硫酸鉛単結晶 (Anglesite) の水熱育成

菊田浩一・米田康人・余語利信・平野眞一

名古屋大学工学部応用化学科, 464-01 名古屋市千種区不老町

Hydrothermal Growth of PbSO₄ (Anglesite) Single Crystal

Ko-ichi KIKUTA, Yasuhito YONETA, Toshinobu YOGO and Shin-ichi HIRANO

Department of Applied Chemistry, School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi 464-01

[Received June 13, 1994; Accepted August 30, 1994]

Hydrothermal growth of single crystals of PbSO₄, which is known as a natural mineral called anglesite, was investigated. Lead nitrate and nitric acid solutions were found to be useful for the growth of anglesite on the basis of the experimental results on the dissolution behavior. Relatively large euhedral single crystals bound by {210} and {101} planes were successfully grown in 1.5 mol/kg Pb(NO₃)₂ at 400°C and 100 MPa. Optical characterization revealed that the grown anglesite crystals can be useful for scintillators material.

Key-words : PbSO₄, Anglesite, Scintillator, Hydrothermal growth

1. 緒 言

硫酸鉛は、天然には硫酸鉛鉱 (PbSO₄, Anglesite) として産出し、重晶石 (BaSO₄, Barite) と同構造を有することが知られている。現在まで実用材料としての応用は考えられていなかったが、最近になり Derenzo らが、シンチレータ材料として数多くの結晶の比較検討を行い、その有用性が見いだされたため注目される材料となった^{1),2)}。硫酸鉛は、現在シンチレータ材料としてよく利用されている BGO (Bi₄Ge₃O₁₂) 結晶と比較しても同程度の遮蔽距離を有し、また、発光の立ち上がり時間と減衰時間が3倍程度と非常に早いこと、空気や湿気に対しても安定であることなどから、γ線などの高エネルギー放射線用シンチレータ材料として有望な結晶と考えられている。

しかし、Derenzo らが天然単結晶を利用して検討を行ったように、人工的な育成によって、良質な結晶を育成することは困難であった。これは、硫酸鉛が水などの溶液に対して難溶解性であり、単成分では、約1000°Cで分解してしまうなどの性質を持つためである。この性質のため Patel と Bhat は、Na₂SO₄ をフラックスとした結晶育成を試みているが、自形を持たない不透明な結晶が得られるのみであった³⁾。一方、本研究で用いた水熱法によっても Liebertz や Zektzer らによって、20~100%の硫酸中での結晶育成が試みられている^{4),5)}。この育成によって、[010]に成長した針状の晶癖を有する結晶が得られているが、その形態のため光学的評価には適していなかった。また鉛を構成成分として含むことから、水熱溶媒としてハロ

ゲン化物水溶液の利用は、ほかの難溶性塩を生じる原因になるものと考えられる。

本研究ではこのような点を考慮して、カルサイト単結晶の育成において有効性が観察されている硝酸塩を中心に、新規な溶媒の探索とその溶媒中での PbSO₄ 成長について考察することを目的として検討を行った。

2. 実 験

硫酸鉛の水熱育成の出発原料としては、PbSO₄ 粉末 (キシダ化学製、純度97%) を利用し、水熱溶媒には、それぞれ特級試薬及び精密分析用試薬を利用して水溶液を調製した。本研究で用いた溶媒を表1に示す。濃度は、重量モル濃度で表示した。金カプセル中での充填率を考慮し、出発原料と水熱溶媒水溶液を外径5 mmφ、長さ50~80 mmの金カプセル中に封入した。これを cone-in-cone 式水熱反応容器にセットして、水熱条件である所定の温度圧力下に保持した。内部温度は、あらかじめ外部熱電対に対して補正を行い、実験条件として、カプセル下部の高温部の温度を示した。また、上部の低温部との温度差を温度勾配 ΔT として表示した。溶解度測定は、温度勾配のない条件下で行い、飽和状態に達するために十分な4日間保持した後急冷し、重量損失法によって求めた。得られた硫酸鉛単結晶については、XRD によって、生成相、成長面などの検討を行い、光学顕微鏡によって表面組織及び形態観察を行った。また光学的性質の評価を IR、ラマン分光法、可視紫外分光法によって行った。転位密度の測定は、エッチングによって観察されるピット数より求めた。

Table 1. Hydrothermal Solvent for Growing PbSO₄ Single Crystal

Hydrothermal Solvent*	Temp. (°C)	Growth of Anglesite	Stable Phase	pH of Solution
0.5m Na ₂ SO ₄	300	×	PbSO ₄	5.40
0.5m K ₂ SO ₄	300	×	K ₂ Pb(SO ₄) ₂	6.20
3m (NH ₄) ₂ SO ₄	200	×	PbSO ₄	5.40
3m NaNO ₃	300	×	PbSO ₄	6.00
3m KNO ₃	300	×	PbSO ₄	5.25
3m NH ₄ NO ₃	200	×	PbSO ₄	4.90
1.5m Pb(NO ₃) ₂	300	○	PbSO ₄	2.30
3m HNO ₃	400	○	PbSO ₄	<1

*m; mol/kg

These experiments were carried out at 50MPa.

3. 結果及び考察

3.1 水熱溶媒効果

水熱溶媒としては、従来用いられた硫酸塩系溶媒のほか、硝酸塩溶液を中心に、 PbSO_4 相の安定性と溶解析出による自形を有する結晶成長の有無、育成後の pH 値を表 1 にまとめて示した。まず、 K_2SO_4 溶媒では $\text{K}_2\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$ の中間化合物が生成し、ほかの硫酸塩溶媒でも溶解析出による結晶の成長は見られず、溶媒作用はないものと判断される。一方、硝酸塩溶媒でも硝酸、硝酸鉛以外の場合には、結晶の成長は観察されなかった。1.5 mol/kg の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を用いた場合には、300°C と比較的低温においても PbSO_4 の成長が見られることから、他種溶媒とはかなり違った反応によって溶解析出が起きていることが考えられる。例えば、育成後の pH 値は 2.3 であり、ほかの溶媒においては 4.9~6.2 であることと比較して非常に低いことが分かった。このような水溶液中で鉛がイオンとして存在する場合には、その pH 値がイオン構造に大きく影響することが良く知られている。すなわち、鉛イオンは、 $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbOH}^+ \rightarrow \text{PbO}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{HPbO}_2^-$ のように pH とともに変化するため、このような酸性条件下では、 Pb^{2+} イオンとして存在していると考えられる⁶⁾。また $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶媒では構成成分に鉛を含むため、特に溶液中に存在する鉛イオン濃度がほかの溶媒と比較して高いことが有効に作用していると考えられる。同様な効果は、同じく難溶性の化合物であるカルサイト (CaCO_3) の場合にも見いだされており、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を溶媒とすることによって透明性の高い良質の結晶が合成されている⁷⁾。水熱法による育成において、溶解性の高い構成成分が高濃度で存在することは、結晶表面での成長過程でこの成分が結晶格子に取り入れられることを促進する効果を持つものと考えられる。

本研究では、このような良好な作用が見いだされた硝酸鉛溶媒を中心として、育成条件の最適化と反応機構を検討するため、各種溶媒濃度、育成温度、育成圧力のもとでの溶解度を測定した。

3.2 溶解度測定

硝酸鉛溶媒中での溶解度測定を、温度 (200~400°C)、圧力 (50~100 MPa)、溶媒濃度 (0.5~5 mol/kg) の各条件を変化させて行った。これらの溶解度曲線を図 1~図 3 に示す。図 1 のように温度に対する溶解度の変化はあまり大きくなく、温度上昇とともに緩やかに増加する傾向が観察される。このため、通常温度勾配による育成では、この結晶を育成するには比較的大きな温度勾配が必要になると考えられる。育成圧力は、通常、育成温度に比べて大きな影響を与えないが、本系においては、図 2 のように大きな圧力依存性が観察された。このように圧力が増加するにつれて溶解度が減少するという結果は、硫酸鉛が溶媒中へ溶解することによって、化学種を形成してその比容が増大するため、溶解反応が抑制されるためであることを意味している。一方、溶媒濃度依存性は、溶媒効果の比較の際にも述べたように、鉛イオン濃度に直接影響する因子である。図 3 に見られるように、この溶媒濃度の変化

Fig. 1. Solubility of PbSO_4 in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ as a function of temperature.

Fig. 2. Solubility of PbSO_4 in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ as a function of pressure.

Fig. 3. Solubility of PbSO_4 as a function of concentration of $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

に対しては、1.5 mol/kg 付近において溶解度は極大値を示した。このことから 1.5 mol/kg 以下の場合、少量の溶媒添加は溶解反応を促進するが、一定値以上に鉛イオン濃

度が増加すると溶解を抑制することが分かった。この極大付近では十分なイオン濃度が保たれ、結晶成長に必要な溶解析出反応が保たれていることが推測できる。これ以上の濃度では、既に溶媒からの過剰の鉛イオンが存在するため、水分子のイオンへの配位すなわち溶媒和の条件が限界に達し、硫酸鉛の新たな溶解は阻害されると考えられる⁸⁾。

3.3 結晶形態

このように水熱育成を行うことによって、自発核発生による硫酸鉛単結晶の育成が可能であることが分かったが、その形態についての考察は、従来、沈殿法によって生成する非常に微細な粉体について行われてきた。また、Hartman と Perdok は、PBC モデルによって結晶面の安定性を論ずる一例として、異方性の硫酸鉛を取り上げている^{9)~11)}。その考察によれば、 $\{210\}$, $\{101\}$, $\{001\}$ は安定な F 面であり、 $\{111\}$ はこれに比べれば不安定な S 面である。例えば、既に溶液法で合成された粉体については、図4のような形態が観察されている^{12),13)}。

本研究で実際に育成された結晶の形態は、図5の顕微鏡写真に示すように非常に安定と考えられる $\{210\}$, $\{101\}$, $\{001\}$ が $\{111\}$ を伴って現れ、ときに $\{001\}$ 面が特異的に発達した薄板状結晶や、 b 軸方向に成長した針状結晶が観察される。そして結晶が成長するにつれ、 $\{111\}$ は徐々に消失して塊状の結晶へと形態は変化する。このような場合 $\{001\}$ は、 F 面であるが、微小な面として観察された。

Fig. 4. PbSO_4 single crystal bounded by stable planes.

$\{210\}$, $\{101\}$ の安定面が外形として現れた結晶の成長速度は、ほかの結晶などと比較しても非常に遅く、1 mm 程度に成長させるには長時間の育成が必要であった。

大きな結晶を育成するためには育成方位の制御が必要となるが、そのためにはまず、種子結晶上での育成が必要となる。条件設定のための基本的な育成として、自発核発生によって成長した $\{101\}$, $\{210\}$ からなる八面体の結晶を種子として用いた育成を試みた。400°Cで育成を行ったところ、結晶表面での雑晶の発生が著しく良質な結晶は成長しなかった。そこで、300°C, 50 MPa, $\Delta T=50^\circ\text{C}$ の条件で種子上の育成を試みた結果、図6に示したように種子上に結

Fig. 5. PbSO_4 single crystals grown in 1.5 M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ at 100 MPa and 400°C for 8 d ($\Delta T=30^\circ\text{C}$).

a) $\{101\}$, $\{210\}$, $\{111\}$

b) $\{101\}$, $\{210\}$, $\{001\}$

Fig. 6. Anglesite crystals grown on a seed crystal (1.5 m $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 50 MPa, 300°C, $\Delta T=50^\circ\text{C}$).

晶が成長することが確かめられた。一方、成長速度は1日当たり5%程度の重量増加となり、非常に小さい値となった。このため種子面上での成長が早いと考えられる(111)のような種子を利用して、更に成長速度を高めることが有効であると考えられる。

3.4 結晶の評価

自発核発生によって成長した結晶について、まず濃硝酸によるエッチングにより転位密度を測定した。図7にエッチング後の(101)面の表面写真を示す。このエッチピット数から求めた転位密度は $10^4 \sim 10^5/\text{cm}^2$ の範囲であり、 $10^4/\text{cm}^2$ 程度の転位密度は、良質な天然結晶と同等であることから光学的用途に問題がないことが分かった。IR、ラマン分光法による観察でもインクルージョンの存在は見られず、各スペクトルについても通常の良い天然結晶と違いは見られない。微小な結晶についてはあるが、透過率の測定結果を図8に示す。育成結晶をそのまま利用しており、表面状態がよくないため幾分損失は高いが、その吸収端は240 nmであり文献値と一致している。またシンチレーター材料として用いる場合に重要な発光ピークに相当する335~360 nm領域においても透明性は良く問題のないことが分かった。

Fig. 7. (101) surface of PbSO_4 single crystal after chemical etching (1.5 m $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 100 MPa, 400°C, 16 d).

Fig. 8. V-UV spectrum of PbSO_4 crystal.

4. 総 括

硝酸塩溶媒を中心として、溶媒効果の検討を行うことによって、硫酸鉛単結晶の育成に硝酸鉛水溶液が有効な溶媒であることを見いだすことができた。この溶媒中での溶解度の温度、圧力、溶媒濃度依存性を検討することによって、育成条件を決定した。自発核発生によって生成する硫酸鉛は、成長につれ安定な{210},{101}の発達した形態へと変化することが確かめられた。これらの結晶は、各種分光法での検討では良質な天然結晶と比較しても品質に大きな違いは見られず、光学的用途にも利用可能であると考えられる。更に良質で大きな結晶を育成するためには成長速度の増加が求められるが、このためには(111)種子などによる成長方位の制御や、育成条件の検討が今後必要である。

文 献

- 1) S. E. Derenzo, W. W. Moses, J. I. Cahoon and R. C. C. Perera, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **37**, 203-08 (1990).
- 2) W. W. Moses, S. E. Derenzo and P. J. Shlichta, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, **39**, 1190-94 (1992).
- 3) A. R. Patel and H. L. Bhat, *J. Cryst. Growth*, **11**, 166-70 (1971).
- 4) J. Liebertz, *Kristall und Technik*, **5**[1], K23 (1970).
- 5) J. Zektzer, *J. Cryst. Growth*, **33**, 159-60 (1976).
- 6) M. M. Lencka and R. E. Riman, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 2649-59 (1993).
- 7) S. Hirano and K. Kikuta, *J. Cryst. Growth*, **94**, 351-56 (1989).
- 8) 大瀧仁志, “溶液化学—溶質と溶媒の微視的相互作用—” 裳華房 (1985).
- 9) P. Hartman and W. G. Perdok, *Acta Cryst.*, **8**, 49-53 (1955).
- 10) P. Hartman and W. G. Perdok, *Acta Cryst.*, **8**, 521-24 (1955).
- 11) P. Hartman and W. G. Perdok, *Acta Cryst.*, **8**, 525-29 (1955).
- 12) 滝山一善, 山田ゆきえ, 古川治美, *分析化学*, **18**, 728-34 (1969).
- 13) 鈴木幸彦, 鎌田 仁, *分析化学*, **34**, 399-407 (1985).