

鍾乳石を模倣した水溶液滴下法による結晶成長法

宮崎英敏*・安達信泰・太田敏孝

* 島根大学総合理工学部物質科学科

〒 690-8504 島根県松江市西川津町 1060

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

Crystal Growth by Solution Dropping Technique Mimicking Stalagmite Growth in Nature

Hidetoshi Miyazaki*, Nobuyasu Adachi and Toshitaka Ota

*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University

Nishikawatsu 1060, Matsue, Simane 690-8504 JAPAN

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology

Asahigaoka 10-6-29, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

This review describes “Solution Dropping Technique” as a new type of crystal growth method, which mimics a stalagmite growth in nature. We have synthesized various crystals such as calcite, ADP-KDP, alum and TGS-TGSP by this solution dropping technique, and evaluated some chemical and physical properties.

1. はじめに

古来より多くの焼結体や単結晶などのセラミックスづくりは、自然界における岩石や鉱物等の生成過程を模倣することにより発展してきた。筆者らは、環境調和セラミックスの原点として、自然界に存在する様々な物質や現象をものづくりの基礎として再認識し、それらを利用したり、精緻な構造やプロセスを模倣したりすることにより、新規セラミックスを創製することを試みている。例えば、珪化木を模倣した多孔体セラミックスの作製やコンニャク石を模倣した可撓性セラミックスの作製などがある。本稿では、環境低負荷プロセスとして水溶液からのセラミックスの作製に関し、鍾乳石の下にできる石筍の成長過程を模倣した水溶液滴下による結晶成長について紹介する。

2. 水溶液滴下法の原理

鍾乳石およびその下に生成する石筍は、石灰岩が地下水や雨水に溶けた炭酸カルシウムの水溶液が、洞窟の天井などを伝って炭酸ガスを放出しながら一滴ずつ落下する際、過飽和となってその上下の位置に炭酸カルシウム(カルサイト)結晶として析出固化したものである。これ

らの中には、結晶方位を持って成長するものもあり、ほとんど単結晶に近いものもみられる。

鍾乳石や石筍と同様な形態を示すものとして、氷柱やその下に生成する氷筍がある。これらは過冷却された水が屋根などから滴下する際に結晶固化し、その上下の位置に成長したものである。この氷筍の成長する過程は、結晶成長法の一つであるベルヌーイ法と同様である。すなわち、粉末原料を少量ずつ上部から落下させ、その途中で火災により溶融させる。この溶融液滴がさらに落下していき、温度降下により過冷却融体となり、下部に設置された種結晶上に結晶成長するというものである。一方、本水溶液滴下法は、過飽和水溶液からの析出固化を利用するものである。

一般に水溶液からの結晶成長法としては、温度差法、温度降下法、蒸発法などがあり、過飽和状態を温度変化あるいは溶媒の蒸発によって達成し、これを対流などによって種結晶上に移動させる。そして、結晶成長の間の環境は、ほぼ一定の条件下にある。これに対し、本方法では、原料溶液と成長結晶が別々の場所にあるため、それぞれ異なる環境を独立して制御でき、また、滴下速度の調節により成長速度の制御も可能と考えられる。図1は、水溶液滴下法の概念図で、例えば、(a) 滴下する水溶液が飽和あるいは未飽和であっても、種結晶上では温度

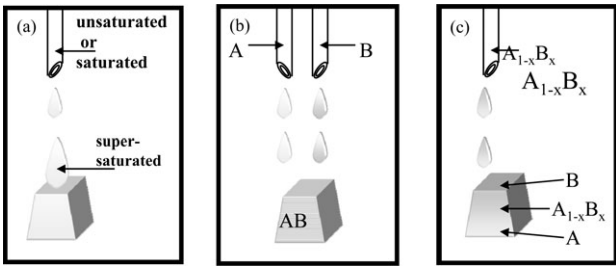


図 1. 水溶液滴下法の概念図、(a) 通常の滴下法、(b) 2 種類の溶液を 1 種類の基板上に滴下させる方法、(c) 得られる結晶の組成を傾斜させて作製する方法

などの制御により任意の過飽和溶液にでき、極端な温度差の設定も可能である。また、(b) のように、A の溶液と B の溶液を別々に滴下して、種結晶上で反応させることにより、AB という結晶を析出、成長させる、いわゆる CVD 気相反応法と同様な結晶成長が可能である。さらに、(c) のように、原料溶液組成を時間とともに徐々に変化させることにより、一つの単結晶中で組成が傾斜した結晶を作製することも可能となる。

3. カルサイト結晶の作製¹⁾

自然界における鍾乳石及び石筍の生成過程を模倣し、炭酸カルシウム水溶液を原料として用い、図 2 に示すようなカルサイトの析出を行った。2℃ に調製した 0.006mol/l 炭酸カルシウム飽和水溶液を 40℃ に保ったカルサイト単結晶 (104) 面基板上に速度 1ml/min で滴下した。炭酸カルシウム水溶液は、溶液温度が上昇するに従って、炭酸カルシウムの溶解度が減少する。滴下する溶液の温度は基板よりも低く、従って、基板上での炭酸カルシウム溶液の溶解度は低くなるため、カルサイトの結晶が析出すると考えられる。このように滴下を行った結果、方位が揃ったカルサイト微結晶が析出した (図 2 下)。

また、前述の図 1(b) のように、それぞれ 20℃ で 0.12mol/l の濃度に調製した塩化カルシウム (CaCl₂) 溶液

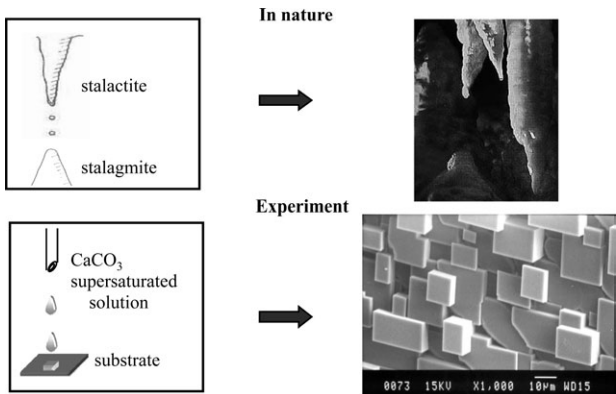


図 2. (上) 自然界における鍾乳石の生成、(b) 炭酸カルシウム水溶液の滴下による炭酸カルシウム結晶の析出

と炭酸ナトリウム (Na₂CO₃) 溶液を基板上に別々に同じ速度 (1ml/min) で滴下させて、種結晶上で反応させる実験を行った。それぞれの溶液の濃度は 0.12mol/l であるため、基板上での両溶液の濃度は理論上では半分の 0.06mol/l となる。この濃度は、同じ温度での炭酸カルシウム溶液の飽和濃度の約 10 倍である。図 1(b) に示すように、急激に大過剰な濃度の炭酸カルシウム溶液を作り出すことにより、CaCO₃ 飽和溶液の滴下と比べて数倍の速さでカルサイト結晶を析出させることも可能であった。

4. リン酸二水素カリウム-リン酸二水素アンモニウム系結晶の作製²⁾

リン酸二水素カリウム KH₂PO₄ (KDP)、リン酸二水素アンモニウム NH₄H₂PO₄ (ADP) は、光学結晶・電気光学結晶などの応用が期待され、研究が行われている。KDP、ADP 共に水に容易に溶解し、かつ同じ結晶構造を有するため³⁾、これらの結晶および KDP-ADP が固溶した結晶 (K_xA_{1-x}DP) は、本滴下法により容易に作製出来ると考えられる。

KH₂PO₄ (和光純薬)、NH₄H₂PO₄ (和光純薬) 粉末を出発原料として、原料水溶液を種々の濃度で調製した。この溶液の温度を 40℃ とし、基板に KDP 種結晶を用いて、18℃ に保った基板上に原料溶液を滴下した。得られた結晶の形は、固溶濃度 x (K_xA_{1-x}DP) および原料溶液の過飽和度によって大きく変化した。概要を図 3 に示す。過飽和度や固溶濃度によって、結晶の形は大きく変化した。得られた全ての試料の結晶構造は正方晶の単相であった。得られた試料の格子定数は組成に対応して連続的に変化していることも、XRD により確認された。

以上のように、水溶液滴下法によって、2 元系の組成が固溶した試料を容易に作製できることが示された。

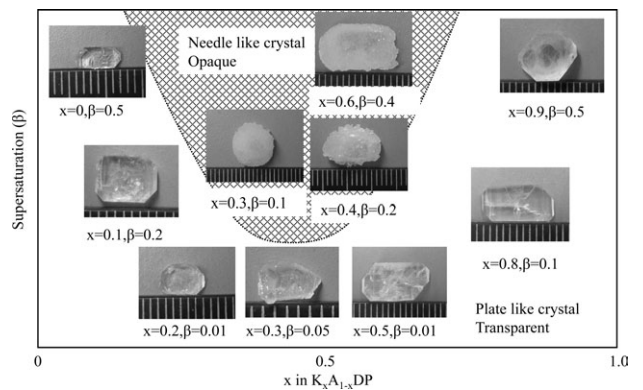


図 3. 過飽和度および組成を変化させて作製した KDP-ADP 結晶の外観写真

5. 組成傾斜アルミニウムカリウムミョウバン-鉄アンモニウムミョウバン結晶の作製⁴⁾

4.の実験より、滴下法によって、2元系の組成が固溶した試料を容易に作成出来ることが分かっている。そこで、2元系の組成が容易に置換される原料を用いて、組成を傾斜させた試料の調製を試みた。

アルミニウムカリウムミョウバン $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ と鉄アンモニウムミョウバン $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ 結晶を、同様に溶液滴下法により作製した。さらには、図1(c)の様に、アルミニウムカリウムミョウバン $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ と鉄アンモニウムミョウバン $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ の系で、種結晶上へ滴下する水溶液組成を少しずつ鉄アンモニウムリッチへと変化させて結晶成長を行った。その結果、図4に示すように、中心の種結晶とほぼ相似の形で成長し、内部はアルミニウムおよびカリウムリッチで、外側は鉄リッチの結晶が得られた。

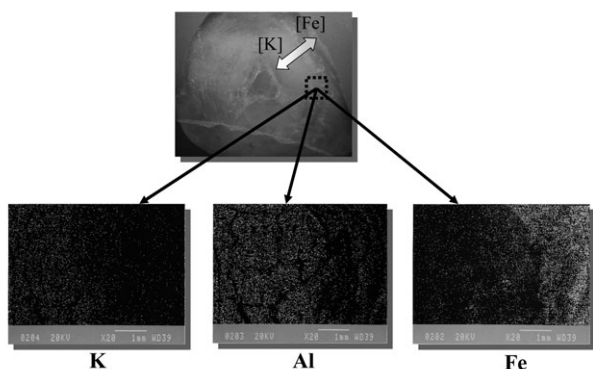


図4. 組成を傾斜させたアルミニウム-カリウムミョウバン結晶

6. 硫酸グリシン-リン酸グリシン傾斜材料の作製⁵⁾

硫酸グリシン $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (TGS) は、焦電性光学結晶・強誘電体結晶として知られている。TGSのキュリー点は $49^\circ C$ であり、この温度での誘電率は約3000程度と大きな誘電率を示す⁶⁾。TGSは、硫酸基をリン酸基に置換することができ(燐酸グリシン $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (TGSP))、この置換によってキュリー点をシフトさせることが出来る。ミョウバン系の実験から、本滴下法を用いることで、組成が傾斜した結晶の作製が可能であることを示した。そこで、TGS-TGSP溶液の濃度を変化させて滴下することによって、組成が傾斜したTGS-TGSP材料を合成し、誘電率の温度依存性が小さいTGS-TGSP誘電体の合成を試みた。

グリシン、硫酸およびリン酸を出発原料として用いた。これらを $40^\circ C$ でTGSおよびTGSPが飽和となるように

蒸留水を加え、溶解させた。得られた溶液を、TGS種結晶に $1ml/min$ の速度で医療用点滴セットを用いて滴下した。滴下溶液の温度は $40^\circ C$ 、基板温度を $15^\circ C$ とした。試料の組成は、 $TGS_{1-x}P_x$ において、 x を0から0.05ずつ0.5まで増加させ、図5(a)のように、溶液の濃度を逐次変化させて結晶を作製した。

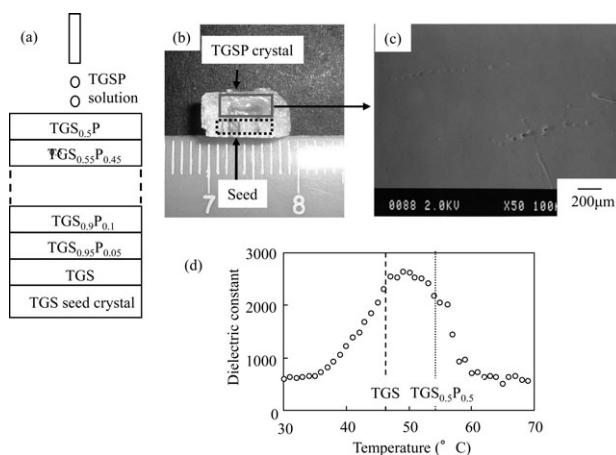


図5. (a) 滴下法によるTGS-TGSP組成傾斜材料合成の概略、(b) 得られたTGS-TGSP組成傾斜材料の外観写真、(c) 得られたTGS-TGSP組成傾斜材料の微構造、(d) TGS-TGSP組成傾斜材料の誘電率の温度変化

得られたTGS-TGSP組成傾斜結晶の外観を図5(b)に、微構造を図5(c)に示す。傾斜化させた結晶は、連続的に作製されていることが分かる。微構造の観察より、クラックや歪みなども特に見られなかった。この様にして得られた試料について、LCRメーター (HP4284A) を用いて、室温から $70^\circ C$ の範囲で、 $1kHz$ の周波数で誘電率測定を行った (図5(d))。得られた試料は、 $46^\circ C$ から $54^\circ C$ の範囲で誘電率 $2450 \pm 7\%$ を示した。つまり、滴下法によるTGS-TGSP傾斜材料の合成により、温度依存性の少ない誘電材料を容易に合成することに成功した。

7. おわりに

本稿で紹介した結晶は、程度の差はあるがいずれも水に溶解する物質であり、本水溶液滴下法により、結晶成長は当然の結果である。一方、これまでベルヌーイ法やフラックス法など高温において合成されてきた ZnO 、 TiO_2 、 SnO_2 、 $KNbO_3$ などの水に不溶の酸化物結晶が、水溶液から水酸化物やアモルファスの形でなく、直接、酸化物の形で析出する場合があることや、図1(b)に示したように化学反応を用いた結晶成長も考えられることから、今後、水に不溶の結晶に対して、本水溶液滴下法を適用し、結晶成長を試みる予定である。

参考文献

- 1) H. Miyazaki, M. Mizutani, T. Yamashita, H. Aoyama, H. Seue and T. Ota, *Mater. Res. Bull.*, **41** (2006) 1272.
- 2) H. Miyazaki, Hideaki Seue, Nobuyasu Adachi, Toshitaka Ota, M. Mizutani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90** (2007) 4023.
- 3) A Boukhris, MSouhassou, C Lecomte, B Wyncke and A Thalal, *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10** (1998) 1621.
- 4) 瀬上英明, 水谷守, 太田敏孝, 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター年報, **11** (2001) 17.
- 5) H. Miyazaki, M. Mizutani, K. Matsui, H. Ota., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46** (2007) 6741.
- 6) G. Arunmozhi, S. L.-Mendez, E.M. Gomes, *Mater. Lett.*, **44** (2000) 237.