

ルビーとブルーサファイアの合成

3638 吉川里奈 3504 伊藤 梓

要旨

先輩の先行実験に基づき、フラックス法を用いてルビーの大型化とブルーサファイアの合成を行った。ルビーの大型化については、先行実験での取り組みが成功しなかったため、その合成方法の検討を試みた。その結果、蒸発抑制剤として炭酸ナトリウムと炭酸リチウムを加え、蒸発速度を遅くすることにより約 1.5mm の結晶を得た。さらにこの結晶を種結晶として実験を繰り返すことで、大きさ約 7 mm、質量約 0.25 g のルビーの結晶を得ることに成功した。

ブルーサファイアの合成では、酸化鉄(III)と酸化チタン(IV)の混合比を変化させ、青色の結晶の生成を試みた結果、青色の結晶が確認できた。さらにルビーと同様に結晶の大型化にも成功した。

1. 目的

酸化モリブデン(VI)をフラックスとして、フラックス法による大型ルビーの合成と、その方法を応用したブルーサファイアの合成を目的とした。

「フラックス法」とは、水に溶けない物質の単結晶は水溶液から生成させることはできないため、水溶液の溶媒である「水」の代わりに「フラックス」を用い単結晶を得る方法をいう。フラックスを溶媒に用いることで、塩化ナトリウムが容易に水に溶けるように、非常に高い融点の物質を、比較的低い温度で融解することができる。物質が融解した後、冷却しながらフラックスを蒸発させると、過飽和溶液から単結晶を析出・成長させることができる。(図1)



図1 フラックス法の原理

2. 使用した器具及び試薬

<器具及び装置>

- ・白金るつぼ (25 cm³)、アルミなるつぼ (100 cm³) (写真1) ・乳鉢、乳棒 ・白金線
- ・電子天秤 ・電気炉 (ヤマト科学 FO200) (写真2) ・薬さじ ・薬包紙 ・ろ紙

・マイクロスパチュラ・るつぼばさみ

<試薬>

- ・酸化モリブデン(VI) (MoO_3)
- ・酸化アルミニウム (Al_2O_3)
- ・酸化クロム(III) (Cr_2O_3)
- ・酸化鉄(III) (Fe_2O_3)
- ・酸化チタン(IV) (TiO_2)
- ・炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)
- ・炭酸リチウム (Li_2CO_3)
- ・硫酸水素カリウム (KHSO_4) ※白金るつぼ洗浄剤



写真1 白金るつぼ（左）とアルミナるつぼ（右）



写真2 電気炉

3. 実験の手順及び結果

<実験 I > 蒸発抑制剤を用いたルビーの合成

(1) 目的

蒸発抑制剤として炭酸ナトリウムと炭酸リチウムを用いてフラックスの蒸発速度を遅くすることで、大きなルビーの結晶の合成を目的とした。

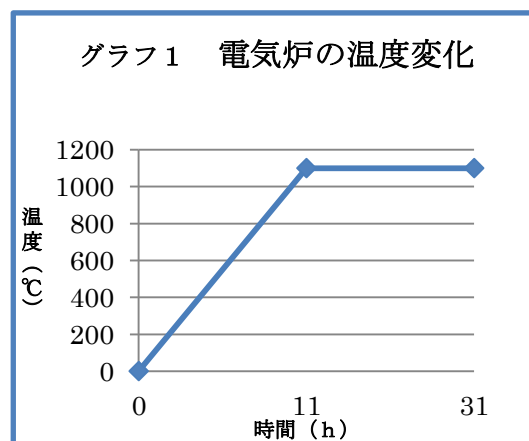
(2) 準備

・試料（基準の割合）

試料	溶質(g)		フラックス(g)		
	Al_2O_3	Cr_2O_3	MoO_3	Na_2CO_3	Li_2CO_3
	1.08	0.005	28.28	0.64	0.40

(3) 方法

- ① 試料を計量し、乳鉢で約 10 分間つぶすように混ぜ合わせる。
- ② 混ぜ合わせた試料を白金るつぼに入れる。
- ③ 白金線を白金るつぼに十字に設置し、中心に白金線を掛け、ふたをする。
- ④ ③を酸化アルミニウムを入れたアルミナるつぼに入れる。
- ⑤ ④を電気炉に入れ、グラフ 1 のように加熱する



(4) 結果

約 1.5mm の結晶を生成することできた。(写真3)

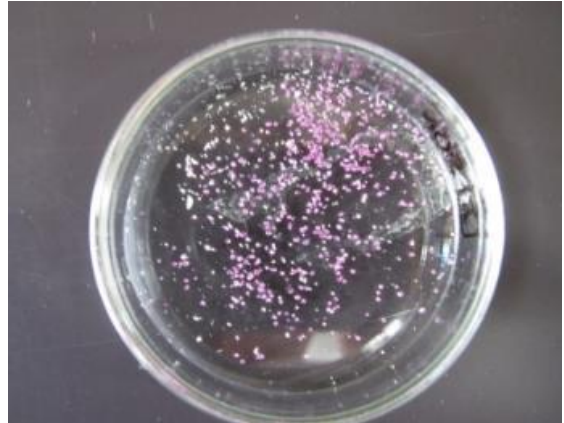


写真3

<実験Ⅱ> 蒸発抑制剤と種結晶を用いたルビーの大型化

(1) 目的

実験Ⅰで生成した結晶を種として実験を繰り返すことで、結晶の大型化を試みた。種結晶がフラックスに溶けてしまわないよう、溶質を基準量の3倍に増やし過飽和にした。そのため、溶解されずに残った溶質はるつぼの底に溜まり、その中に種結晶が埋まってしまう。その状態でも種結晶に質量増加は見られたが、それを防ぐために白金線で台(写真4)を作りそれを底から約5mm上に吊し、その台の上に種結晶を置いて、大型化を試みた。

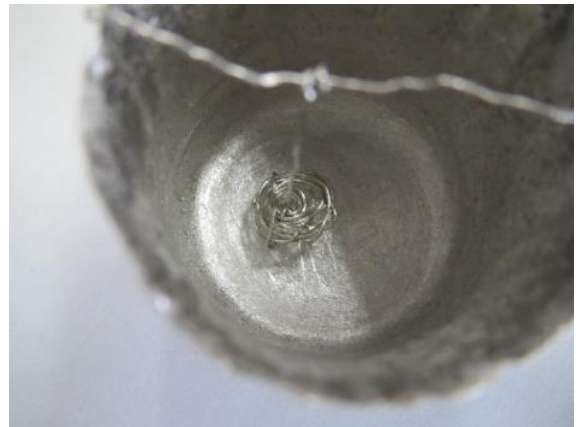


写真4

(2) 準備

・試料

試料	溶質(g)		フラックス(g)		
	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	MoO ₃	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃
	3.00	0.015	28.28	0.64	0.40

(3) 方法

- ① 試料を計量し、乳鉢で約10分間つぶすように混ぜ合わせる。
- ② 混ぜ合わせた試料を白金るつぼの底から約5mmの高さまで入れる。
- ③ 台を吊るし、その上に種ルビーを置く。
※回数を増やすごとに種ルビーの個数を「5」→「3」→「2」と減らした。
- ④ 種ルビーを埋めるようにして残りの試料を入れる。
- ⑤ 実験Ⅰと同様に電気炉で加熱する。

(4) 結果

生成した結晶をノギス、電子天秤を使用して測定し、平均を出した。

	大きさ (mm)	質 量 (g)		大きさ (mm)	質 量 (g)
2回目	2.455	0.016	5回目	5.850	0.159
3回目	3.667	0.045	6回目	6.800	0.252
4回目	4.900	0.098			



<電気炉から出した状態>



<ノギスで測定している様子>



<6回目の結晶>

<実験Ⅲ> ブルーサファイアの合成

(1) 目的

実験Ⅰの方法を用いて、酸化アルミニウムに加える金属酸化物を酸化鉄(Ⅲ)及び酸化チタン(Ⅳ)に変え、ブルーサファイアの合成を目的とした。

(2) 準備

・試料 (基準の割合)

試 料	溶 質(g)			フラックス(g)		
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MoO ₃	Na ₂ CO ₃	Li ₂ CO ₃
	1.08	0.008	0.004	28.28	0.64	0.40

※ルビーの場合、物質質量比が Al₂O₃ : Cr₂O₃ = 300 : 1であったため、Fe₂O₃及びTiO₂の物質質量の合計が Cr₂O₃と等しく、かつ、等物質質量となる質量を基準としたが、ほとんど着色品しなかったため、3倍量を基準とした。

(3) 方法

- ① Fe₂O₃とTiO₂の混合比(物質質量比)を変化させ、色の違いを見る。(他は実験Ⅰと同様)

(4) 結果

Fe ₂ O ₃ : TiO ₂ (mol)	質 量(g)		結晶の様子
	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	
1 : 1	0.008	0.004	着色せずの結晶の中心に黒色の線が見られた。
1 : 2	0.008	0.008	全体にほんの少し色がついた。
2 : 1	0.016	0.004	全体に薄く色がついた。(写真5)
3 : 1	0.024	0.004	はっきり青の着色が見られた。

3 : 2	0.024	0.008	3 : 1より薄くなった。
3 : 1	0.071	0.011	かなり濃く着色した。(写真6)



写真5 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 2 : 1$



写真6 $\text{Fe}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 3 : 1$ (基準3倍量)

<実験Ⅳ> 蒸発抑制剤と種結晶を用いたブルーサファイアの大型化

(1) 目的

実験Ⅱと同様の目的で、同じ方法を用いてブルーサファイアの結晶の大型化を試みた。

(2) 結果

生成した結晶をノギス、電子天秤を使用して測定し、平均を出した。

	大きさ (mm)	質量 (g)
2回目	2.450	0.010
3回目	3.010	0.036



< 3回目の結晶 >

4. 考察

ルビーの合成では、蒸発抑制剤で蒸発速度を抑制しゆっくり再結晶させたため、大きなルビーの結晶を生成することができた。また、種結晶を入れて行った実験では、溶質が再結晶する際、種結晶が核となり結晶化したため、実験回数を増やすごとに結晶が大型化したと考えられる。

ブルーサファイアの合成では、ルビーの大型化と同様の実験方法で結晶の大型化に成功したため、酸化鉄(Ⅲ)と酸化チタン(Ⅳ)が酸化アルミニウムに対し過飽和になっていたことがわかり、ルビーの大型化同様、実験回数を増やすことでより大きな結晶を生成できると考えられる。

5. 今後の展望

《ルビー》

実験Ⅳをさらに繰り返し、最終的には、10mmまで結晶を大型化させる。また、結晶が単結晶かどうかをX線回折装置などによって確認する。

《ブルーサファイア》

きれいな青色に着色できる酸化鉄(III)と酸化チタン(IV)の割合を追求する。また、実験Ⅳを繰り返すことで結晶を大型化させる。

6. 謝辞

この研究を進めるにあたって、信州大学工学部環境機能工学科の手嶋教授ならびに我田助教授をはじめとする多くの方々にご指導をいただき、実験方法を見直し研究を深めることができました。本当にありがとうございました。

7. 参考文献

- ・「フラックス結晶成長のはなし」(日刊工業新聞社 大石修治・宍戸統悦・手嶋勝弥 著)
- ・課題研究サイエンスリサーチ(平成24年度、25年度)
- ・酸化モリブデンフラックス蒸発法による大型ルビー結晶の育成 森 重光



ポスター発表の様子(第12回化学グランドコンテストにおいて)