

身近な材料を用いたルビー結晶の育成

平 靖之*

(2014年11月27日受理)

1. はじめに

平成25年度より本校教員らによって、中学生を対象とした「スマート・サイエンス・スクール（以下「SSS」という。）」を実施している¹⁾。理科系科目について、中学校では学習しない領域のテーマを設定し、ある程度長期間にわたり学習・実験を行っている。周辺の中学校や地域企業と連携を取りながら、理工系高等教育機関としての「高専ブランド力」を高めつつ、理工学人材・技術者の育成と高専入学志願者増を目的としている。

SSSは単発のイベントではなく、中学生が群馬高専を会場として、長期的に学習・実験できることを目指している。夏休み中、土曜日、日曜日等を利用して、複数回分の講義内容を準備した。中学生には実際に群馬高専に足を運んでもらい、高専で利用している研究設備や測定機器を使用させ、中学校や普通科高等学校では体験できない内容を目指した。平成25年度の参加者は7月に募集を行い、周辺中学校より参加希望者があった。7月末に参加者を集め、全体ガイダンスを行った。最終日には研究報告会を行い、修了証書の授与を行った。成果発表は、参加者が2人1グループで行い、発表時間は1グループ当たり8分とし、質疑応答の時間を2分設けた。成果報告会および閉校式の後に参加中学生を対象に、SSSに関するアンケートを実施した。参加者のアンケート結果を集計したところおおむね好評で、一定の教育効果が得られたと考えている。今後継続的に毎年実施することで、単発の企画に比べて長期にわたるSSSの取り組みが効果的であることを明らかにしていきたい。

著者はSSSにて、平成25、26年の両年度にわたり中学生らと共に宝石のルビー結晶を得ることを目指している。本稿では教材に用いるルビー結晶の育成条件の検討を行ったので報告する。

2. ルビー結晶の育成条件の検討

2. 1 フラックスを用いたルビー結晶合成

色鮮やかな宝石を自らの手で合成することで、中学生にもものづくりや物質科学に興味を持ってもらうことを期待して、結晶育成を教材として選定した。現在では、人工的にエメラルド^{2),3)}やルビー⁴⁾などの多種類の宝石を作ることができるようになっている。ルビーは、酸化アルミニウム (Al_2O_3) に、0.1~1%程度のクロム

(Cr) が混ざった結晶である。酸化アルミニウムは融点が2072°Cと非常に高く、単結晶育成のためにフラックス法を用いた。酸化モリブデン (MoO_3) をフラックスに用いると、比較的低温の1100°Cでルビー単結晶が得られると報告があったため、その報告を参考にした^{5),6)}。アルミニウム源は市販の試料を使うのではなく、飲料のアルミ缶やアルミ箔から、原料のアルミニウムを水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) として取り出すことを目指した。

2. 2 平成25年度実施内容

平成25年度に実施した作業工程を以下に記す。アルミ缶の表面の塗装をバーナーで焼き、サンドペーパーで削った。缶を細かく切り刻み、ドラフト中で4M-NaOH水溶液の中へ入れて溶かした。溶液を吸引ろ過し、ろ液に6M-HNO₃を過剰に加え、さらに6M-NH₃水溶液を加えて出てきた沈殿を吸引ろ過した。得られた白色粉末について行った蛍光エックス線分析結果を図-1に示し、分析から得られた元素の割合を表-1にまとめた。カルシウム、亜鉛、鉄、銀が1%以下であるのに対し、試料の91%が目的のアルミニウムであることを確認した。ナトリウムが7.4%含まれていたが、これは水酸化ナトリウムの洗浄が不十分だったためだと考えられる。アルミニウム源として水酸化アルミニウム ($Al(OH)_3$) を沈殿させることが目的であるが、蛍光エックス線分析では酸素と水素の量を調べることはできない。そこで、試料の粉末エックス線回折測定を行い、目的の水酸化アルミニウムが得られていることを確認した。図-2に試料のエックス線回折パターンを示す。回折パターンはバックグラウンドが大きいことから、非晶質成分が多く含まれることが示唆される。また回折ピークを解析したところ、目的の水酸化アルミニウムではなく、ベーマイト ($AlO(OH)$) であることがわかった⁷⁾。ベーマイトは加熱することで酸化アルミニウムに変化するため、ルビーの出発原料として使用した。

所定量のベーマイト0.380 g、酸化クロム0.002 g、酸化モリブデン7.120 gを中学生に秤量させ、乳棒・乳鉢を用いて30分程度攪拌させた。混合した粉末混合物を白金るつぽに移し、1100°Cで100時間加熱した。得られたル

表-1 蛍光 X 線分析結果 (平成 25 年度)

元素	Al	Na	Ca	Zn	Fe	Ag
割合	91	7.4	0.71	0.55	0.16	0.06

単位は wt%

*物質工学科

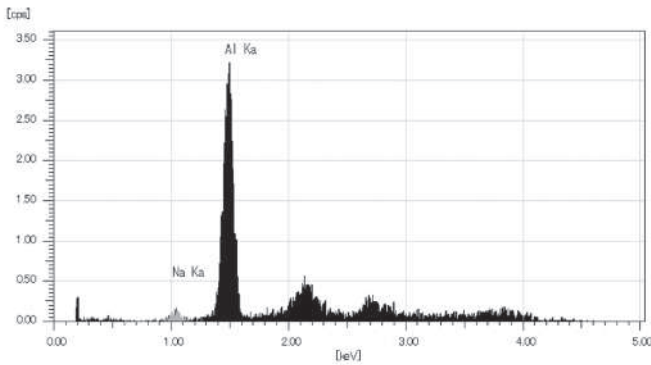


図-1 平成 25 年度試料の蛍光 X 線分析結果

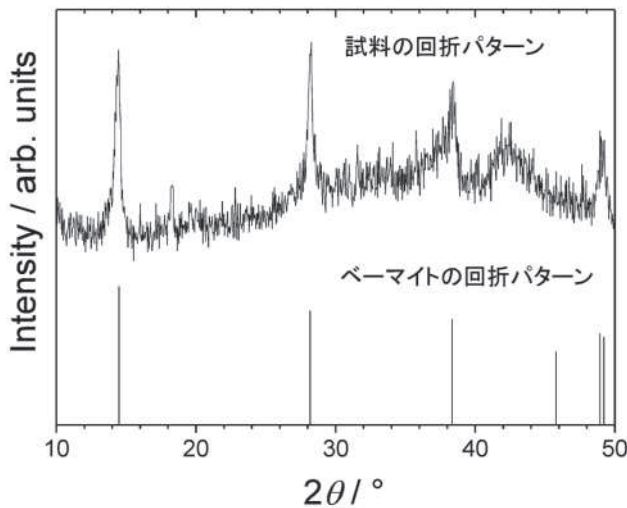


図-2 平成 25 年度試料の X 線回折パターン

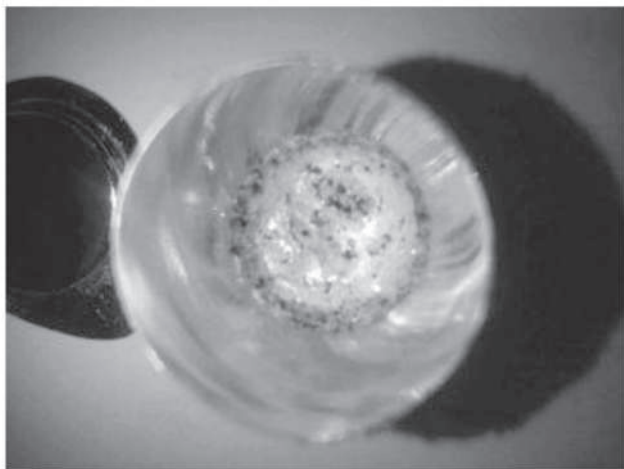


図-3 平成 25 年度の SSS で得られたルビー結晶

ビー結晶を図-3に示す。フラックスとして用いた酸化モリブデンを熱水に溶かすことで取り除くと、1 mm程度の大きさのルビー結晶を得ることができた。

2. 3 平成 26 年度実施内容

平成26年度に実施した作業工程を以下に記す。平成25年度はアルミ缶を用いたが、表面の塗装をバーナーで焼き、サンドペーパーで削る作業が中学生にとってはかなり大変だった。そこで平成26年度は、アルミホイルを細かく切り刻み、ドラフト中で4M-NaOH水溶液の中へ入れて溶かした。作業の様子を図-4に示す。溶液を吸引ろ過し、ろ液に6M-HNO₃を過剰に加え、さらに6M-NH₃水溶液を加えて出てきた沈殿を吸引ろ過した。得られた白色粉末について行った蛍光エックス線分析結果を表-2にまとめた。試料3以外では95%以上が目的のアルミニウムであることを確認した。試料3ではナトリウムが11%含まれていたが、これは平成25年度と同様に水酸化ナトリウムの洗浄が不十分だったためだと考えられる。

表-2 蛍光 X 線分析結果 (平成 26 年度)

	Al	Na	P	Si	Ca	その他
試料 1	98.31	0.00	0.67	0.22	0.17	0.63
試料 2	99.10	0.00	0.49	0.17	0.10	0.14
試料 3	87.73	11.40	0.49	0.18	0.11	0.09
試料 4	95.80	3.24	0.52	0.19	0.13	0.12

単位は wt%

試料の粉末エックス線回折測定を行い、目的の水酸化アルミニウムが得られていることを確認した。図-5に試料のエックス線回折パターンを示す。平成25年度はベーマイト (AlO(OH)) が得られたのに対し、平成26年度は目的の水酸化アルミニウムが得られていることがわかった⁸⁾。得られた水酸化アルミニウムを1000°Cで24 h加熱し酸化アルミニウムを得た。図-6に1000°C加熱試料のエックス線回折パターンを示す。目的の酸化アルミニウムができていたことがわかったので⁹⁾、ルビーの出発原料として使用した。

所定量の酸化アルミニウム1.542 g, 酸化クロム0.008 g, 炭酸リチウム0.120 g, 酸化モリブデン28.338 gを中学生に秤量させ、乳棒・乳鉢を用いて30分程度攪拌させた。混合した粉末混合物を白金るつぼに移し、1100°Cで100時間加熱した。得られたルビー結晶を図-7に示す。フラックスとして用いた酸化モリブデンと炭酸リチウムを熱水に溶かすことで取り除くと、0.7 mm程度の大きさのルビー結晶を得ることができた。走査型電子顕微鏡を用いて観察することで、試料は平滑な面を有する単結晶であることが分かった。



図-4 アルミホイルを水酸化ナトリウム水溶液に溶かす様子（平成 26 年度）

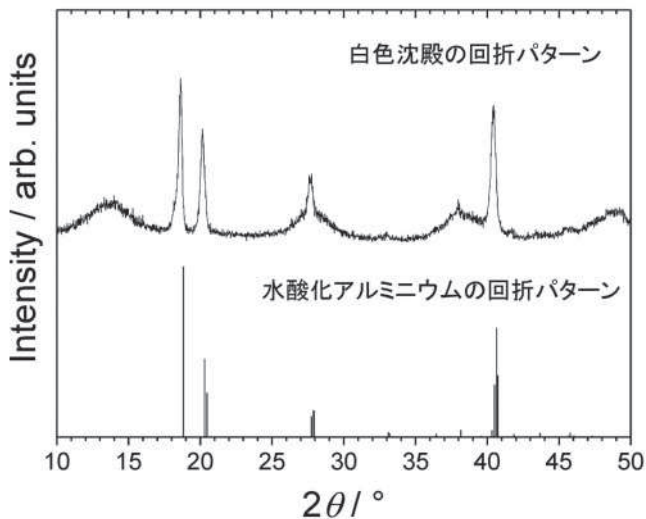


図-5 白色沈殿試料の X 線回折パターン（平成 26 年度）

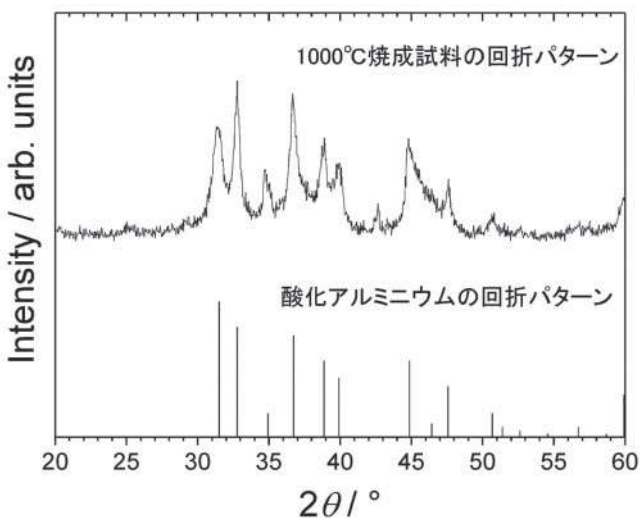


図-6 1000°C 焼成試料の X 線回折パターン（平成 26 年度）

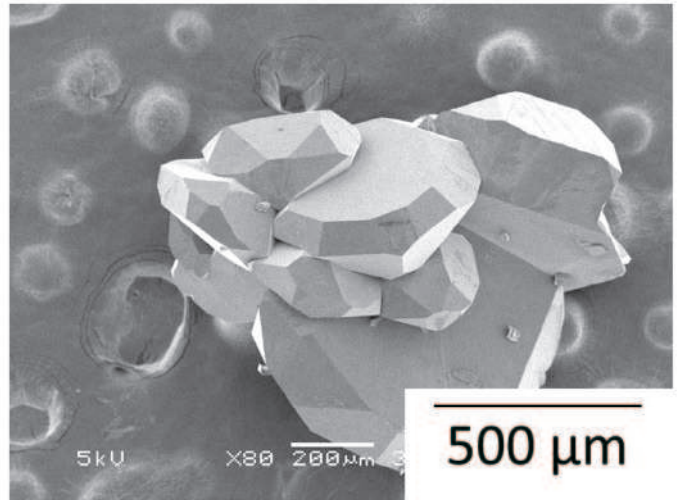


図-7 平成 26 年度の SSS で得られたルビー結晶

3. 今後の検討課題

本稿では、SSSでのルビー結晶合成の取り組みについて紹介した。身近なアルミニウム源である、アルミ缶とアルミホイルからルビー結晶を得ることに成功している。しかしながら、水酸化アルミニウムの精製時に洗浄をしっかりと行わないと、水酸化ナトリウムが不純物として混入することが分かった。得られたルビー結晶は報告されているものよりも小さく（0.7~1 mm）、そして結晶面があまり綺麗ではない。混入する不純物がその原因かも知れない。今後は高純度の水酸化アルミニウムや酸化アルミニウムを用いてルビー合成を行い、単結晶エックス線構造解析を試みたい。

今後とも高専の研究設備を利用した中学生の理科教育・ものづくり教育支援を行いながら、実践的かつ専門的な知識・技術を有する創造的な人材育成、優秀な理系志向学生の入学志願者の確保を目指したい。

参考文献

- 1) 平 靖之, 出口米和, 大岡久子, 太田道也, 群馬高専レビュー, **32**, 55-59 (2013).
- 2) 大石修治, セラミックス, **29**, 417-420, (1994).
- 3) 大石修治, 住吉義博, 化学と教育, **43**, 531-534, (1995).
- 4) 大石修治, 近藤人資, 小林壮, 渡辺章司, 若林信一, 住吉義博, 日本化学会誌, **1997**, 107-111, (1997).
- 5) 手嶋勝弥, 近藤人資, 鈴木孝臣, 大石修治, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 733-735, (2005).
- 6) 大石修治, 手嶋勝弥, 宮本亮, 宮坂晃, 鈴木孝臣, 化学と教育, **54**, 356-358, (2006).
- 7) H. E. Swanson, R.K. Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, Circ. 539111 (1953).
- 8) R. Rothbauer, F. Zigan, H. Z. O'Daniel, *Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.* **125**, 317 (1967).
- 9) G. Yamaguchi, I. Yasui, W-C. Chiu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **43**, 2487-2491, (1970).

Study on Growth of Ruby Crystals Synthesized by Familiar Aluminium Sources

Nobuyuki TAIRA

The author reports the activities and issues on the Smart Science School (SSS) for junior high students. The junior high school students have learned at Gunma National College of Technology and carried out several experiments. In this paper, study on growth of ruby crystals synthesized by familiar aluminium sources is reported. The participants learned the synthesis and characterization of the ruby crystals. Relatively large crystals were obtained with MoO_3 and Li_2CO_3 fluxes.