

エメラルド単結晶の合成量及びその大きさに関する研究

長野県諏訪清陵高等学校（化学部）

向井颯良・清水陽司・池口壮藍

指導教員：市原一模

研究概要

我々は昨年度フラックス法を用いてエメラルドを生成する実験を行ったが、生成したエメラルドと思われる緑色結晶は収率が低く、大きさも小さかった。また組成不明の白色結晶が多く生成した。この緑色結晶と白色結晶を分析したところ、緑色結晶はエメラルドであり、白色結晶は結晶形態も構成元素もエメラルドとは異なっていた。そこで我々はエメラルドの収率を上げ、大きな結晶を得るために、「①一定時間 t を長くする。」「②種結晶を入れる。」という二つの仮説で実験を行った。結果は一定時間 t が長くなるにつれおおむねエメラルドの収率は上がったが、種結晶の有無に関しては変化が見られなかった。そこで我々は、白金線をかご状に編みその中に種結晶を入れ実験を行った。結果は白金化後の質量は増加するものの、種結晶の大きさにあまり変化は見られなかった。

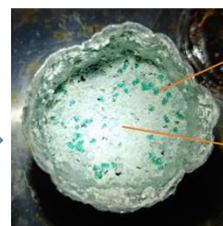
試薬

- ・酸化ベリリウム
- ・酸化アルミニウム
- ・二酸化ケイ素
- ・酸化クロム(Ⅲ)
- ・酸化モリブデン(Ⅵ)
- ・炭酸リチウム

試薬をるつぼに入れ

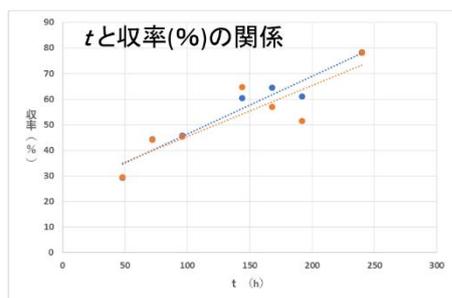
約 t 時間加熱

t : 750°C~1100°Cまでの時間(h)



エメラルド

組成不明の
白色結晶



生成したエメラルド



1 緒言

先行研究¹⁾でフラックス法を用いたエメラルド単結晶の合成に成功した。結晶は小さく、収率も低かった。また、緑色結晶だけでなく、白色結晶が多く生成していた。そこで、本研究では、「収率を上げるにはどうすればよいのか」、「結晶を大きくするにはどうすればよいのか」、の二つの観点について検討を行った。また、緑色結晶と白色結晶の組成の分析を行った。

2 仮説

「収率を上げるにはどうすればよいのか」、「結晶を大きくするためにはどうすればよいのか」という二つの観点から考え、二つの仮説を考えた。

①時間をかける

先行研究では、1, 100℃まで連続的に電気炉(光洋サーモシステム株式会社製, KBF894F2)内の温度を上昇させていた。本研究では、750℃までは先行研究と同じ速さで上昇させたのち、750℃から1, 100℃までは先行研究と比べて緩やかに上昇させた。そうすることにより、結晶が成長する時間が長くなり、結晶成長が緩やかに起こると予測される。それによって収率が上がり、多くの結晶を得られるのではないかと考えた。

②種結晶を入れる

食塩水の中に塩の結晶を入れて放置しておくと、より大きな塩の結晶を得ることができる。それと同様に、試薬を入れたるつぼの中に種結晶をいれることで、種結晶の周りに結晶が新たに生成し、より大きな結晶を得ることができるのではないかと考えた。

3 実験方法

使った試薬は表1のとおりである。エメラルドの原料となる酸化ベリリウムと酸化アルミニウム、二酸化ケイ素はエメラルドの組成($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$)と一致させるため、物質量の比が $\text{Be} : \text{Al} : \text{Si} = 3.0 : 2.0 : 6.0$ になるように用意した。また、フラックスとして用いた酸化モリブデン(VI)と、酸化モリブデン(VI)の凝固点降下を引き起こし、実験後に白金るつぼの内容物が剥がれやすくなるように用いた炭酸リチウムは、エメラルド以外の生成物の混入をなるべく防ぐため、物質量の比が $\text{Li} : \text{Mo} = 1.0 : 4.0$ となるように用意した。

電気炉は約10℃/分で約2時間かけて750℃にした後、一定時間 t 時間(以下 t とする)で1, 100℃に達するように設定した。その後、電気炉を停止し自然冷却した(図3)。

試料は以下の三つの条件で同時に電気炉に入れ、各時間についてそれぞれ最低2回実験を行った。

表1 試薬

物質名	使用量(g)	使用量(mol)
酸化ベリリウム	0.90	0.0360
酸化アルミニウム	1.22	0.0120
二酸化ケイ素	4.33	0.0720
酸化クロム	0.06	0.000390
炭酸リチウム	3.69	0.0490
酸化モリブデン	28.79	0.200
合計	38.99	

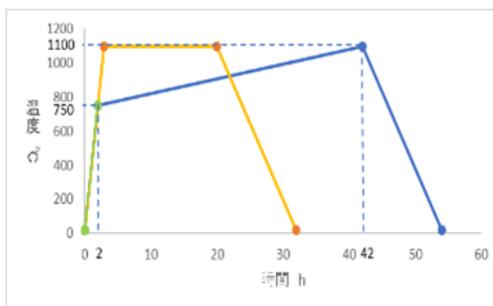


図1 一定時間 $t = 40$ のとき

橙線：先行研究での温度の上昇のさせ方

青線：本研究での温度の上昇のさせ方

(a) 種結晶を入れなかった。

(b) 試料上部に縦約 1.5mm の種結晶を一粒置いた。

(c) 直径 0.1mm の白金線をかご状に編みその中に(b)と同様の種結晶を入れた。1 回目に白金かごの周りに得られた結晶を種結晶として 2 回目の実験を行った ($t = 168$, $t = 192$)。

5 結果

生成した緑色結晶を光学顕微鏡で観察を行った(図 2)。また、生成した結晶を、日本電子株式会社製の走査電子顕微鏡 JCM-6000PLUS を用いて観察を行ったところ六角柱状の結晶が確認された(図 3)。生成した緑色結晶と白色結晶の組成を XRD と EPMA で分析した(表 2)(表 3)。XRD は、株式会社リガク製の MiniFlex II, EPMA は日本電子株式会社製の JED-2300 (S) を使用した。

実験(a)(b)で得られた結晶の質量と収率は表 4 と表 5 の通りである。収率は生成した緑色結晶の質量と、今回の実験条件における理論値 6.44g から求めたものである。

実験(c)では、 $t=168$ と $t=192$ の二つの条件下で行った。表 6 は、上段から、未使用の白金かごを用いて実験を行った後の白金かごの質量増加分、既に 1 回同じ t の実験で使用した白金かごを使って実験を行った時の白金かごの 1 回目からの質量増加分、2 回目の実験後の白金かごの周りに生成した緑色結晶の大きさを示している。

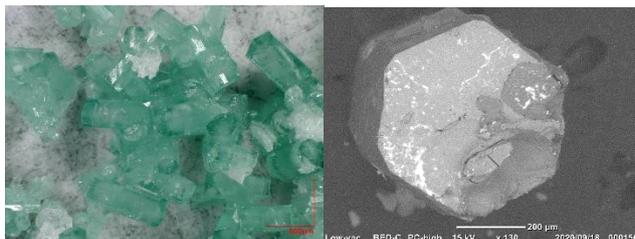


図 2 生成した緑色結晶 図 3 電子顕微鏡で撮影した
($t = 240$, 種結晶有) エメラルド単結晶

表 4 実験(a) 種結晶無での t と収率の関係

	一定時間 t (h)						
	48	72	96	144	168	192	240
緑結晶(g)	1.88	2.85	2.95	3.89	4.15	3.94	5.05
収率(%)	29.2	44.3	45.8	60.4	64.4	61.1	78.4
白結晶(g)	1.60	1.20	1.89	1.39	1.00	1.36	0.50
収率(%)	24.8	18.6	29.3	21.6	15.5	21.1	7.76
収率(%)	54.0	62.9	75.1	82.0	80.0	82.2	86.1
大きさ縦 (mm)	1.1	1.2	1.4	2.1	1.3	1.7	1.2
横	0.4	0.5	0.4	0.8	0.6	0.9	0.4

表 5 実験(b) 種結晶有での t と収率の関係

	一定時間 t (h)						
	48	72	96	144	168	192	240
緑結晶(g)	1.89	2.84	2.92	4.16	3.67	3.31	5.03
収率(%)	29.3	44.1	45.3	64.6	56.9	51.4	78.1
白結晶(g)	2.74	1.16	1.64	1.10	1.43	1.62	0.64
収率(%)	42.5	18.0	25.5	17.1	22.2	25.1	9.93
収率(%)	71.8	62.1	70.8	81.6	79.1	76.5	88.0
大きさ縦 (mm)	1.3	1.7	1.7	1.3	1.1	1.6	1.5
横	2.0	0.9	0.6	0.5	0.4	0.7	2.2

表 2 緑色結晶の分析結果

元素	質量(%)	原子数(%)
O	53.37	66.91
Al	12.11	9.01
Si	32.81	23.43
Cr	1.7	0.66
Mo	0	0
合計	100	100

表 3 白色結晶の分析結果

元素	質量(%)	原子数(%)
O	61.62	75.25
Al	2.51	1.82
Si	31.78	22.1
Cr	0	0
Mo	4.1	0.83
合計	100	100

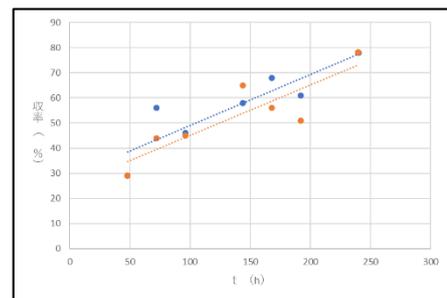


図 6 一定時間 t と収率の関係

横軸には一定時間 t , 縦軸には収率(%),

また、青丸は実験(a)の結果、橙丸は実験(b)の結果、

青点線、橙点線はそれぞれの近似曲線を示してい

6 考察

6-1 結晶の組成について

生成した緑色結晶の組成は、酸素、アルミニウム、ケイ素の比がエメラルドの組成式とおおよそ一致した(表 2)。また、結晶を電子顕微鏡で観察したところ、エメラルドの結晶構造である六方晶系であった(図 5)。したがって、緑色結晶はエメラルドであることが確認された。

生成した白色結晶の組成は、酸素、アルミニウム、ケイ素の比率がエメラルドの組成式と異なるうえ、フラックスであるモリブデンが残っていた(表3)。また、結晶を電子顕微鏡で観察したところ、六方晶系とは異なる結晶構造であった。したがって、白色結晶はエメラルドとは異なる物質であることが確認された。

6-2 収率について

実験(a)、実験(b)ともに、一定時間 t と収率の間には正の相関がある(図6)。したがって、仮説①は正しいと考えられる。

6-3 結晶の大きさについて

種結晶の有無と結晶の大きさについては相関が見られないことがわかる(表4、表5)。種結晶を一粒試料の上に置くだけでは、種結晶の周りに新たな結晶が生成するのには不十分であったと考えられる。

一方、実験(c)については、 $t = 168$ 、 $t = 192$ ともに、実験を重ねるにつれて白金かごの質量の増加がみられた(表6)。しかし、白金かご内部に入れた種結晶の周りに結晶が新たに生成するというような現象は見られず、白金かごの周りに実験(a)、実験(b)のときに生成した緑色結晶と同じくらいの大きさの結晶が生成していた。種結晶の周りに新たな結晶が生成するスペースがなかったためと考えられる。仮説②については今後の検討課題である。

7 今後の展望

- ・実験(b)で用いる種結晶に、これまでの実験で生成した緑色結晶よりも大きな天然のエメラルドを用いて実験を行いたい。
- ・実験(c)で用いる白金かごの形状をさらに工夫して実験を行いたい。
- ・生成したエメラルドの中でも緑色が濃いものと薄いものがあつた。この違いについて今後研究していきたい。

8 謝辞

元素分析を行っていただいた公立諏訪東京理科大学の内海重宣教授、エメラルドの写真を撮影していただいたセイコーエプソン株式会社分析CAEセンター様、また、本校化学科の市原一模先生と百瀬幸代先生、木曾青峰高校の江崎奈緒美先生には多くの指導と助言をいただいた。感謝申し上げます。

9 参考文献

- (1)公益財団法人諏訪圏学校理科教育振興基金，理化研究抄録令和元年度，2～5(2020)
- (2)大石修治，宍戸統悦，手嶋勝弥，フラックス結晶成長のはなし，日刊工業新聞社(2010)．
- (3)巢山和人，化学と教育，52(3)，150～151(2004)．
- (4)大石修治，住吉義博，化学と教育，43(8)，531～534(1995)．
- (5)潮真澄，住吉義博，フラックス法によるエメラルド単結晶の合成，日本化学会誌，1648～1655(1972)