

## Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>の水熱合成 ～市之川産輝安鉱巨大化の要因”巨大空洞仮説”の提案～

愛媛県立西条高等学校 (科学部)

八木田陽香・佐々木飛和・桑村翔・伊藤千尋・細川唯笑

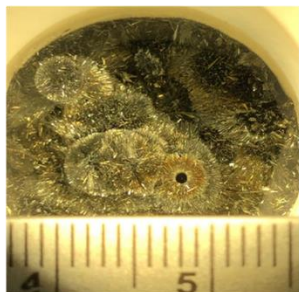
高橋圭吾・藤田実優・寺川駿希

指導教員：大屋智和

### 研究概要

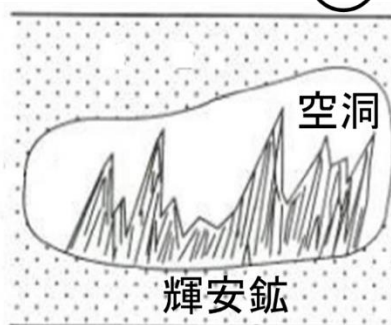
愛媛県西条市の市之川鉱山では、輝安鉱(Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)の巨大な単結晶が産出されることが知られているが、巨大化の要因は学術的に未解明である。そこで、市之川で生じた現象を実験で再現できる水熱合成法を用いて、その要因解明に取り組んだ。まず、反応促進剤 NaOH 濃度について、1週間 200°Cで反応させると、0.010 mol/L の低濃度から数 μm の Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 針状結晶が生成し、高濃度では Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> が高収率で得られた。また、反応時間が長くなるほど巨大になり、4週間 200°Cを維持することで最大 4.0 mm の Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 針状結晶が生成した。さらに、降温時間を長くするほど太い Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 針状結晶が成長した。最後に、実験結果と市之川鉱山の産状を比較した。浅熱水性鉱床であることから、岩石の裂け目が拡大して形成した巨大な空洞に鉱液が多量に流入し、熱容量が大きくなることで反応時間と降温時間が長くなり結晶成長した”巨大空洞仮説”を提案した。

### 輝安鉱Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>水熱合成実験



市之川の  
産状と比較

### 鉱液の熱容量(大)



### 結晶成長

- ・ 200°C反応時間(長)
- ・ 降温時間(長)

市之川産輝安鉱 巨大化の要因  
巨大空洞仮説

## 1. 背景と目的

愛媛県西条市にある市之川鉱山は、かつて輝安鉱が採掘され、1875年～1957年に36,700t産出される大鉱山として知られていた。<sup>1)</sup> 輝安鉱は硫化アンチモンといわれ、化学式  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  で表される。産出された輝安鉱から精製されるアンチモン  $\text{Sb}$  は、活版印刷の活字合金から鉛蓄電池の電極材まで幅広い用途で使用されてきた。<sup>2)</sup> また、市之川鉱山産の輝安鉱は長さ約1mに達する巨大な単結晶からなるものがあり、その大きさは他国の鉱山で採掘されるどの輝安鉱よりも大きいことで世界的に有名である。<sup>1)</sup> しかし、なぜ、市之川産輝安鉱で巨大な単結晶が生成されるかは、学術的に未だに明らかになっていない。一方、この産状について明らかになっていることがある。例えば、市之川産輝安鉱は、100～200°Cの浅熱水性鉱床で生成したことが知られている。<sup>3)</sup> また、当時の採掘場では、坑夫らが図1のような鉱脈にある晶洞を見つけては輝安鉱が採掘された。<sup>1)</sup> この晶洞は、断層活動によって生じた空洞に地下から上がった熱水(鉱液)が流入して冷却して形成したと思われる。

輝安鉱の合成に関する先行研究では、乾式法を用いた700°Cでの合成、吐酒石  $\text{K}_2\text{Sb}_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6)_2$  やエチレンジアミン四酢酸  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$  を用いたナノ材料としての応用を目指した  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  水熱合成などがある。<sup>4)5)</sup> しかし、これらはいずれも市之川産輝安鉱が巨大な要因については言及できないものであった。そこで、本研究では、 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  水熱合成実験から巨大な単結晶が生成する要因を科学的に解明することを研究目的とした。

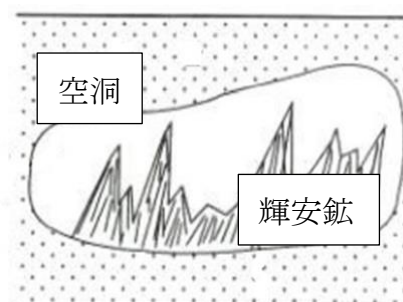
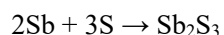


図1 輝安鉱が採掘された晶洞<sup>1)</sup>

## 2. 方法

### (1) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ の水熱合成

市之川で生じている現象を実験室で再現するため、水を高温高圧にして反応させる水熱合成法を用いた。<sup>6)</sup> アルカリ性を示す  $\text{Na}_2\text{S}$  を用いた  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  水熱合成の先行研究を参考に、反応促進剤として  $\text{NaOH}$  を用いた。<sup>7)</sup> また、反応容器は図2の耐圧性反応容器(HU-25, 三愛科学株式会社)を用いて、輝安鉱が採掘された晶洞に対応させた実験である。この容器にアンチモン  $\text{Sb}$  2.4 g(0.020 mol)と  $\text{S}$  0.96 g(0.030 mol)を入れ、0.010～0.70 mol/Lの濃度に調製した  $\text{NaOH}$  12.5 mLを入れて25 mL反応容器に封入した。その後、200°Cを保持した恒温乾燥器で1～4週間反応させ(反応時間)、2～4時間かけて常温へ降温した(降温時間)。なお、200°Cを保持した反応時間には、以下の反応を進行させることを狙いとする。



### (2) $\text{Sb}_2\text{S}_3$ の分離精製

得られた合成試料について、まず、ろ液のpHが中性になるまで純水で吸引ろ過した。次に、エタノールを用いて壁面に付着した試料を全て回収し、上澄み液を捨て、アセトンで水分を除去した。その後、 $\text{CS}_2$ を加えて未反応の硫黄  $\text{S}$  を含む上澄み液を取り除いた。その後、エタノールとアセトンを用いてろ過と乾燥を行った。得られた合成試料は、電子天秤による質量測定、X線回折法(XRD)による結晶相の同定および各相の定量、走査型電子顕微鏡SEM・電界放出形走査電子顕微鏡FE-SEM・実体顕微鏡による形態観察を行った。



図2 反応容器と空洞との対応

反応液： $\text{Sb}_2\text{S}_3$  流体  
(鉱液に対応)

反応部：テフロン製  
(空洞の内部に対応)

外側：ステンレス製  
(空洞の外側に対応)

### 3. 実験結果 $\text{Sb}_2\text{S}_3$ の水熱合成

#### (1) NaOH 濃度が $\text{Sb}_2\text{S}_3$ 収率に与える影響

1 週間反応させたときの  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  収率を図 3 に示す。降温：2 時間または 3 時間の反応条件では、NaOH の濃度が低すぎる場合は反応が進行せず、高すぎる場合は両性元素 Sb 由来の反応が進行して別の Sb 化合物が生成した。また、降温：4 時間の反応条件について、最も低濃度 0.010 mol/L の NaOH で反応させ、4 時間かけて降温したときの SEM 像(倍率 5000 倍)を図 4 に示す。XRD ピーク強度から定量化して求められたこの条件の組成は  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ :63mass%、Sb:37mass%であった。これらのことから、図 4 には数  $\mu\text{m}$  の微細な針状結晶  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  と無定形の結晶 Sb が観察できたと考えられる。以上から、0.010 mol/L の低濃度 NaOH でも数  $\mu\text{m}$  の  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶が生成することを明らかにした。なお、高い  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  収率と結晶成長が見込める NaOH 濃度 0.30、0.50、0.70 mol/L を用いて反応時間と降温時間の影響を検討した。

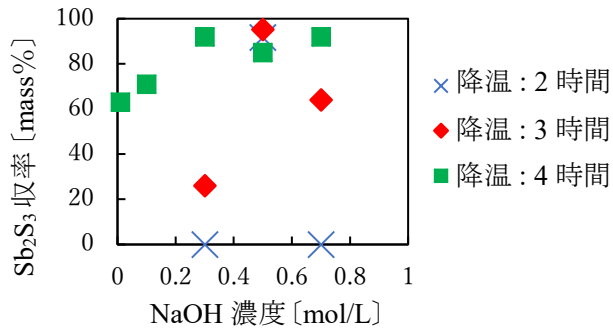


図 3 各条件の  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  収率

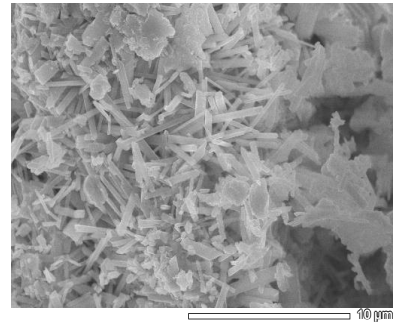


図 4 SEM 像(5000 倍)

#### (2) 反応時間が結晶成長に与える影響

0.30 mol/L の NaOH を用いて、200°C に保持する期間（反応時間）を 2~4 週間、2 時間かけて降温したときの SEM 像と  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  収率を図 5 に示す。反応時間が長くなるごとに  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶が成長した。この結晶成長機構を図 6 に模式的にまとめた。まず、Sb/S が反応して  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  を含んだ流体が生成する。 $\text{Sb}_2\text{S}_3$  濃度が飽和状態、過飽和状態に到達し、大小さまざまな  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶が生成しはじめる。巨大な結晶がさらに結晶成長すると、周囲の溶質の濃度が低下し、微細な結晶が再溶解する。このように、過飽和度曲線近傍で濃度が推移し、巨大な  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶が成長したと考えられる。なお、他の NaOH 濃度でも同様の傾向が得られた。

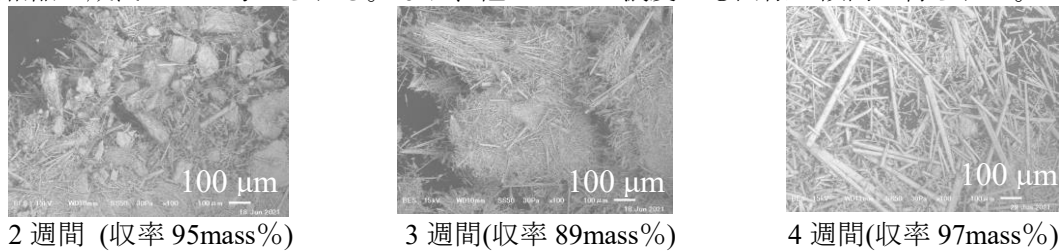


図 5 反応時間ごとの SEM 像と  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  収率

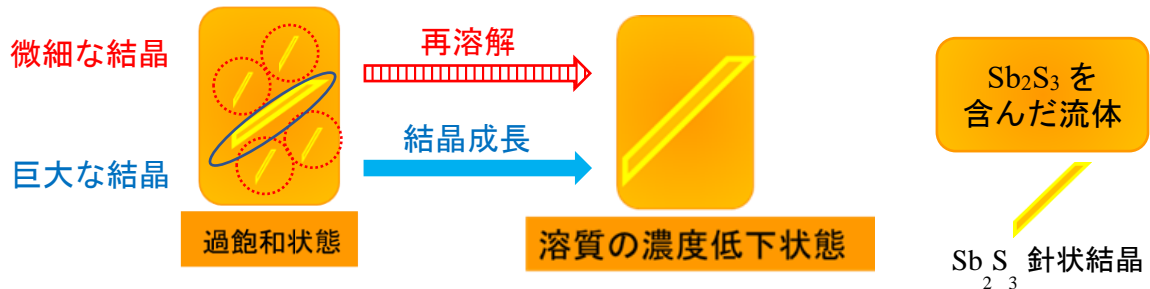


図 6 200°C 保持期間における  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  結晶成長機構（模式図）

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶



### (3) 降温時間が結晶成長に与える影響

0.30 mol/L の NaOH を用いて反応時間 4 週間で 2~4 時間かけて降温した。その結果、いずれの条件も  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  収率が高く、降温時間が長くなるほど太い結晶が得られた。

### (4) 実体顕微鏡による形態観察

0.30 mol/L の NaOH を用いて 4 週間 200°C を保持したときに生成した合成試料を実体顕微鏡で形態観察したときの写真を図 7 と図 8 に示す。このように、最長 4.0 mm のものが得られ、水熱合成法では私たちの知る限り世界最大の  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶を育成できた。

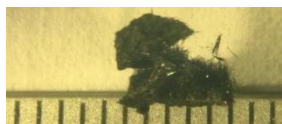


図 7 降温：2 時間(収率 97mass%)

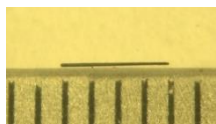


図 8 降温：4 時間(収率 93mass%)

## 4. 市之川産輝安鉱巨大化の要因に関する考察～”巨大空洞仮説”の提案～

実験結果と市之川の産状を比較し、巨大な単結晶が生成する要因を考察する。市之川は浅熱水性鉱床からなるアンチモン鉱床であり、NaOH の存在を示唆するものは考えられなかった。また、市之川は、鉱脈は幅約 1 m と厚みがあるものも記録されている。<sup>1)</sup> 晶洞のもととなる空洞が巨大だったと想像される。さらに、市之川のアンチモン大鉱床は大規模であり、地下から上がってくる熱水（鉱液）が多かったと思われる。一方、これまでの実験結果から、反応時間と降温時間が長いほど結晶成長が促進された。そこで、私たちは、空洞が大きかったために巨大な単結晶が生成したとする「巨大空洞仮説」を提案したい。巨大な空洞に多量の鉱液が流入し、熱容量が大きく冷めにくかったことが巨大な輝安鉱が生成した要因であると仮説を立てた。

## 5. まとめ・今後の課題

$\text{Sb}_2\text{S}_3$  の水熱合成実験から、市之川産輝安鉱が巨大になる要因の科学的解明に取り組んだ。まず、反応促進剤 NaOH 濃度について、1 週間 200°C で反応させると、0.010 mol/L の低濃度で数  $\mu\text{m}$  の  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶が生成し、高濃度で高い  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  収率が得られた。また、反応時間が長いほど巨大な  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶が得られ、4 週間 200°C を維持することで最大 4.0 mm の  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  育成に成功した。さらに、降温時間が長いほど太い  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  針状結晶が成長した。最後に、実験結果と市之川の産状を比較した。市之川の大規模な採掘量と厚い鉱脈から、晶洞のもととなる巨大空洞に多くの鉱液が流入し、熱容量が大きく冷めにくいため巨大な単結晶が生成した”巨大空洞仮説”を提案した。

今後の課題として、水熱合成では、市之川付近の鉱物の特徴を踏まえた反応促進剤を見出し、反応時間と降温時間がどの程度結晶成長を促しているのかそれぞれ検討したい。また、市之川鉱山の産状について、晶洞に関する調査を行い、「巨大空洞仮説」の立証に取り組みたい。

## 6. 引用文献

- 1) 西条市教育委員会 市之川公民館 (2021) “市之川鉱山 豆知識”
- 2) セオドア・グレイ(2010) 世界で一番美しい元素図鑑 創元社
- 3) 『讀賣新聞』2020 年 9 月 18 日朝刊 「正倉院の希少金属 愛媛産？」
- 4) 松下能孝 (2019) 輝安鉱 (愛媛県立西条高校高等学校「研究者交流会」)
- 5) Guang-Yi Chen, Wan-Xi Zhang, An-Wu Xu.(2010) Synthesis and characterization of single-crystal  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  nanotubes via an EDTA-assisted hydrothermal route. *Material Chemistries and physics* 236-240.
- 6) 国富稔 (1961) 水熱反応による鉱物の合成 *電気化学* p216-222.
- 7) Liu-Yun, Miao Hongyan, Tan Guoqiang, Zhu Gangqiang.(2010) Hydrothermal Synthesis Ultralong Single-crystal  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  Nanowires. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater.* 25 411-414.