4．結果

4-1　観察所見

各条件で得られたMgO単結晶を観察し、得られた知見についてここで述べる。

・条件A

外観：粒径の大きな結晶は白色～淡褐色の半透明であり、比較的薄い剥片状のものが多い。

　　　粒径の小さな結晶は白色の粉状である。

光学顕微鏡：粒径0.25㎜ほどの正八面体型結晶、粒径0.5㎜程の不定形の結晶が見られた。

電子顕微鏡(50倍)：0.2㎜ほどの正八面体型の結晶も見られたが、多くは複数の多面体が合体したような形であり、また表面にはひび割れや孔、多孔質のような構造が見られた。また、粒径はばらつきがあり、0.2㎜～0.7㎜ほどであった。また、粒径の小さいものほど八面体に近い形状をしていた。

電子顕微鏡(100倍)：50倍では正八面体状に見えていた結晶が、100倍での観測で下図のような、八面体の頂部を直線状に切り落としたような形状であることがわかった。また、不定形の結晶の一部に四角錐のような構造が二つ並んで見て取れた。そのほかの結晶も、多面体が複数合体したような形状が一部に見て取れた。

電子顕微鏡(400倍)：低倍率でも観察された表面構造のほかに、平面に見えていた面上で微細な粉をまぶしたような表面構造が見られた。

電子顕微鏡(1500倍)：低倍率で観測された粉のような表面構造が結晶表面全体に存在していることが観察された。

・条件B

　外観：Aと比べて、粒径の大きな結晶の占める割合が大きかった。また、剥片状の結晶もAと比べて大きいものが多かった。色はAと同様であった。

　光学顕微鏡：粒径0.25㎜ほどの正八面体型、不定形の結晶が見られた。

電子顕微鏡(50倍)：Aと同様、八面体型の結晶も見られたが、多くは表面に穴やひび割れ、凹凸があった。粒径は0.1㎜～0.7㎜の範囲であったが、極端に大きいものが見られたためであり、そのほかの結晶に関してはAよりも粒径がそろっていた。また、八面体に近い結晶は粒径が比較的小さかった。

電子顕微鏡(100倍)：正八面体の結晶はAと異なり、頂部が尖った形状をしていた。また表面にわずかに孔が見られた。不定形の結晶に関しても、一部に平面が見られた。八面体の一部が欠けたような形状のものも多くあった。欠けた部分の断面は多孔質状であった。

電子顕微鏡(400倍)：ほぼ正確な八面体状の結晶が見られた。表面にはAと同様の粉をまぶしたような構造のほか、わずかな穴も見られた。

電子顕微鏡(1500倍)：表面の粉状の構造がさらに細かく観察された。大きさが5㎛以下であり、粒状、針状のものが多かった

・条件C

　外観：剥片状の結晶の量はBと同等であったが、より多くの細かい結晶が見られた。

光学顕微鏡：粒径0.25㎜ほどの八面体結晶がみられた。A・Bと異なり、平面には光沢が見られた。

電子顕微鏡(50倍)：八面体結晶も少数みられたが、A・Bと比較して複数の八面体が合体した形状のもの、多孔質状の表面を持つものが多く見られた。また、段差のような表面構造を持つ結晶があり、これは他の条件においては見られなかった。粒径は0.1㎜～0.6㎜であり、A・Bと比較して小さい結晶が多かった。粒径の小さいものほど八面体に近い傾向はA・Bと共通である。

電子顕微鏡(100倍)：正八面体結晶は、Bと同様、頂部が尖った形状をしていた。他の結晶に関しては、三つの正八面体が合体したような形状のもの、比較的大きい八面体にその半分ほどの大きさの八面体と多量の小さな四角錘状の突起がついたものが見られた。

電子顕微鏡(400倍)：倍率100倍で観測された八面体結晶は、コンクリートのような、わずかに孔が見られるが平らな平面をもつことが観察された。

電子顕微鏡(1500倍)：A・Bと異なり、表面の微細構造は細かい穴が多く開いていた。

・条件D

外観：Cと比べてさらに細かい結晶の割合が大きかった。剥片状の大型結晶についてはCよりも粒径の小さいものが多かった。

光学顕微鏡：粒径0.5㎜ほどの不定形の結晶が多く見られたが、粒径0.25㎜ほどの八面体に近い形状の結晶も見られた。

電子顕微鏡(50倍)：他の三条件と比較して、平らな面を持つ結晶が少なく、比較的大きな凹凸を持つ結晶が大半であった。粒径は0.1㎜～0.4㎜で比較的ばらつきが大きかった。

電子顕微鏡(100倍)：他の三条件とは異なり、ひび割れと角ばった突起を持つ結晶が大半であった。平面を持つものも見られたが、正八面体状のものは見られず、一部が欠けているものしか見られなかった

電子顕微鏡(400倍)：100倍で平面状に見えた部分に、A・Bの条件で見られた粉をまぶしたような微細な構造が一部見られた。

電子顕微鏡(1500倍)：粉のような表面構造は大きさが0.5㎛ほどであり、その構造が見られない部分は平滑であった。また、細いひび割れが見られた。

4-2　XRD測定結果

　得られたXRDチャートについて、各ピークにおける相対強度・格子定数を下記のブラッグの式で計算した。計算結果を以下の表に示す。

この結果は、提示されたPDFデータのうち二つ目のものと高い一致を示した。そこに提示されていたミラー指数(h・k・l)も同時に表に示す。

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | ピーク強度[cps] | 相対強度 | 角度[°] | sinθ | 格子定数[Å] | (hkl） |
| 1 | 7602 | 3.956078 | 36.971 | 0.317065 | 2.431 | 111 |
| 2 | 192160 | 100 | 42.9226 | 0.365873 | 2.107 | 200 |
| 3 | 27062 | 14.08306 | 62.336 | 0.517549 | 1.49 | 220 |
| 4 | 2536 | 1.319734 | 74.725 | 0.606856 | 1.27 | 311 |
| 5 | 6110 | 3.179642 | 78.692 | 0.634002 | 1.216 | 222 |

二つ目のピーク(相対強度100)を用いて格子定数を算出する。

ミラー指数(200)であり、MgOは立方晶であるためx,y,zの座標軸は等価となる。ミラー指数200ということは、xy(またはyz,xz)面に対して平行に、単位格子の中心を通るように切断した場合の原子間距離である。(図参照)

よって、単位格子の一辺の長さをd‘[Å]とすると、d‘=2dより、d’=4.214[Å]といえる。この結果から、理論密度ρi[g/]を求める。

より、

d‘=4.214×

Mg,Oそれぞれについて、原子量をMMg,MOとすると、

という値が与えられている。

アボガドロ定数：NA=6.02×1023[mol-1]も同様に既知として扱う。

一つの結晶格子に、Mg原子・O原子は4つずつ含まれているため、結晶格子一つの質量をMlatticeとすると、

結晶格子一つの体積をV[m3]は、XRD測定で求めたd‘を用いて

よって、理論密度ρi[g/]は

4-3　実測密度測定

ピクノメーターによる実測密度の測定結果を表に示す。

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | W1[g] | W2[g] | W3[g] | W4[g] | d-sample[g/cm3] |
| 条件A | 17.3981 | 17.6127 | 42.8988 | 42.7434 | 3.6082 |
| 条件B | 16.7465 | 16.8475 | 41.4401 | 41.3680 | 3.4846 |
| 条件C | 22.5113 | 22.7252 | 49.7718 | 49.6171 | 3.6033 |
| 条件D | 17.7808 | 18.0253 | 42.8802 | 42.7047 | 3.5322 |

W1：空のピクノメーターの質量,W2：ピクノメーター+試料の質量

W3：ピクノメーター+試料+精製水の質量　W4：ピクノメーター+精製水の質量

実測密度の測定は以下の式で行った。空気の密度da,測定時の水の密度dtも同時に示す。