

サファイアの色の変化についての研究

県立神戸高等学校 自然科学研究会化学班
2年 木村和郎 伊勢尚輝

1. 動機と目的

サファイアとは、 Al_2O_3 の結晶である無色鉱物のコランダムに不純物イオンが含まれることで、色がついたものである。例えば、Crイオンが不純物として含まれることにより赤色になったものはルビーと呼ばれ、その他にも様々な色のものがある。

私たちは、含まれる不純物イオンによる色の変化に興味を持ち、法則性を探ることにした。以前の研究でサファイアの生成方法は調べることができたので、今回は反射スペクトルを測定してみることにした。

2. サファイアの結晶の生成

(1) 実験方法

まず、以前の研究をもとにしてサファイアの結晶の生成を行った。試料 10 g をアルミナ製のるつぼに入れたものをマッフル炉に入れ、電気炉で加熱・冷却した。試料の配合は表 1、温度設定は図 1 に示した。また、使用した氷晶石にもとから含まれている不純物による影響を調べるため、氷晶石と Al_2O_3 だけでの実験も行った。

表 1 試料の配合

Al_2O_3	10 g
Na_3AlF_6 (氷晶石)	40 g
遷移元素の酸化物	0.10 g

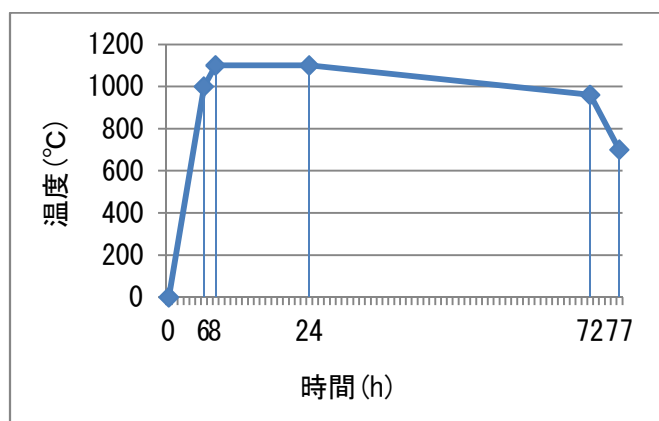


図 1 温度設定のグラフ

(2) フラックス法

本研究では、フラックス法という方法を用いている。一般的に、 Al_2O_3 の融点は約 2000 °C であるのに対し、本校の電気炉で可能な温度は 1200 °C である。そのため、 Al_2O_3 を融解することができない。しかし、融点が約 1000 °C である氷晶石を混

ぜると、融解した氷晶石に Al_2O_3 が溶けるため、 Al_2O_3 を融解することができる。このとき、 Al_2O_3 の凝固点は約 960 °C になるため、高温まで熱した試料を約 960 °C までゆっくりと冷却し、結晶を生成した。

(3) 結果

ほとんどの試料で結晶を生成することができた。1 回目の実験で結晶ができなかったものについては、2 回目の実験を行った。結果は表 2 のとおりである。表の 2 段目は試料に用いた遷移元素の酸化物（以後単に酸化物とする）の色を、3 段目は生成できた結晶（以後合成結晶とする）の色を示す。また、結晶が生成できなかった場合は×で示した。

表 2 用いた酸化物と合成結晶の色

【1 回目】

酸化物	TiO_2	V_2O_3	V_2O_5	Cr_2O_3
酸化物の色	白色	黒色	赤褐色	緑色
合成結晶の色	淡青色	淡青色	×	赤色

酸化物	MnO_2	Fe_2O_3	Co_2O_3	NiO
酸化物の色	黒色	褐色	黒色	薄緑色
合成結晶の色	赤橙色	濃紺色	×	黄緑色

酸化物	CuO	Y_2O_3	MoO_3	なし
酸化物の色	黒色	白色	白色	白色
合成結晶の色	淡青色	×	淡青色	淡青色

【2 回目】

酸化物	V_2O_5	Co_2O_3	Y_2O_3
酸化物の色	赤褐色	黒色	白色
合成結晶の色	淡青色	×	×

(4) 考察

表 2 から分かるように、今回の実験では多くの試料で淡青色の結晶が生成できた。また、 Al_2O_3 と氷晶石のみを用いた実験でも淡青色の結晶を生成できた。そこで、合成結晶の反射スペクトルを測定したところ、図 2 のように Al_2O_3 と氷晶石だけの合成結晶と同様の反射スペクトルを示すものがあった。

これらの淡青色の合成結晶は氷晶石にもとから含まれる不純物によって着色されたのではないかと考えられるので、今回の研究結果から除外することにした。

表 3 氷晶石に含まれる不純物 (%) ^[1]

化学成分	F	Al	Na	SiO_2	Fe_2O_3	SO_4	P_2O_5
特級	53	13	32	0.25	0.05	0.7	0.02
一級	53	13	32	0.36	0.08	1.0	0.03

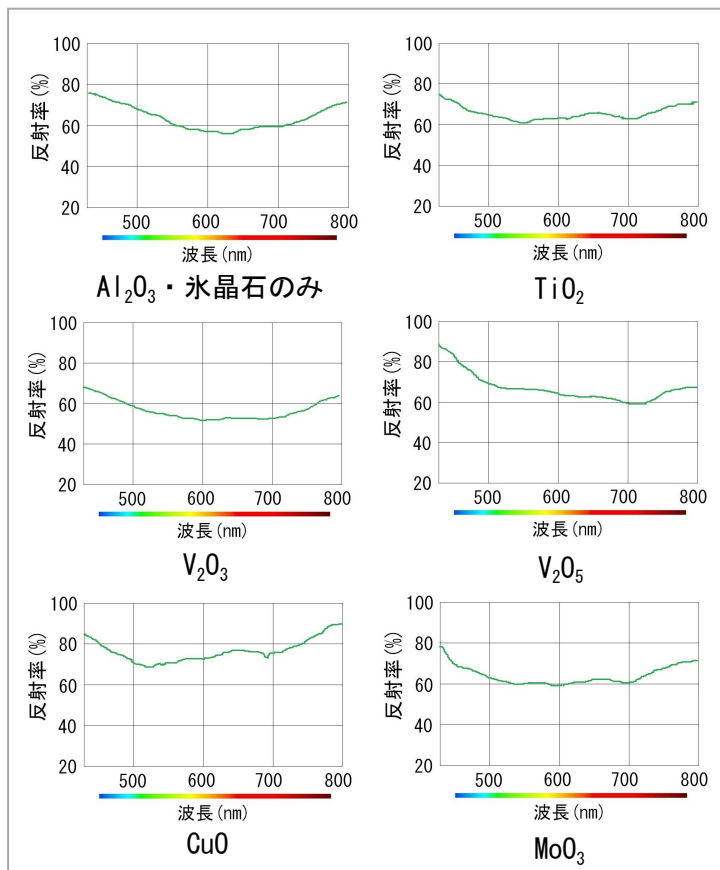


図2 除外した合成結晶の反射スペクトル

3. 法則性の調査

(1) 仮説

ルビーの色に関する参考文献[2]には、 Al_2O_3 中の Al イオンを囲んでいる酸化物イオンの八面体よりも、 Cr_2O_3 中の Cr イオンを囲んでいる酸化物イオンの八面体の方が大きいので、ルビー中の Cr イオンは酸化物イオンと強く結合するようになり、吸収される光が短波長側にずれると書かれていた。

私たちは、不純物イオンと酸化物イオンの原子間距離が、アルミニウムイオンと酸化物イオンの原子間距離よりも大きければ、吸収される光が短波長側にずれるのではないかと仮説を立てた。そして表4から、どの合成結晶のスペクトルも試料のスペクトルが短波長側にずれたものになるのではないかと予想した。

表4 原子間距離の代表値^[3]

原子対	原子間距離の代表値 (nm)
Al-O	0.1852
Fe-O	0.213
Ni-O	0.2205~0.2208
Cr-O	0.197, 0.202

(2) 実験方法・結果

予想が正しいかどうかを確認するために、酸化物と合成結晶の反射スペクトルを測定し、比較した。結果は図3のとおりである。ただし MnO_2 は、反射スペクトルを測定できなかったため除外した。

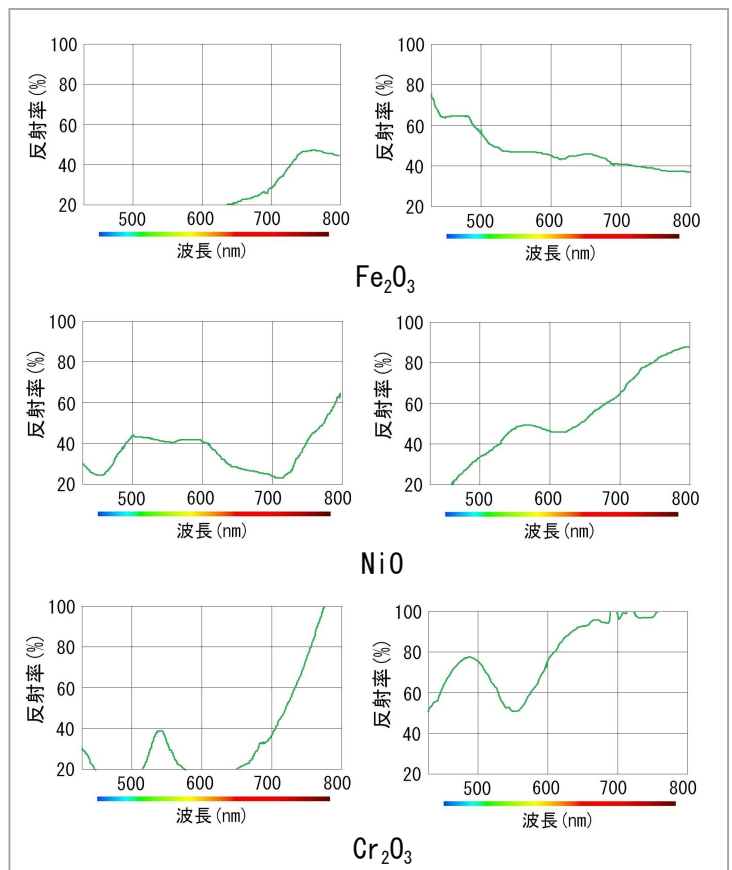


図3 酸化物(左)と合成結晶(右)の反射スペクトル

(3) 考察

NiO と Cr_2O_3 には仮説が当てはまっていると考えられるが、 Fe_2O_3 にも当てはまっているかどうかはよく分からなかった。

表3のように氷晶石には Fe_2O_3 が不純物として含まれている。参考文献[2]には Fe イオンによって青色の着色は現れず、一般的なサファイアの青色は Fe イオンと Ti イオンの電子のやり取りが原因であると書かれていた。また、コランダムのご二個の八面体の基本単位数千個内に、Fe イオンと Ti イオンが一對入るだけで青色になると書かれていた。そのため、 Fe_2O_3 の発色は氷晶石中に微量に含まれる Ti によるものではないかと考えられる。

4. 今後の課題

今回は3種類の不純物でしか法則性(仮説の成立)を調べられなかったもので、より多くの遷移元素の酸化物で私たちの仮定が正しいのかどうかを確認したい。

5. 参考文献

[1] Alibaba JAPAN

<http://www.alibaba.co.jp/pdetail-free/513669780.htm> (2012/10/11 閲覧)

[2] 金森寛, 化学と教育 2010, 58, 170.

[3] 日本化学会, 化学便覧 基礎編Ⅱ, 4 版, 1993