秤量し、30 cm³ の白金るつぼに入れて蓋をし、これをアルミナ粉末を敷いたアルミナるつぼに入れて蓋をした。この二重るつぼを電気炉に入れ、空气中で毎時 100 °C の速度で加熱し、1100 °C で 6 時間保持した。その後毎時 20 °C で 700 °C まで徐冷し、給電を断って炉冷した。フラックスは蒸留水で溶解除去した。いくつかの結晶をガラスキャピラリの先端にマウントし、Mo K α 線を用いて単結晶 X 線回折実験を行い、試料の同定をした。回折実験にはイメージングプレート回折計 (Rigaku, Rapid) および CCD 回折計 (Bruker, Smart ApexII) を用いた。試料の化学組成分析と形態の観察にはエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置を備えた走査型電子顕微鏡 (JEOL, JSM7000F) を用いた。

3. 結果と考察

得られた結晶はほぼ無色透明で柱状の形態をしており、長

手方向は最大 250 μm , 径は最大 20 μm , 平均すると長さ約 100 μm , 径約 10 μm 程度であった。Fig.1 と Fig.2 に結晶の SEM 写真を示す。X 線回折の結果から, 結晶は六方晶系で, $a = 9.5999(1) \text{ \AA}$, $c = 7.1388(1) \text{ \AA}$, $D_x = 5.5 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ のアパタイト型構造をとることがわかった。

蛍光 X 線を用いた元素分析では面分析および点分析を併用し, 種々の結晶の 8 点の分析値から Sr と Pr の比率を調べた。その結果, Sr : Pr 比は $1.04 : 3.96 \approx 1 : 4$ で, その誤差は ± 0.06 と見積もられた。その他の元素としては Si および O のみが有意に検出された。フラックス成分元素の Cl は誤差範囲で全く検出されなかった。したがって結晶の化学組成は, 電気的中性条件を考慮すると, $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ (単位胞内に 2 分子を含む) と記述できることがわかった。これはリン酸カルシウム水酸アパタイト $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ のカルシウムを Sr および Pr で置換し, リン酸をケイ酸で置換し, 水酸基を酸化物イオンで置換した, 希土類・アルカリ土類系ケイ酸オキシアパタイトと慣用的に呼ばれる化合物の一つである。なお IUPAC の命名法によればこの物質は *strontium tetrapraseodymium tris(silicate) oxide* ということになる。

アパタイト型構造には Fig.3 に示すようにアルカリ土類あるいは希土類原子がはいる M1 席と M2 席がある。M1 席は 3

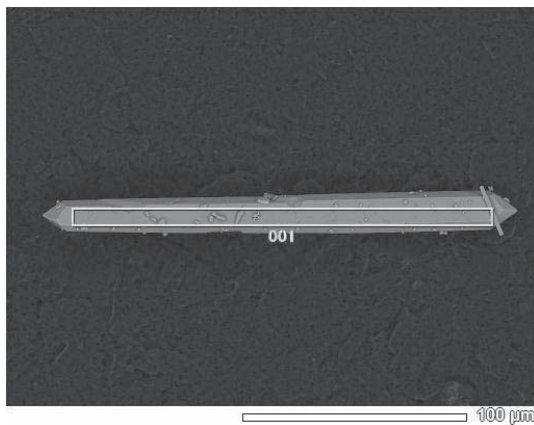


Fig.1 Scanning electron micrograph of the apatite-type $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ single crystal with a hexagonal prism shape elongated along the c axis. The rectangle labeled 001 is the area on which the elemental analysis was carried out.

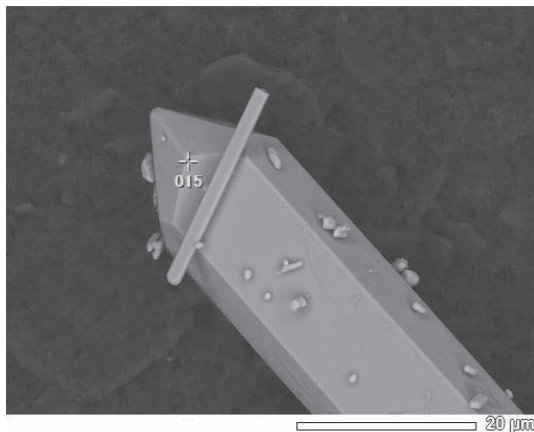


Fig.2 Scanning electron micrograph of the same $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ crystal as given in Fig.1, showing the crystal habit at the end of the hexagonal prism. The cursor labeled 015 is the point at which the elemental analysis was carried out.

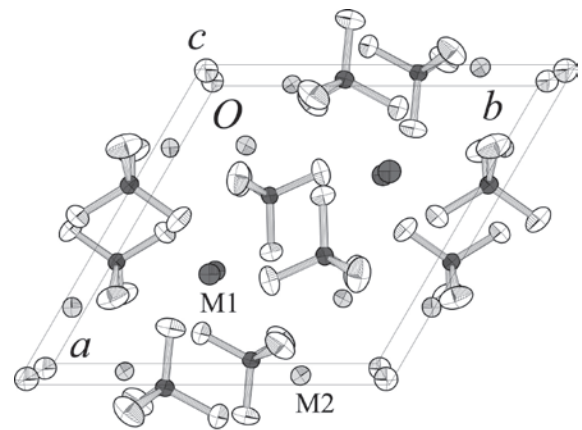


Fig.3 Perspective view of the $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ structure along the c axis with Si-O bonds, M1 (black) and M2 (grey) sites for Sr and Pr atoms, and O4 on the c axis.

回回転軸上にあつて酸素原子 9 個に配位し, M2 席は鏡映面上にあつて酸素原子 7 個に配位している。本結晶ではこれらの席への Sr と Pr 原子の入り方に特徴があり, M1 席には Sr と Pr がほぼ同数, M2 席はほぼ Pr 原子のみが入る[8]。類似化合物の有無を無機結晶構造データベース (ICSD) から調べたところ, $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ を見出した[9]。 $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ と $\text{CaLa}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ の構造を比較すると, M1 および M2 席へのアルカリ土類および希土類原子の占有の仕方も含めてほぼ同一であった。

フラックス法で合成されたアパタイト結晶の多くは六角柱状であり, その側面は $\{10\bar{1}0\}$ で囲まれている。実際, NaCl をフラックスとして成長したバリウムリン酸塩素アパタイト ($\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) およびストロンチウムリン酸塩素アパタイト ($\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) では柱の側面は $\{10\bar{1}0\}$, 柱の先端部は $\{10\bar{1}1\}$ で囲まれていると報告されている[3,10]。今回, SrCl_2 をフラックスとして成長した $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ もやはり六角柱状であり, その側面も $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ などと同様に $\{10\bar{1}0\}$ であるが, 柱状先端部を形成する結晶面は $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ などと異なり, $\{10\bar{1}1\}$ を c 軸の周りに 30 度回転した $\{11\bar{2}1\}$ 面であった。これらの晶相の違いを Fig.4 に示す。

NaCl をフラックスとして成長したバリウムおよびストロンチウムリン酸塩素アパタイトはいずれも数ミリメートルの

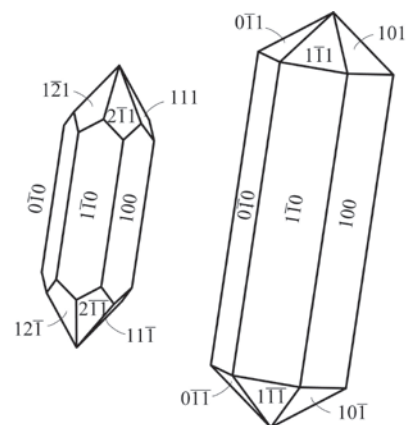


Fig.4 Schematic drawings of $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ crystal (left) with $\{10\bar{1}0\}$ and $\{11\bar{2}1\}$ faces and $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ crystal (right) with $\{10\bar{1}0\}$ and $\{10\bar{1}1\}$ faces [3].

大きさがあり[3,10],今回我々が合成したケイ酸オキシアパタイトに比べてけた違いに大きい。成長が進むに連れて柱状結晶の先端部の晶相が変化した可能性は否定できないが、それ以外にも、化学組成や合成法に由来する何か本質的な違いが晶相の変化に関与しているように思われた。今後は育成条件を工夫し、もう少し大型の結晶を育成して晶相を比較する予定である。

$\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 結晶の構造を SiO_4 四面体に注目して c 軸方向から投影したものを Fig.5 に示す。結晶の空間群は $P6_3/m$ で、最も高い対称要素は 6_3 らせん軸である。この 6_3 軸は単位胞の原点(O)を通る c 軸上にあり、その周りを M2 席にある 6 個の Pr と 12 個の SiO_4 四面体を取り囲む。この領域を A とし、その周りにおいて SiO_4 四面体の存在密度が比較的小さい領域を B とする。結晶中の原子密度の高い面の外側が表面になりやすいので、B 領域の外側面よりは A 領域の外側面が柱状結晶の側面になりやすいと考えられる。

一方、柱状結晶の先端部分ではどうであろうか? Fig.6 および Fig.7 に示すように、 $\{11\bar{2}1\}$ あるいは $\{10\bar{1}1\}$ に垂直な方

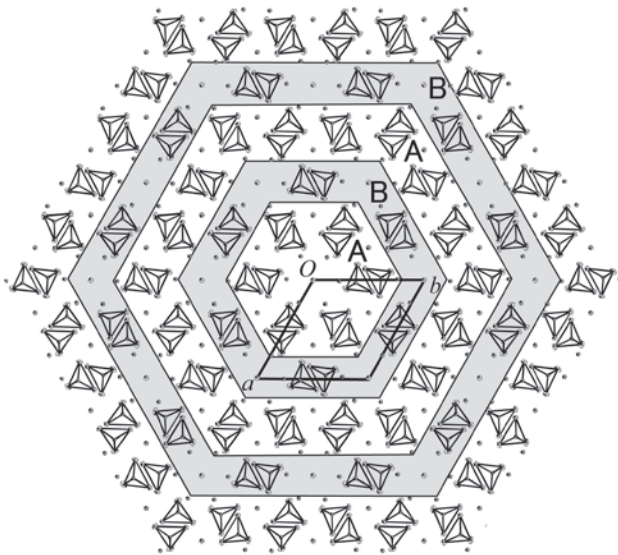


Fig.5 Schematic drawing of the $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ structure viewed along the c axis, emphasizing the difference in geometrical arrangement of SiO_4 tetrahedra in A and B hexagon shells surrounding the central 6_3 axis running through the origin O.

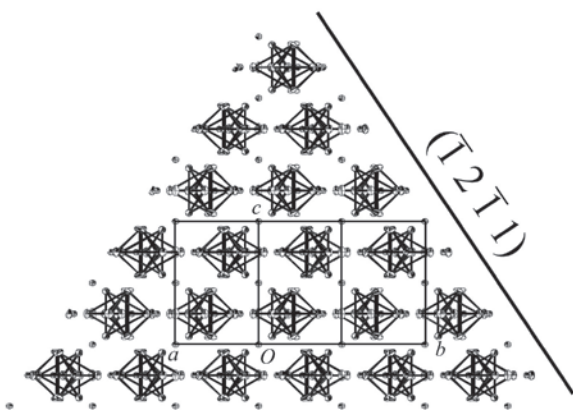


Fig.6 Schematic drawing of the $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ structure near the end of the hexagonal prism viewed along the a' axis. The crystal face $(\bar{1}2\bar{1}1)$ in the $\{11\bar{2}1\}$ family lies perpendicular to the sheet and along the thick line in the figure.

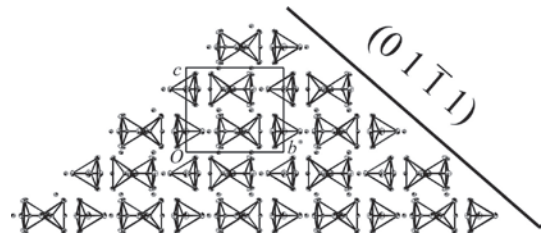


Fig.7 Schematic drawing of the $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ structure near the end of the hexagonal prism viewed along the a axis. The crystal face $(01\bar{1}1)$ in the $\{10\bar{1}1\}$ family lies perpendicular to the sheet and along the thick line in the figure.

向にそって原子密度の濃淡の差の大きい領域が互層する。すなわちこれらの面が結晶の表面を構成しやすいと推定される。前者が SrCl_2 フラックスから育成されたケイ酸オキシアパタイトであり、後者が NaCl フラックスから育成されたリン酸塩素アパタイトである[3,10]。

両者の違いをもう少し詳しく見てみよう。Fig.6 では $(\bar{1}2\bar{1}1)$ に垂直な方向に沿って、四面体密度の高い領域とゼロに近い領域とのコントラストが明瞭である。一方、Fig.7 の $(01\bar{1}1)$ に垂直な方向にはそのコントラストがやや弱くなり、界面もデコボコしている。したがって $(\bar{1}2\bar{1}1)$ のほうが $(01\bar{1}1)$ よりも表面エネルギー密度が小さいと思われる。しかしその差はおそらくわずかなもので、どちらの面が最終的に残るかはフラックス濃度や温度勾配など種々の条件に依存するのである。また、四面体型錯イオンである $[\text{SiO}_4]^{4-}$ と $[\text{PO}_4]^{3-}$ の電荷の違いも表面エネルギー密度に影響すると思われる。

4. 結論

塩化ストロンチウムをフラックスとして用い、 $\text{SrPr}_4(\text{SiO}_4)_3\text{O}$ 単結晶をフラックス法で合成した。フローティングゾーン法やチョクラルスキー法など、融体から合成する従来のケイ酸オキシアパタイト単結晶の製造法にくらべ、 1100°C という大変低い温度で良質の結晶ができることをはじめて示した。希土類ケイ酸オキシアパタイトは近年酸素イオン導電体として種々の応用が期待される物質であり、その低温合成は重要な意味をもつと思われる。また、合成した結晶の晶相は、いままでフラックス法で合成されたリン酸塩素アパタイトのそれとはやや異なっていた。その差異について構造的観点から考察した。

謝辞

本研究は文部科学省科学研究費補助金一般 B(課題番号 22360272)および一般 A(課題番号 18206071)の補助のもとに行われた。

References

- 1) M. Pasero, A. R. Kampf, C. Ferraris, I. V. Pekov, J. Rakovan, T. J. White, *European Journal of Mineralogy*, **2010**, 22, 163.
- 2) S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, Y. Sadaoka, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 1801.
- 3) S. Oishi, N. Michiba, N. Ishizawa, J. C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1999**, 72, 2097.
- 4) A. Ito, H. Aoki, M. Akao, N. Miura, R. Otsuka, S. Tsutsumi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1988**, 96, 305 [in Japanese].

- 5) R. H. Hopkins, G. W. Roland, K. B. Steinbruegge, W. D. Partlow, *J. Electrochem. Soc.*, **1971**, 118, 637.
- 6) S. Nakayama, M. Sakamoto, M. Higuchi, K. Kodaira, M. Sato, S. Kakita, T. Suzuki, K. Itoh, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **1999**, 19, 507.
- 7) T. Kinoshita, T. Iwata, E. Béchade, O. Masson, I. Julien, E. Champion, P. Thomas, H. Yoshida, N. Ishizawa, K. Fukuda, *Solid State Ionics*, **2010**, 181, 1024.
- 8) T. Sakakura, M. Kamoshita, H. Iguchi, J. Wang, N. Ishizawa, *Acta Crystallogr. E*, **2010**, 66, i68.
- 9) L. W. Schroeder, M. Mathew, *J. Solid State Chem.*, **1978**, 26, 383.
- 10) S. Oishi, M. Mitsuya, T. Suzuki, N. Ishizawa, J. C. Rendon-Angeles, K. Yanagisawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2001**, 74, 1635.