

## 研究成果報告書

所属機関  
山口大学 大学院生成科学研究科

職名  
助教

氏名  
麻川 明俊

## 研究テーマ

水熱環境下でのノルセサイトBaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>の結晶成長のその場制御

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

水熱とは高压下（数気圧～20MPa）100℃以上で存在する水のことを指す。水

熱を使うと難溶性結晶でさえも溶解（水晶をも溶かす）させることができ、結晶成長も加速できると言われている。更に、水熱条件中での結晶化方法（水熱合成法）は融液からの結晶成長法または焼結法（一般的な手法）に比べ、1000℃も低温で結晶化できるため、省エネルギーな材料合成方法である。しかしながら、合成条件を見出すことは難しく、広く使用される育成方法とはなっていない。その主たる原因に、水熱合成ではオートクレーブと呼ばれる耐圧・耐熱の密閉容器を利用することが挙げられる。容器内部を直接観察することができないことから、水熱条件での結晶成長はブラックボックス化しており、材料合成する上で最適条件を求める上で長時間を要するのが現状である。

本研究では、水熱合成時に1分子高さレベルでその場観察できれば、欠陥（例えば、流体包有物：溶液の結晶への取り込み）の生成や結晶のいびつ化（樹枝状化（歪を持つようになる））をその場制御でき、迅速且つ容易に最適な合成条件を見いだせると発想した。

これまでの高温・高压下でのその場観察の研究例は僅か3例と少ない（Ohmoto *et al.* Nature 1991/1993、佐藤 高压力の科学と技術 2011）。一方、申請者は部品メーカーとその場観察装置を水熱下へ応用することを高压共同で検討してきた（2015-16年）。実際に2017年度から科研費若手Bの支援よりその場観察セルの開発に着手している。また、申請者はこれまで、レーザー共焦点微分干涉顕微鏡を用いて水蒸気から成長する氷結晶の結晶成長を1分子高さレベルでその場観察を行ってきた（2012-2014）（図1）。

これらの経験を活かし、本提案ではノルセサイト結晶BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いてナノから1分子高さレベルまでの水熱環境での結晶育成技術を確立する。ノルセサイトは圧電効果を有するため、本提案によってシステムを確立できれば、光学用途として高品質な圧電単結晶利用することができるようになることを期待できる。それにより、音響素子（AO素子）または遅延線素子等への応用が可能となる。

## 2. 研究成果および考察

申請期間内にはノルセサイト育成のその場制御方法を確立し、高品質な結晶を作製する上で必要な成長速度などの基礎的な計測を行った。また、大型結晶の育成にも挑戦した。

- 二光束干渉計の光学系の設置

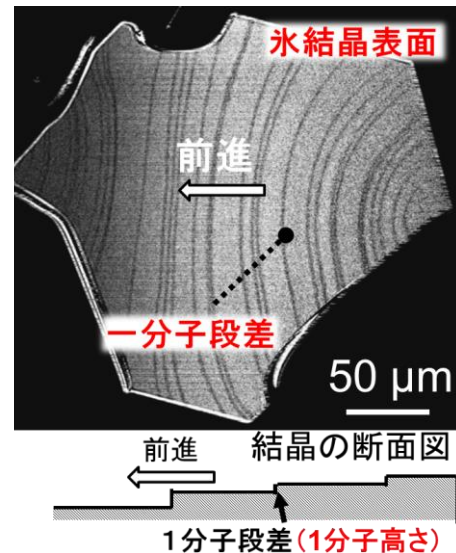


図1 レーザー共焦点微分干涉顕微鏡で観察された水蒸気から成長する氷結晶表面の1分子高さの段差（単位ステップ）。一般的な結晶化は、単位ステップの前進により、一層分を満たし結晶成長する（Asakawa *et al.* Cryst. Growth Des. 2014）。

本研究では、当初、反射型もしくは透過型のみの二光束干渉計を設置する予定であった。しかしながら、OPTICAL DESIGN MAKIの真木孝雄氏との設計により、最近、反射型/透過型干渉計と微分干渉光学顕微鏡を組み合わせた光学顕微鏡の設置に成功した(図2)。それにより結晶面に対して垂直方向にナノスケールでの観察、溶液近傍の濃度場の計測が可能となった。一方で、対物レンズ直下にあるプリズムの影響により10倍の対物レンズしか使用できないという問題が残った。現在、高倍で観察できるように光学系の更なる改良に取り組んでいる。

● 観察用チャンバーにポンプの設置と窓材の検討

ポンプを用いた加圧で、高温のチャンバー内に大気圧中の溶液を導入できる観察装置を完成させた。それにより、大気圧中で作った溶液を過飽和溶液としてチャンバー内に供給することが可能になった。

観察チャンバーの窓材については、微分干渉コントラストを十分に示す耐圧の材料、厚さを検討した。選定した窓材を通して、共同研究先の北大低温研に設置のレーザー共焦点微分干渉顕微鏡を用い、その場観察に取り組んだ。この高分解能光学顕微鏡はカバーガラス越しに3.8 Å高さを検出できる顕微鏡である。図2は室温中ではあるが、高圧下での観察結果である。窓材越しにMgCl<sub>2</sub>結晶の一分子段差(ステップ)が結晶の中心から外側に向かって前進する様子が観察できた(図3)。このことから、作製した水熱その場観察装置は一分子段差観察においても有用と分かった。

● 水熱条件下でのノルセサイト結晶での結晶成長

大気圧下と水熱条件下での結晶成長を観察し、比較により水熱条件下での結晶成長の特徴を調べた。

大気圧下で、0.3M MgCl<sub>2</sub>、0.3M BaCl<sub>2</sub>、0.125M NaHCO<sub>3</sub>の順番で種々の温度の水溶液に混合すると、混合直後に針状のウィッセライトBaCO<sub>3</sub>が一瞬のうちに生成した。そこで、X-ray回折装置及び光学顕微鏡によるEx-situ観測により、ウィッセライトからのノルセサイトの生成機構を調べた。その結果、ノルセサイトは固相転移ではなく、ウィッセライトからの溶液を介した成長(溶液媒介相転移)より生成することが明らかになった。ノルセサイトの誘導期は温度の増加と共に3400min(60°C)から90min(90°C)まで短くなった。また、ノルセサイトの成長速度は0.4nm/minであり、大気圧中で100µmのノルセサイトを育成するためには2カ月程度要することが分かった。

ICP発光分光測定、全有機炭素計測によるノルセサイトの溶解度計測では、温度が増加するにつれて、最安定のノルセサイトと準安定のウィッセライトの溶解度差は大きくなると分かった。すなわち、平衡論の観点から温度が高くなるに従いノルセサイトが生成しやすくなるということが見出された。

次に、研究室で作製した水熱中をその場観察できるチャンバーを用いて、水熱条件下(3MPa)でのノルセサイトの結晶成長のその場観察に挑戦した。溶液は大気圧中と同様の濃度のものを使用した。その場観察では、ノルセサイトがウィッセライトから溶液を介

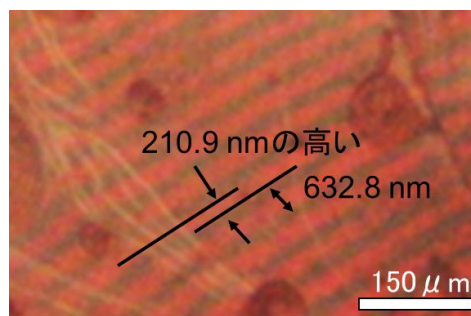


図2 開発した干渉計-微分干渉顕微鏡で観察した水熱条件下(3MPa、80°C)の炭酸カルシウム表面。干渉縞の間隔は光源の波長と対応。微分干渉により段差のコントラストが強調され、縞のずれより高さを計測した。

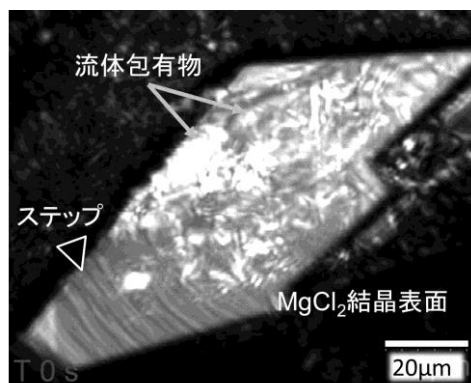


図3 高圧下(3MPa)でのMgCl<sub>2</sub>結晶の一分子段差

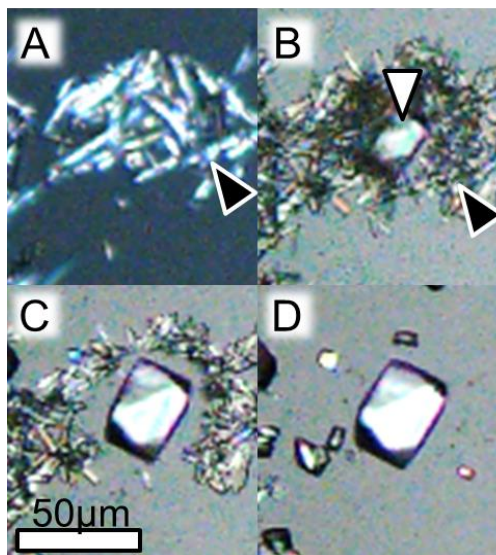


図4 水熱条件下(3MPa)でのノルセサイトの結晶成長のその場観察。(A):室温;(B):145°C;(C):150°C;(D):150°C(5°C/minで昇温、150°Cに達して10分後)。白矢印頭:最安定結晶、黒矢印頭:準安定の針状結晶。針状結晶が溶解しながら最安定の菱面体結晶が生成。



して生成する様子を直接観察することに成功した。水熱条件下ではノルセサイトの長軸方向の成長速度はおよそ15nm/minであり、大気圧下の70°Cに比べて40倍も大きくなった。一方、ウィッセライトがなくなった後はほとんど結晶成長しなかった。これにより水熱条件下でのノルセサイトの育成では、水溶液成長ではなく溶液媒介相転移を利用するべきという方針を得た。

次に、市販のウィッセライトの単結晶をチャンバー内に入れて水熱合成した、その結果、ノルセサイトはウィッセライトの上で不均一核生成し、その後ウィッセライトの表面は溶解しながら、ノルセサイトは結晶成長した(図4)。このことから、ウィッセライトはノルセサイトへのBa<sup>2+</sup>の供給源だけでなく、ノルセサイトの核生成・成長の障壁を下げる役割を担っているということが明らかになった。

● 水熱条件で大型のノルセサイト結晶の育成

作製したその場観察チャンバーを用いた水熱合成のその場育成により、わずか1~2日で50~100μmの結晶を合成することに成功した。

### 3. 将来展望

塩の再結晶のように大きな結晶を作るためには、ノルセサイトの溶解度を改善する必要がある。現在、硝酸アンモニウムや塩化ナトリウムの添加が有効と考えており、それらのノルセサイトの溶解度に及ぼす影響を調べている。その場観察装置と添加物による塩溶効果を適切に使い、効率よい巨大ノルセサイトの育成条件を明らかにする。また、レーザー共焦点微分干渉計や干渉計—微分干渉顕微鏡を用いて、水熱中のノルセサイトの結晶成長の律速過程を調べていく予定である。

### 4. 研究発表

- [1] 越後至, 麻川明俊, 畝田廣志, 小松隆一, “ノルセサイト BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶化に及ぼす硝酸アンモニウム添加の影響”, 日本地球惑星連合 2019, 2019年5月
- [2] 麻川明俊, 畝田廣志, 越後至, 小松隆一, “ノルセサイトの溶液媒介相転移キネティクス”, 日本地球惑星連合 2019, 2019年5月
- [3] 越後至, 麻川明俊, 畝田廣志, 小松隆一, “ノルセサイト BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶化に及ぼす硝酸アンモニウム添加の影響”, MRS-J 山口大学支部研究発表会, 2019年1月
- [4] 麻川明俊, 畝田廣志, 越後至, 小松隆一, “ノルセサイトの溶液媒介相転移”, 結晶成長の数理, 2018年12月
- [5] 麻川明俊, 畝田廣志, 越後至, 小松隆一, “ノルセサイトの溶液媒介相転移キネティクス”, 27th Annual Meeting of MRS-Japan, 2018年12月
- [6] 畝田廣志, 麻川明俊, 小松隆一, “水溶液からのノルセサイト BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の結晶化”, 27th Annual Meeting of MRS-Japan, 2018年12月
- [7] 畝田廣志, 麻川明俊, 越後至, 小松隆一, “ノルセサイト BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の溶解度の温度依存性”, 日本セラミクス協会九州支部秋季大会研究発表会, 2018年11月
- [8] H. Asakawa, H. Uneda, I. Echigo, R. Komatsu, “Solution-mediated transformation of norsethite crystals”, ISSCGF2018 (秋保), 2018年11月 (国際学会)
- [9] 麻川明俊, 畝田廣志, 越後至, 小松隆一, “エナジーダイアグラムから見るノルセサイトの溶液媒介相転移”, 日本結晶成長学会, 2018年10月
- [10] 麻川明俊, 畝田廣志, 小松隆一, 圧電材料・デバイスシンポジウム 2018 (仙台) ”炭酸塩を用いた新規圧電結晶 BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の水溶液からの合成”, 2018年2月 (国際学会)
- [11] H. Asakawa, H. Uneda, R. Komatsu, A. Kitakaze, IUMRS-ICAM 2017 (Kyoto), “Growth of Norsethite Crystals BaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> under Atmospheric Pressure” 2017年11月 (国際学会)

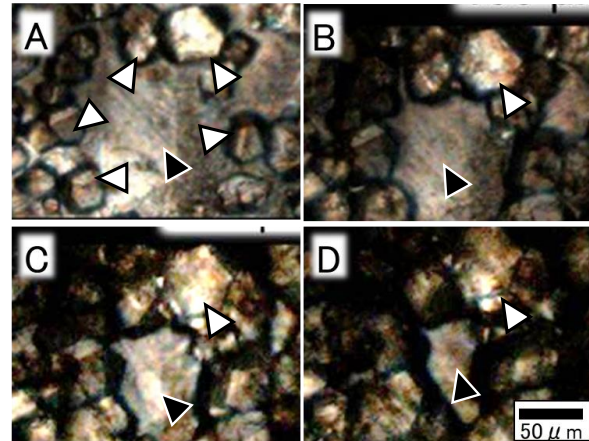


図 5 水熱条件下 (150°C、3MPa) でのウィッセライト上のノルセサイトの結晶成長. (A) 0 min ; (B) 70 min ; (C) 180 min ; (D) 295 min (5°C/min で昇温、150°C に達してからの時間). 白矢印頭: 最安定のノルセサイト、黒矢印頭: 準安定のウィッセライトの表面. ウィッセライト上でノルセサイトが核生成・成長した. 成長速度は 60nm/min と大気圧下よりも 100 倍速かった.