

原著論文

LiCl-NaCl 混合フラックスからの Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶の低温育成と  
メソポーラスシリカを用いた反応促進効果

青木淑恵<sup>1</sup>, 神谷雄人<sup>2</sup>, 是津信行<sup>3</sup>, 齋藤永宏<sup>1,3,4,\*</sup>

<sup>1</sup>名古屋大学大学院工学研究科マテリアル理工学専攻, 464-8603 名古屋市千種区不老町

<sup>2</sup>信州大学工学部環境機能工学科, 380-8553 長野県長野市若里 4-17-1

<sup>3</sup>名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター, 464-8603 名古屋市千種区不老町

<sup>4</sup>名古屋大学未来社会創造機構, 464-8603 名古屋市千種区不老町

Low-Temperature Growth of Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> Crystals from LiCl-NaCl Mixed Flux  
Enhanced by the Use of Mesoporous Silica

Yoshie AOKI<sup>1</sup>, Yuto KAMIYA<sup>2</sup>, Nobuyuki ZETTSU<sup>3</sup>, Nagahiro SAITO<sup>1,3,4,\*</sup>

<sup>1</sup>Materials, Physics and Energy Engineering, Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

<sup>2</sup>Department of Environmental Science & Technology, Faculty of Engineering, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553

<sup>3</sup>Green Mobility Collaborative Research Center, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

<sup>4</sup>Institute of Innovation for Future Society, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603

Received November 17, 2014; E-mail: hiro@rd.numse.nagoya-u.ac.jp

Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystal growth was conventionally performed by using Czochralski method at above 1950 °C. In order to decrease the growth temperature and simplify the process complexity, we propose a facile Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystal growth process based on flux method. A mixed flux system of LiCl-NaCl provided the idiomorphic Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> crystals with one dimensional structure at 1300 °C. Furthermore, using a mesoporous silica as a Si source accelerates the reaction kinetics faster.

Key Words: Flux Growth, Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, Low-Temperature Growth, Mesoporous Silica

1. 緒言

ケイ酸塩は地殻を構成する物質として非常に多く含まれており、工業材料としてきわめて重要である。その骨格をなす Si と O の結合強度や結合角度の自由度の大きさから、熱的および化学的に安定な多くの結晶構造を形成することが知られている。このような特長をもつケイ酸塩は、例えば、蛍光体のホスト材料としてさまざまな分野で用いられている。なぜなら、適切な希土類元素などをドープすることで、可視光、近紫外光、γ線あるいは X 線などの多様な励起源に効率良く応答するためである[1-3]。なかでも、ホスト構造に原子番号の大きな Gd が含まれるオルトケイ酸塩の一種である Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> は、高い光電効果の発現を期待できる。Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> の融点は 1950 °C と高く、一般にその結晶は大掛かりな装置を要するチョクラルスキー法で育成される[4]。Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> は単斜晶系に属し、格子定数は  $a = 9.1320 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.0630 \text{ \AA}$  および  $c = 6.7490 \text{ \AA}$  である[1]。その結晶構造を Fig.1 に示す。

われわれは、より低温で簡便に単結晶を育成できる方法としてフラックス法に注目した。溶液法の一つであるフラックス法は、溶媒(フラックス)を用いるため目的物質の融点よりもはるかに低い温度で結晶を育成できることを特長とする。ただし、フラックス法ではフラックスの種類が結晶育成の成否を分ける。結晶学的知見に基づきフラックスを選択する試みも多少検討されているが、その選択はとて難しく、現在

でも多くは経験的知見に依存する[5]。これまでに、LiF や NaF フラックスからの Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> 結晶の育成が報告されている[6]。しかし、フッ化物は水への溶解度が小さいため、結晶と

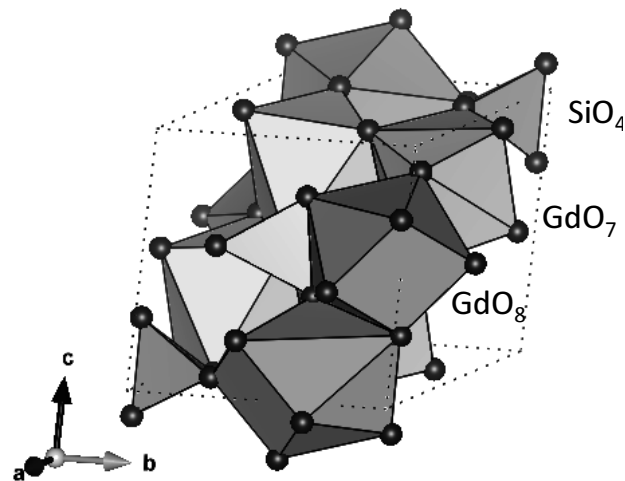


Fig.1 Crystal structure of Gd<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

フラックスの分離が難しい。今回、比較的低温での結晶育成を実現でき、結晶の回収が容易な塩化物をフラックスとして選択した。塩化物は、特に酸化物に対する溶解度が小さく、これまではフラックスとして敬遠される傾向であった。しかし、最近の大石・手嶋らの報告によると、フラックスとして塩化物を単独[7-9]あるいは複数混合して用いる[10-12]ことで、ケイ酸塩をはじめ、さまざまな酸化物結晶を育成できることが報告されている。塩化物フラックスは、結晶との分離が容易であることも魅力のひとつである。本研究では、塩化物フラックスから  $Gd_2SiO_5$  結晶をより低温で育成することを目的とした。これまでのフラックス法では、ケイ酸塩結晶育成の出発原料として粉末の  $SiO_2$  試薬が多用されてきた[6]。われわれは、メソポーラスシリカを出発原料として用いることで、より低温でケイ酸塩結晶をフラックス育成できると期待する。本研究で用いたメソポーラスシリカの平均粒径は約  $3.2 \mu m$  であり、個々の粒子には、直径  $1.9 nm$  の一次元メソ孔が二次元ヘキサゴナル配列した構造が存在する。77 K で測定した  $N_2$  吸着等温線の結果をもとに、BJH 法で算出した細孔容積と BET 表面積はそれぞれ  $0.50 cm^3 \cdot g^{-1}$ 、 $673 m^2 \cdot g^{-1}$  であった。一方、細孔を持たないシリカは、ポアの存在しない物質に典型的な II 型の  $N_2$  等温吸着曲線を示した。これらのことから、メソポーラスシリカは、バルクのシリカと比べてフラックスに対する溶解度の向上と他の溶質原料との反応性の増大を期待できる。

## 2. 実験方法

フラックス法による  $Gd_2SiO_5$  結晶の育成には、溶質成分の Gd 源には  $Gd_2O_3$  (特級試薬, 和光純薬) を、Si 源には  $SiO_2$  (特級試薬, 和光純薬) あるいはメソポーラスシリカ FSM-16 (TMSP-1.5, 太陽化学) を用い、フラックスには  $LiCl$  (特級試薬, 和光純薬) と  $NaCl$  (特級試薬, 和光純薬) の混合物 (モル比 7 : 3, 共晶温度約  $554 \text{ }^\circ C$ , 以降  $LiCl-NaCl$  と表記) を用いた。溶質濃度 20 mol% となるようにそれぞれの出発原料を秤量し、乾式混合した後、アルミナるつぼに充填した。それを電気炉に設置し、約  $50 \text{ }^\circ C \cdot h^{-1}$  で  $1100 \sim 1300 \text{ }^\circ C$  まで加熱し、その温度で 5 時間保持した。その後、約  $50 \text{ }^\circ C \cdot h^{-1}$  で  $500 \text{ }^\circ C$  まで冷却し、以降室温まで放冷した。最終的に、温水で過剰のフラックスを溶解除去し、得られた結晶を回収した。生成結晶の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM, JCM-7600, JEOL) で観察し、その結晶相を X 線回折 (XRD, MiniFlexII, RIGAKU) 法で同定した。さらに、エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS, JSM-7600F, JEOL) により、結晶内の組成分布を調べた。

## 3. 結果と考察

はじめに、溶質成分の Si 源として  $SiO_2$  を用い、保持温度  $1100$  および  $1300 \text{ }^\circ C$  で目的結晶のフラックス育成を試みた。Fig.2 に、それぞれの保持温度で得られた結晶の XRD パターンを示す。Fig.2(a) に示すように、 $1100 \text{ }^\circ C$  で育成するとケイ酸アパタイト骨格の一種である  $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  とともに、出発原料の  $Gd_2O_3$  の残存が観察された。得られた回折線の半値幅は比較的小さく、結晶性は良好であると期待できる。また、EDS 分析からも Na 成分は検出されないため、フラックスとの反応生成物は生成されないと結論づけた。保持温度を  $1300 \text{ }^\circ C$  に増大すると、得られた結晶相は主として  $Gd_2SiO_5$  となり、わずかに  $Gd_{9.33}(SiO_4)_6O_2$  の生成も確認された [Fig.2(b)]。特に、ICDD-PDF のパターンに比べ、 $211$  回折線 (約  $31^\circ$ ) が強く観察され、特定の結晶面の成長が示唆された。 $Gd_2SiO_5$  の結晶構造を鑑みると、 $a$  軸方向に成長しやすいこ

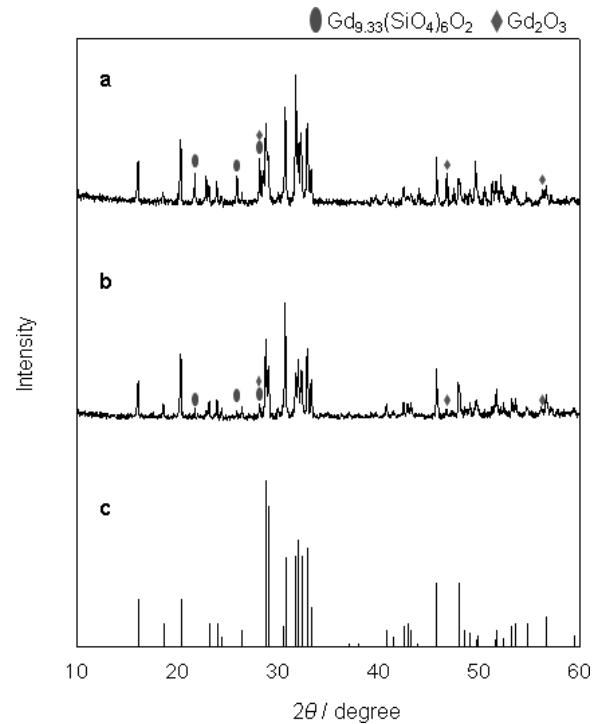


Fig.2 XRD profiles of the products flux-grown using  $SiO_2$  powder as a Si source: Holding temperature = (a)  $1100 \text{ }^\circ C$  and (b)  $1300 \text{ }^\circ C$ , and (c)  $Gd_2SiO_5$  ICDD-PDF (40-0287).

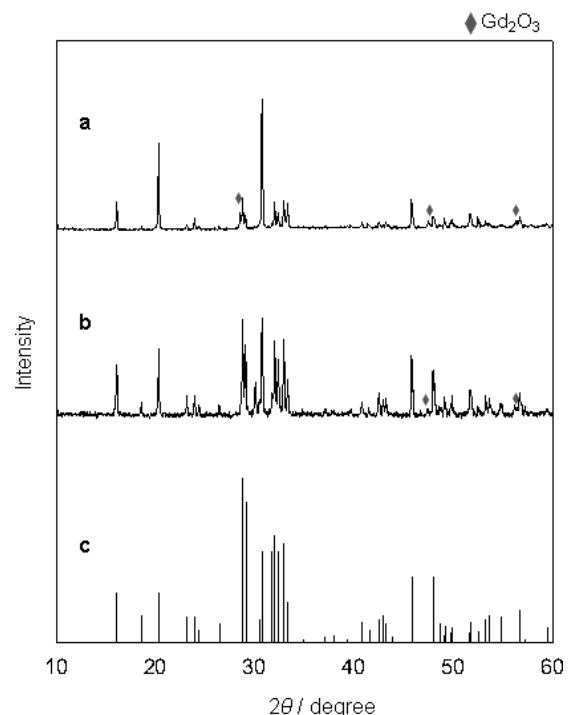


Fig.3 XRD profiles of the products flux-grown using mesoporous silica: Holding temperature = (a)  $1100 \text{ }^\circ C$  and (b)  $1300 \text{ }^\circ C$ , and (c)  $Gd_2SiO_5$  ICDD-PDF (40-0287).

とが予想されるため、フラックス育成することで自形の発達に兆候が現れたと考える。なお、これらの育成温度の場合、フラックスは蒸発するため、結晶化の駆動力はフラックスの蒸発である。いずれの保持温度の場合も、最終的にはフラッ

クスは 34 wt%以上蒸発した。以上の結果から、LiCl-NaCl 混合フラックスからは 1300 °C で目的結晶を育成できると判断する。

つぎに、溶質の Si 源をメソポーラスシリカに変更し、 $Gd_2SiO_5$  結晶をフラックス育成した。他の条件は出発原料に  $SiO_2$  を用いた場合と同じである。Fig.3 に、Si 源にメソポーラスシリカを用いて保持温度 1100 °C あるいは 1300 °C でフラックス育成した結晶の XRD パターンを示す。いずれの保持温度の場合も、ほぼ単一相として目的の  $Gd_2SiO_5$  の回折線が得られ、ごくわずかな  $Gd_2O_3$  が共存した。ただし、Fig.3 からも明らかなように、得られた XRD パターン(個々の回折線強度)は大きく異なる。1100 °C の場合、20 °と 30 °付近に強い回折線が見られた。これらは、それぞれ 200, 211 回折線であり、Si 源に  $SiO_2$  を用いて 1300 °C で育成したときに見られた自形の発達により顕著に現れた結果であると考えられる。さらに、メソポーラスシリカを用いて保持温度を 1300 °C に増大すると、その回折パターンは ICDD-PDF のそれとほとんど一致する強度比になった。保持温度の増大により、自形の発達は乏しくなるものの、結晶成長がより進行し、大型化した可能性が示唆される。なお、1100 °C でも十分に目的結晶が得られていることを踏まえると、XRD にて観察される  $Gd_2O_3$  は未反応の溶質成分ではなく、析出した結晶が分解することで生成した可能性もある。現段階では、 $Gd_2O_3$  の由来を断定できない。以上の XRD 分析結果をまとめると、メソポーラスシリカを出発原料に用いることで、本研究の狙い通りフラックスに対する溶解性(あるいは他の溶質成分との反応性)を高めることができ、より低温で目的結晶の  $Gd_2SiO_5$  結晶を育成できることがわかった。

Fig.4 に、上述の出発原料や保持温度で育成した  $Gd_2SiO_5$  結晶の SEM 像を示す。Si 源として  $SiO_2$  を用いて 1300 °C で育成した結晶の全体像が Fig.4(a) である。メソポーラスシリカを用いて 1100 °C で育成した結晶の全体像を Fig.4(b)、拡大像を Fig.4(c) とし、1300 °C で育成した結晶の全体像を Fig.4(d) とする。なお、 $SiO_2$  を用いて 1100 °C で育成した場合は目的結晶相が主ではないため、ここでは省略する。Fig.4 からも明らかなように、 $Gd_2SiO_5$  結晶の基本形状は柱状であった。また、側面が良く発達し、柱状の先端にはピラミッド面が存在する様子も観察された。Fig.3 の XRD パターンを考慮すると、側面では {211} 面、先端 {100} 面で安定化されてお

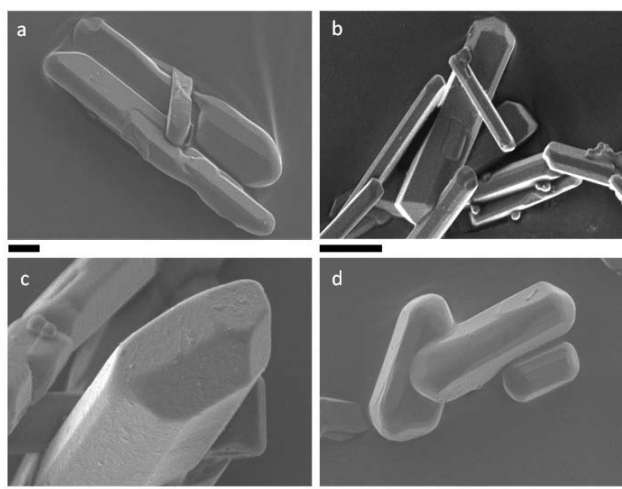


Fig.4 SEM images of the  $Gd_2SiO_5$  crystals flux-grown using (a)  $SiO_2$  powder and (b-d) mesoporous silica as Si sources. Holding temperature = (a) 1100 °C, (b, c) 1100 °C, and (d) 1300 °C. All scale bars are 2  $\mu$ m.

り  $Gd_2SiO_5$  の結晶構造から考えられる形状と矛盾しない。メソポーラスシリカを用いて 1300 °C で育成すると、その XRD パターンが粉末 XRD パターンと相似となる結果[Fig.3 (b)]は、予想したとおり、結晶の大型化(つまりオストワルト熟成)と丸みを帯びる形状変化に起因することが SEM 観察から明らかになった。このように SEM 観察からも、出発原料として用いたメソポーラスシリカの溶解性(あるいは反応性)の増大が、結晶成長に作用した結果であると考えられる。

#### 4. まとめ

LiCl-NaCl 混合塩化物フラックスからオルトケイ酸塩の一種である  $Gd_2SiO_5$  結晶を育成できた。特に、出発原料の Si 源としてメソポーラスシリカを用いることで、より低温で自形の発達した  $Gd_2SiO_5$  結晶が得られた。 $Gd_2SiO_5$  結晶の形状は柱状を基本とし、その両端にピラミッド面も観察された。また、発達した結晶面は滑らかな表面であった。メソポーラスシリカの細孔を上手に利用することで、フラックスに対する溶解度を向上できた(あるいは溶質間の反応を促進できた)結果であると考えられる。通常、チョクラルスキー法で 1950 °C で育成される  $Gd_2SiO_5$  結晶を、本研究では塩化物フラックス法により 1100 °C で育成できたことは非常に重要な意味をもつ。蛍光体開発などはコスト競争も激しく、より安価に作製する技術がもとめられる。さらに、1100 °C という比較的低温で結晶育成できたため、アルミナなどの支持基板表面での結晶層形成を実現できる可能性を秘める。さまざまな基材表面にこれらの蛍光体結晶層を形成できれば、シンチレータをはじめ、さまざまな工業材料としての展開も拓ける。本研究では、メソポーラスシリカというユニークな出発原料を用いることで、過去に報告例のあるフッ化物フラックスよりも環境負荷の小さな塩化物フラックスから目的結晶を育成できることを報告した。さらにメソポーラスシリカのような原料を用いることは、他の結晶育成でも応用できる。例えば、ナノシートやナノチューブなどの特徴的な形状の原料を用いれば、より低温で原料粉末形態を反映した形状の結晶を育成できる可能性がある。

$Gd_2SiO_5$  結晶育成においても、現在、育成条件の最適化などを継続しており、1100 °C 以下の保持温度でも目的結晶相を育成できる可能性は十分にあると期待する。

#### References

- 1) T. Utsu, S. Akiyama, *J. Cryst. Growth.*, **1991**, 109, 385.
- 2) H. Ishibashi, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **1990**, A294, 271.
- 3) H-H. Huang, B. Yan, *Inorg. Chem. Comm.*, **2004**, 7, 595.
- 4) V. G. Bondar, V. I. Krivoshein, V. P. Martynov, L. L. Nagornaya, V. D. Ryzhikov, *Funct. Mater.*, **2005**, 12, 196.
- 5) S. Oishi, T. Shishido, K. Teshima, *Hurakkusu Seicho no Hanashi*, Nikkan Kogyo Shinbunsha, **2007**.
- 6) S. Oishi, M. Hirao, *Chem. Lett.*, **1991**, 333.
- 7) K. Teshima, S-H. Lee, Y. Mizuno, H. Inagaki, M. Hozumi, K. Kohoma, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2010**, 10, 4471.
- 8) K. Teshima, H. Inagaki, S. Tanaka, K. Yubuta, M. Hozumi, K. Kohama, T. Shishido, S. Oishi, *Cryst. Growth Des.*, **2011**, 11, 4401.
- 9) K. Kawashima, M. Hojamberdiev, H. Wagata, K. Yubuta, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, 15, 333.
- 10) Y. Mizuno, N. Zettsu, H. Inagaki, S. Komine, K. Kami, K. Yubuta, H. Wagata, S. Oishi, K. Teshima, *CrystEngComm*, **2014**, 16, 1157.

- 11) N. Zettsu, Y. Mizuno, H. Kojima, K. Yubuta, T. Sakaguchi, T. Saito, H. Wagata, S. Oishi, K. Teshima, *Cryst. Growth Des.*, **2014**, *14*, 5634.
- 12) F. Zhang, A. Yamakata, K. Maeda, Y. Moriya, T. Takata, J. Kubota, K. Teshima, S. Oishi, K. Domen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *134*, 8348.

Present address

是津信行：信州大学先鋭領域融合研究群環境・エネルギー材料科学研究所，380-8553 長野県長野市若里 4-17-1