

まとめ

勉強すべきこと(目次)

1. 結晶構造について(7ページのテキストボックスにまとめました！)

- ①いろいろな格子の形→原子の家的なイメージ(本当は寧ろ原子が家の材料だろうけど)
(別に出ないです。立方晶とか。上のイメージで言えば四角い家、傾いた家・・・)
- ②その格子にどのように種類の原子が配列しているか。また、どのくらい充填しているのか→家の中のどこにいるのか、どのくらいコンパクトに収容されているか
(体心・面心・単純。あと充填していたり、すかすかだったり)
- ③その配列の間隙にはどのようなものがあり、そこにどのように他の種類の原子が入っているか
(O サイトだったり T サイトだったり、配位数だとか NaCl 型で Na は小さいから O サイトにしか入れないとか)
- ④実際にどのように結晶格子中の原子の配列を表現するのか
(充填図など)

※多分結晶構造あつての格子だから普通は②→①と勉強していくのだろうけど、個人的には逆の方がわかりやすいんじゃないかと思う。

※対称性については三年後期？とかにやるそうで今回は試験範囲外

2. 結晶構造とからめて各種無機物質の性質

- ①蛍石型→安定化ジルコニア
- ②ヨウ化カドミウム型→層状物質の応用例
- ③ペロブスカイト型→チタバリ & 三酸化レニウム
- ④ケイ酸塩⇒Si : O による構造の違い、多孔質など

3. 無機物質は結晶ばかりではないぞということで非晶質

- ①アモルファスの特性、およびその定義の変化
- ②アモルファスになれる物質→長距離で考えて網目を形成しない物質
→酸化物をうまくまぜあわせて作製
- ③多孔質ガラスの作製

4. その他

※結構自己満足的に長く書いてしまった箇所が多いです！重要なことは蛍光色で塗ったので、その辺を中心に使ってください！黒田プリント必須です

1. 結晶構造について

①いろいろな格子の形(入門固体化学 15~18 ページ)

結晶とは何か？

- 原子が規則正しく周期的に配列している固体(広辞苑)
- 周期的だからある構造を繰り返している！
- だからその繰り返し構造を格子としてみていく

格子

- どのような大きさでとってもいい。単位格子はいくつもの選び方ができる。
- 格子はどのような形をしているか
 - 立方晶(立方体)、正方晶(底面が正方形の直方体)、斜方晶(直方体)、六方晶(六角柱)、三方晶、単斜晶、三斜晶

②その格子にどのように一種類の原子が配列しているか。また、どのくらい充填しているのか(入門固体化学 15~18、1~5 ページ)

(①のつづき)

- 格子上に原子が配列している(というより正しくは原子配列の中の規則性が格子)
- その原子の配列は4種類に分類される。
 - ・単純格子→六面体の頂点8つに原子が配列(Primitive で P)
 - ・体心格子→六面体の頂点8つと六面体内部に原子を包含(Body-Centered で I)
 - ・面心格子→六面体の頂点8つと向かい合う面の中心に原子を配列
 - 面心格子には二種類存在
 - ひとつは一对の向かい合う面に原子(面の対は三組あるので A,B,C)
 - もうひとつはすべての向かい合う面に原子配列(F)
- 七つの晶系とあわせて14種類の格子(ブラベ格子)
 - (7×4で28種類ないのは構造上無理な格子が存在するから)
- 組み合わせるときは体心立方構造のように格子中の原子の配列、格子の形の順に書く。(あくまで格子の形も原子配列の一部である。)
- ※ここで立方構造の立方は立方晶の立方である。

さて、ここからが試験範囲の黎明

この格子にどのように一種類の原子が配列しているかを上の14種類とは違い、充填率の視点から見ていく。

- ・充填率がなぜ大事？

→充填率が高い方が効率がよい構造といえるらしい。よくわからないが（入門固体化学 4 ページ 1.3 節冒頭に効率が悪いと書いてある。）

・最密充填構造(close-packing structure)

→もっとも充填率が高い構造である（74 パーセント。計算は高校の理論化学の教科書とかにでてる）

立方晶の格子に体心構造で原子が配列した体心立方構造(body centered cubic structure; bcc)では充填率は68パーセントくらいなのでやはりこれよりも充填してる。

→最密か最密でないかは結晶中の原子が他の何個の原子に囲まれているか(配位数)の差によっても知ることができる。

中心原子は周りに原子を8個配位している。

これに対して最密構造では以下に述べるように12個の原子を配位している。

より最密構造が効率的に配位していることがわかる。

※ただしここでいう配位数は同一原子がいくつ配位しているかということだが、後で出てくる陽イオンの配位数などは陰イオンの周りに陽イオンだけをいくつ配位しているかということになってくる。はず・・・

→この最密充填構造には二種類存在する。

①ABABABABA…型：六方最密充填構造(hexagonal close-packing; hcp)

②ABCABCABC…型：立方最密充填構造(cubic close-packing; ccp)

これらは重ね方の違いによる。また、立方最密構造を斜め下から見ると原子が面心構造の配列をしている。しかも立方最密構造は立方晶なのでF面心立方格子であるということができる。

この六方、立方の名称は最小の単位格子の構造を見ていったときに、六方晶であるか立方晶であるかの違いによっている。

hcp, ccp では配位数はB層を考えるとひとつの原子の周りには上下に3個ずつ、同じ層のまわりに6個の計12個配位している。

③その配列の隙間にはどのようなものがあり、そこにどのように他の種類の原子が入っているか(入門固体化学 3,4,24～ページ)

・原子配列の隙間について

金属の結晶は大半が hcp, ccp, bcc であるらしい。

これらの原子配列はそれぞれ充填率が 74, 74, 68 パーであり、つまりこれらは結晶のすべてが充填しているわけではなく、隙間があるということである。

この隙間は他の原子が入ってこれる余地なので、イオン結合、共有結合した無機物質の結晶構造を考える上で大変重要なものである。この隙間の種類、大きさ、数を見ていく。

I. 分類(hcp、ccp の孔)

hcp, ccp では O サイト(octahedral hole; 八面体孔)、T サイト(tetrahedral hole; 四面体孔) という二種類の穴が幾何学的に存在することがわかる。さらに T サイトは相対的に T₊、T₋ に分類される。

O サイトと T サイト

- O サイトは AB 二層を重ねてみたときに上から見て下が見える孔(プリント Fig1.19 参照)原子 6 個が八面体の頂点状にあり、その中の孔という構造だから八面体孔。
- T サイトは同じ図で下側の A 層の球の上面が見える方の孔。原子四個が四面体頂点状にあり、その中の穴という構造だから四面体孔。

(→入門固体化学図 1.2 またはプリントの Fig1.19 をじーっと見ていると八面体孔の上に C 層の球を乗せたら四面体孔になってしまうのでは? という気がする!?)

⇒そうではない! 水平面に対して球の表面の半分が取り囲んでいる部分が孔になる! だから球体ひとつがかかわれるのは球の上部下部で分けて考えた方がいいつまり八面体と四面体が面で接している。)

T₊か T₋

- さらにこの T サイトでは相対的に言って AB 層(とりあえず上下を考え、上が B 層とする)の B 層の原子一つと A 層の原子三つが囲んだ孔(下にある)か、B 層の原子三つと A 層の原子一つが囲んだ孔(上にある)かで T₊か T₋かに分けられる。ただしこれは AB 層をひっくり返せば逆転するので、あくまで相対的なものであり、後述する蛍石方構造のようにすべての T サイトを占めた場合に出てくるものである。

II. 孔の大きさ(多分孔の大きさは知らなくても問題とける!)

- 孔が大きいかどうか、どんな結合をするかにおいて重要になってくる。
- たとえば後述するように NaCl 型では Na イオン半径が小さいので、Cl の格子は体心立方構造ではなく、それよりも孔の小さい八面体孔をもつ立方最密構造になる。
- ただし、イオン結晶でも完全にイオンとして分離しているとも言えず、ある程度共有結合性をもつのでこの孔の大きさの考えだけで結晶構造が決まるものではな

い。

- 原子の半径 r に対して孔の大きさは以下のとおり。(ただしでないです！)

(入門固体化学 37~45 ページ)

立方構造(格子の頂点に原子)

・・・ $0.732 r$

計算するとしたら一辺の長さが $2 r$ の立方体の各頂点に半径 r の球を配置して、その中心にどのくらいの隙間ができるかを算出する。

対角線の長さが $2\sqrt{3} r$ だから $(2\sqrt{3} r - 2r) \div 2$ ででてくる。もはや図形

O サイト

・・・ $0.414 r$

同様に一辺 $2r$ の八面体の頂点に半径 r の球が配置されていると考えてその中心の孔は $\sqrt{2} r - r = 0.414r$

T サイト

・・・ $0.225 r$

- 具体的には後で見ていくがこの孔よりも中に入る原子が大きければその結晶は安定になる。しかし逆に接触していない場合は不安定になってしまうのでこれよりも小さい半径の原子はこれらの孔に入ることができない。
- 正確に言えば、ある原子(または陽イオン)があり、そのまわりに他種の原子(または陰イオン)を配位するとき中心の原子が接触していられるためにはどのような構造で周りの原子が配位すればよいかということ。人が服を着たときに体に対して大きすぎる服はぶかぶかできられないというようなもの。

- こんなことして何になるの!?

Na イオンは Cl イオンのイオン半径はそれぞれ 116pm と 167pm なのでその比は $116/167=0.695$ である。これと上の半径の大きさを見てみると立体構造の中の孔に入るには Na イオンは小さすぎる。それに対して O サイトの $0.414 r$ よりも半径比が大きい。大きい分にはそこに入っていくことができる。そこに入るというよりは正確には Na イオンの周りに Cl イオンが配位していくということなのかもしれない。こうやって NaCl は Cl の立方最密構造をとることを説明できる。(また後で述べる。今はこんなことがあるんだよという程度で。)

- ちなみに CsCl が単純立方構造をした Cl の孔に入っていくのはその半径比が $181/167=1.08$ であり単純立方構造で最も接近したときの半径比よりも大きいので単純立方構造をとることができる。

III. 孔の数

・ 孔と原子の数の比は他の原子が格子に入ってきたときの陽イオンと陰イオンの比に関係してくる。

・ hcp, ccp における O, T サイトの周りの原子の数は以下のとおり。

O サイトではまわりの原子が八面体を作っている。

→ O サイトのまわりに 6 個の原子が配位。また一個の原子の周りに 6 個の O サイトがある(プリント Fig1.19 参照)

→ だから hcp, ccp 型の配列では n 個の原子に対して O サイトは $6n \div 6 = n$ 個ある!

→ 重要なのは n 個の原子に対して同数の n 個の O サイトがある!

→ 例: NaCl 型構造では Cl の立方最密構造の O サイトに Na イオンが入り込んでいると考えられる。だから原子の数と O サイトの数は同じだから Na と Cl イオンは同数ある。

※あと、hcp の O サイトに関しては、球は孔に入る原子の周りに八面体状になっているけど、孔(O サイト)に入る原子は球を三角柱状に取り囲んでいる。これは ABABAB と層が交互に重なっていくので、孔ができる位置が球の上下で同じだからなんだろう。Fig1.19 で、もう一層追加して考えるとわかりやすいかもしれない。これは NiAs 型や CdI_2 型などで陽イオン(O サイトに入っている。)が陰イオンをどのように囲んでいるかを見るときに出てくる。

T サイトの周りの原子が四面体を作っている。

→ T サイトの周りに四個の原子が配位。また一個の原子の周りに 8 個(ABAB のように積み上げて言った場合、同じ平面状に 3+3 個、上下に 1 個ずつ)の T サイトがある。

→ だから hcp, ccp 型の配列では n 個の原子に対して T サイトは $8n \div 4 = 2n$ 個ある!

→ 重要なのは n 個の原子に対して $2n$ 個の T サイトがある!(孔の数は原子の数の 2 倍!)

→ 例: 逆蛍石型構造では陰イオンの立方最密構造配列中で T サイトに陽イオンがはいらんとしている。そのため孔の数は原子の数の 2 倍あるから、陽イオンと陰イオンの比は 2 : 1 である。(後で再び述べるのでこんなのがあるんだということだけ)

・ 実際の結晶でどのように原子が配列しているか?

さて、I II III でみてきた原子配列が実際どのように結晶中に見られるかをみていきたい。全体的には 8 ページの表にまとめた

i. ひとつの種類の原子の結晶構造

- 最密構造→
- ・ hcp →配位数 12
 - ・ ccp=fcc →配位数 12

このときの配位数が最大でこれ以後減少していく。特に共有結合性が増えるとダイヤモンドの配位数 4 まで少なくなる。

体心立方構造→bcc→配位数 8

単純立方構造→配位数 6

ii. ひとつの原子配列の中に他の原子が入り込むときの結晶構造

①陽イオンの原子配列の T サイトの全てに陰イオンが埋まっている

陽イオンが **ccp 配列**

- ・ 螢石型構造→Ca の T サイトすべてに F が埋まっている→Ca と F の配位数 8 : 4
(本当は Ca よりも F の方がイオン半径が大きく、むしろ **F の単純立方配列**の中にひとつおきに Ca が入っていると考えるほうがしっくりくる。)

②陰イオンの原子配列の O サイト、T サイトのどちらかがすべて埋まっている結晶構造

陰イオンが **ccp 配列**

- ・ 岩塩型構造→Cl の O サイトすべてに Na が入る→Na と Cl の配位数 6 : 6
(単位格子中に Na と Cl 4 個ずつ(面心立方とも見える))
- ・ 逆螢石型構造→Te の T サイトすべてに Li が入る→Li と Te の配位数 4 : 8(8 : 4
(単位格子中 Li 8 個と Te 4 個) と書く?)

陰イオンが **hcp 配列**

- ・ ヒ化ニッケル型→As の O サイト全てに Ni が入る→As と Ni の配位数 6:6
(Ni の構造としてみると Ni の三角柱に As が入る)

③陰イオンの原子配列の O サイト、T サイトのどちらかが何割か埋まっている構造

O サイトの半分に陽イオンが入る

- ・ CdCl₂ 型→Cl が **ccp 配列** をしている→配位数は Cd と Cl とで 6 : 3
- ・ CdI₂ 型→I が **hcp 配列** をしている。→配位数は Cd と I で 6 : 3
→ただし **Cd を中心に見ると三角柱型**

T サイトの半分に陽イオンが入る

- ・ 閃亜鉛鉱型(ZnS)→S が **ccp 状** に配列→配位数は Zn : S で 4 : 4
(これとまったく同じ配列をしているのがダイヤモンドらしい)
- ・ ウルツ鉱型→S が **hcp 状** に配列→配位数は Zn : S で 4 : 4

④陰イオンが最密でなく普通の配列

- ・ CsCl 型構造→陰イオンが**単純立方構造**をしていて、その中に陽イオンが配位。陽イオンからみても、**単純立方構造の中に陰イオンがある**と見ることができる。

<配位数について>

以下において、配位数は先のⅢでみてきた孔の数に関係してくる。

すなわち O サイトでは原子の周りに 6 個の O サイトがあり (Fig1.19 の O サイトが図示された二層間とその下の二層間にも存在する。)、また、O サイトのまわりに 6 個の原子がある。だからイオン(蛍石構造以外では習った分には陰イオン?なので、以後陰イオンとかいてしまう)の周りに O サイトに入ったイオン(同じく蛍石構造以外では陽イオン?)の配位数は 6 であり、これに対して陽イオンのまわりの陰イオンの配位数は 6 である。

ちなみにこれを配位数の比で 6 : 6 と表す。これは普通陽イオンの配位数(=陽イオンの周りの原子の) : 陰イオンの配位数の順で書くんだらうか????逆蛍石型構造では陽イオンの方が多く、配位数は陰イオンのほうが多くなるはず。そのときでも 8 : 4 なのか? (入門固体化学 31 ページには 8 : 4 とある。・・・???)

これに対して、T サイトで見ると、原子は T サイトのまわりに四面体状に存在する。逆に、T サイトの回りに原子は 8 個 (Fig1.19 でみると同じ層にある T サイトが 4 個、これが上下にあり、計 8 個。これが T⁺、T⁻である。)ある。したがって、陽イオンに対して陰イオンは 4 配位であるのに対して、陰イオンに対して陽イオンは (T サイト全てに陽イオンが入った場合は) 8 配位である。

しかし、実際に T サイト全てに陽イオンが入ることは逆蛍石型くらいでしかみられず、また、O サイトでも半分しか陽イオンが入らない (CdCl₂, CdI₂ 型など) ことなどがあり、配位数はそのたびに変わってくる。たとえば O サイトの半分にはしか陽イオンが入らないならば陰イオンの陽イオンに対する配位数は 6 で変わらないが (八面体状)、陽イオンの陰イオンに対する配位数は単純に半分になり、3 になるだろう。(プリント 5 枚目図 1.41 参照)

④実際にどのように結晶格子中の原子の配列を表現するの

・充填図、二次元投影図

2. 各種無機物質の性質

2. 1 螢石型 安定化ジルコニア(入門固体化学 169~170 ページ)

螢石は CaF_2 あるがジルコニアは ZrO_2 になる。これは Zr の立方最密構造の T サイトに O が入っているとみてもよいが、Zr のイオン半径は 86 であるのに対して、O のイオン半径は 126 であり、Zr の間の孔に O がはいるという見方は物理的に難しい。だから O の立方構造(オクタント)の並びの中に Zr が交互に入っていると考えた方がよい。(四枚目の黒田プリントの図 5. 3 螢石型 MX_2 の結晶構造を参照のこと)

さて、ここからが重要。O²⁻のオクタント(立方体)に Zr⁴⁺の代わりに Ca²⁺が入った場合、電子の釣り合いを保つために O²⁻が一つずつ減る。したがって、Zr を Ca に置換していくことによって酸素の空孔が増えていく。すると酸素の空孔によりイオン伝導体として働くようになる。

安定化ジルコニアという名称はなんだろうか。もともとジルコニアは立方晶の螢石型構造ではなく、低温では単斜晶であったり正方晶であったりする。それを 1600°C 以上にして螢石型構造にする。この構造を低温でも安定に存在させるためには CaO や Y₂O₃ などを加える。これにより立方晶ジルコニアは低温でも存在しえる。

では CaO や Y₂O₃ などどのような働きをしているのか。

過去問の答えによると Ca のイオン半径は 114、Y のイオン半径は 104 である。配位しているイオンの半径が小さすぎると、③ II 孔の大きさの項で触れたようにその構造は安定化しない。この場合も O のオクタントの中に入り込む陽イオンの半径が Zr では小さすぎて、Zr/O=0.68 であるから立方構造のイオン半径比の 0.74 という基準にも達していない。この辺は別に厳密なものではないからどうでもよいのだろうが、要するに Zr では小さすぎるので Ca や Y が入ることによって立方構造が安定するということである！

2. 2 層状物質について

授業で取り扱っていた層状物質は①TiS₂ や②メソポーラス③ナノシートなどの無機層状結晶があったと思う。

①TiS₂

TiS₂ はヨウ化カドミウム型構造(これは層状構造)をとる。この構造は S の hcp 型構造の O サイトの半分に Ti が入っている構造である。ここで Ti の 3d 軌道と S の 3p 軌道の重なりが大きくなり、電子が"電子の詰まっていない伝導帯"(バンド理論の話*)に移りやすくなり、伝導性が高くなっている。

しかし、この TiS₂ のあいている O サイトの方に Li などを加えるとさらに伝導性がよくなる。これは Li が TiS₂ に電子を与えて Li イオンになる為に TiS₂ の電子が詰まっていな

い伝導帯の方にこのLiから与えられた電子が入る。伝導帯は電子が入っていないから自由に電子が動いて電気が流れる。したがって、Liイオンを入れると電気が流れやすくなるのである。さらにLiイオンはそれ自体も電流キャリアとして働くからそれによっても電気伝導性が高くなる。だからLiTiS₂は電池として一時期注目されたらしい。諸問題から今は使われていないとか。詳しくは入門固体化学225頁に。

※バンド理論について(別に今回の試験範囲ではないので急ぎの場合読み飛ばして下さい!)

これは菅原先生がすごくうまく教えてくれた。図は6/7の菅原プリントにあります。彼いわく原子がたくさん集まってできた分子の軌道は、束のようになって二つに分裂している。片方が結合性軌道の割合の大きい荷電子帯、もう一方が反結合性軌道の割合の大きい伝導帯である。

ちょっと補足⇒(そもそも結合性軌道というのは、次のような感じである。原子の電子の軌道を波動関数 ϕ によって表し(但しその実態はブサイの二乗が電子の存在確率を表すというものであって、 ϕ 自体に意味はないです)、これをシュレーディンガー方程式を解くことによって求めた解を ϕ_1 とする。他の原子の同様の電子の軌道を表す波動関数を ϕ_2 とする。このとき、 $\phi_1 + \phi_2$ で表される二つの分子の軌道は $\phi_1 + \phi_2$ を二乗すれば ϕ_1 の二乗よりも数が大きくなり、つまりは電子の存在確率がおおきくなる。これが結合性軌道である。これに対して $\phi_1 - \phi_2$ などとしてしまえば、その二乗は ϕ_1 または ϕ_2 のどちらかよりは少なくとも小さくなるわけで、つまり存在確率が独立の軌道のときよりも小さくなってしまう。これが反結合性軌道)←ここまで

荷電子帯は $\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \dots$ としていったときに+の数の方が多いんだとおもう。(そうでないかも)このとき、荷電子帯に電子が詰まっているのが普通の物質で、この場合電子が動くスペースがない。その反面、伝導帯は反結合性で、電子がいくいくからがらである。菅原先生いわく荷電子帯は満員車両で、伝導帯はグリーン車両。満員車両からグリーン車両に電子が移ることができれば電子は自由に動くことができる。ただ、グリーン車両の料金が高いと乗りにくい。この料金に相当するのが荷電子帯と伝導帯の間のエネルギーギャップである。

先のTiS₂の場合、電子の詰まっているSの3pバンドと電子の空きがあるTiの3dバンドの間隔が小さく、荷電子帯の電子も簡単に励起して動きやすくなることができるらしい。だからTiS₂は電気伝導性が多少よくなる。

②無機層状物質

ナノシートなど伸縮可能な二次元物質で全てが表面みたいなもの??

2. 3ペロブスカイト型構造について

2. 3. 1チタバリの自発分極の理由

チタバリはペロブスカイト方構造をしている。

ペロブスカイト型構造 ABX_3 は AX が立方最密構造を作っていて、そのうち X が作っている O サイトにだけ、すなわち O サイトのうちの 1/4 にだけ B が入っている構造という風に見ることができる。AX が立方最密構造を作るのは菅原先生いわく A と X のイオン半径が近く、A と X が同じような粒子として配列できるからであるらしい。しかし A と X では X の方が(陰イオンで)半径が一般に大きく、A 同士は接しないように AX の 4 個に 1 個が A になる。そして、B が入るのは陰イオンである X の O サイトだけということになる。この構造は別の見方をすると BX_3 で作っている八面体構造を立方体の頂点上に並べたものの中心に A が入るといふ風に考えることもできる。

さて、チタバリ $BaTiO_3$ は 393K 以上ではこのような立方晶のペロブスカイト型構造をとっている。しかしこれが次第に温度が下がってくると立方晶から正方晶になってくる。もともと酸素によって囲まれている Ti は半径が小さく、酸素の八面体の中を自由に動くことができる。したがって立方晶のときは酸素の八面体の丁度真ん中にいた Ti が正方晶になると Ti-O 結合に沿って中心からややずれる。というより、Ti と Ba は陽イオンであり、これと陰イオンが逆の方向に動くので分極するらしい。結晶一個の分極なら別に高が知れているが、分子全体になると分極の割合が大きくなるということができる。これが $BaTiO_3$ が分極する理由である。

→他の物質も同じ理由で分極するだろうが、なぜこれはとりわけ分極をよくし、誘電率が大きくなっているのか？

2. 3. 2 チタバリを強誘電体から半導体にする方法(酸化ランタンの添加)

チタバリは 2. 3. 1 で述べたように強誘電体である。これに対して電気を通さない絶縁体でもある。しかし、これに酸化ランタンを添加し還元したり、ランタンなどの不純物を加えると半導体になる。これは一体なぜだろうか？過去問では工夫について聞かれていたので授業中で取り上げていた黄色い部分を書けばよいはず・・・

そもそも良導体、半導体、絶縁体というくくりと誘電体(自発分極する→強誘電体・圧電体・焦電体、自発分極しないが電場かけると誘電分極する→常誘電体)というくくりは違うものであることに注意 導電体は電気を流すと電圧をかけている間ずっと電気を流し続けるが、誘電体は電圧を変化させた瞬間だけ分極が起こって電気が流れるものである。つまり誘電体は絶縁体である。ここで凄いのは絶縁体であるチタバリがランタンを加えると電気を通す半導体になるということ。

チタバリは自発分極しながら、外部電圧によってその分極の向きが変化していく強誘電体であり、その中でもイオン性の分極をする変位型強誘電体である。(つまり誘電体という中の強誘電体という種類の中の、さらに変位性強誘電体という物質らしい・・・)この変位型強誘電体は高温にすると強誘電体から常誘電体にかわる。(常誘電体になると自発分極が起こらなくなる)

さて、チタバリに酸化ランタンを添加すると以下のように反応する。



この反応において三酸化ランタンをチタニア(TiO_2)に加え、酸化バリウムを混ぜて反応させると Ti^{4+} を Ti^{3+} に還元することがわかる。こうするとチタバリはなぜか半導体になる。??つまり電気を流すようになる。半導体化したチタバリはある温度以上になると電気抵抗が非常に大きくなるらしい。この電気抵抗が大きくなる温度は La, Sr, Pb を加えることによって変化するらしい。

一年の教科書 310~313 ページに結構書いてある。

さて以上では電気を微妙に通す半導体になる理由の説明にはなっていない気もするが、いまいちわからない。今日一人寂しく黒田研にききにいったところ、 La^{3+} を加えることによって不純物半導体になるということであった。電子数が増えてドナー準位に電子がいくと教えてもらった。が、よくわからなかった。Ti の還元なのか Ba の置換としてみるのかがキャリアが何になるかによってみわけるとかみわけないとか。

あとこの半導体性のチタバリはある一定温度以上で誘電分極の有無が変化し急激に電気抵抗が上昇する。このため、ある温度以上になると電気があまり流れなくなるようにすることができる。この性質を使ってチタバリの半導体セラミックスは抵抗加熱素子に使われるらしい。

2. 3. 3 三酸化レニウムの中に何か入れることができるか?

三酸化レニウムはペロブスカイト型の構造の A が無いという風に見ることができる。だからその中にリチウムが侵入する余地はあるんじゃないか? リチウムは陽イオンであるが O を 1 2 配位する(すなわち O にまったくかこまれている?) 丁度真ん中のサイトに入ることになる。この構造の例にはタングステンブロンズ $\text{Na}_x\text{W}_y\text{W}_z\text{O}_3$ がある。ここに Li, Na を添加することによって着色するらしい。

2. 4 ケイ酸塩について

ケイ酸塩は Si と O の比によってその結合の仕方が変わってくる。

図は 7 枚目の黒田プリントで。ただ覚えるより、図を見て実際にそういう数の比になっていることを確認すべし。試験で重要なのは黄色い部分だけなので読み飛ばしてください!

Si:O が 1 : 4 ⇒ ただの四面体型の独立体。

1 : 3. 5 ⇒ つまり Si_2O_7 ということだが、これは一個の酸素を共有していることが数的にわかる。一個の酸素の橋架で SiO_4 の四面体がつながっている二量体である。

1 : 3 ⇒ これまた一個の酸素によって四面体がつながっているのだが、これは四面

体の四つの頂点のうち、二つが他の四面体と共有しているので数の比が先ほどとは違っている。図を見ないと多分イメージできない。環状 or 鎖状

1 : 2. 5 ⇒ ここまでくると本当に数の比がこうなっているのか確認するのは難しい。図を見るとこれは四面体のうち3つの頂点が他の四面体の酸素と共有されている。だから Si が n 個あったら 4 n 個の O があるわけだが、そのうち各 Si につき一個の酸素は共有されていないから全体で n 個は共有されていない酸素。したがって 3 n 個が共有されている。すると Si ひとつにつき $3 \div 2$ で 1. 5 個を共有して持っているわけで、これと独立している O 1 個を加えて 2. 5 個が Si 一個あたりの酸素といえるから 1 : 2. 5 なのだろう。多分どうでもいいです。これは二次元網目構造

1 : 2 ⇒ 三次元網目構造である。Si の四面体の頂点すべてが他の四面体と共有されている。

二次元シート ⇒ 雲母、カオリナイト(陶磁器)

三次元網目 ⇒ 石英、ゼオライト

ゼオライトなど多孔質物質の例

- ・低屈折率材料
- ・ドラッグデリバリー
- ・半導体メソポーラス材料

3. 非晶質について ⇒ ガラスになる物質とそうでない物質など

ガラスとは非晶質であり、分子全体が規則正しい原子配列になっていないもの(ここでいう不規則というのは狭い範囲でみた短距離秩序ではなく、全体をみたときの長距離秩序である。狭い範囲ではガラスも規則的な構造をとるし、また、結晶も時として欠陥があったりする。)を言う。それではその非晶質になるためにはどのような性質が必要なのだろうか。

まずガラスになるためには融点ちかくで急激に冷却したときに、結晶にならずにそのまま粘りっこい液体として変化していかなければならない。これがガラスになっていく。そのためには液体の粘度が高く、結晶を作りにくいものになければならない。

そういった性質をもつ無機物質には何があるか？

I. ガラスになりうる無機酸化物をガラス(網目)形成酸化物と呼ぶ

この酸化物は次のような条件の原子、イオンによって構成されている。

(サッカリセンの定義)

① 一個の酸素は 1, 2 個の金属にしか結合しない！

- ②さらに一個の金属は酸素を3～4個しか配位しない！
- ③金属を覆っている酸素の多面体は一点で接しあい、面や稜(辺)では共有しない
- ④酸素多面体はすくなくとも3つの隅で連結

たとえば8枚目のプリント 図16.2 ガラス構造の模式図(b)をみる

- ①については一個の酸素は二個の Si と結合しているだけである
- ②については一個の Si は3個の酸素を配位している

また、7枚目のプリント(ケイ酸塩のプリント)の図3.13(b)を見る

- ③のように O の作る四面体は頂点を共有している
- ④のようにひとつの四面体は四つの隅で他の多面体と連結している。

このような構造をとりうる酸化物は

SiO₂ のほかに B₂O₃、P₂O₅、GeO₂、As₂O₃、Sb₂O₃ などがある。

- II. **ガラスにはなれない**がガラスをやわらかくするなどの性質を加える酸化物
⇒**網目修飾酸化物**

たとえば8枚目のプリント図16.2のように金属 Na⁺などを加えることによって酸素による架橋が切れてガラスはやわらかくなるらしい。

こういった物質には Li₂O, BaO, **Na₂O**、**CaO** などがある。

これらの物質を加えすぎると酸素の架橋が切れて多面体でも架橋していない酸素が増えてしまう。そうすると先のサッカリセンの定義の④最低でも3つと結合という条件から外れてしまうからこれはガラスではないということになる。(図16.2(c))

このように加えすぎるとガラスにならないので網目修飾酸化物には**ガラス化範囲**という加えても大丈夫な量が限られている。

ガラス化範囲は黒田プリント最後のやつ(図2.1(a))に書いてある。ぱっと Na₂O と CaO と SiO₂ の比率を言われてガラスになるかどうかかわかる気がしないが、大体 CaO、Na₂O は一方だけなら6割くらいまでなら入ってもいいらしい。たとえば、過去問ではこれらが 10%mol、10%mol、80%mol 入っていたのであれば SiO₂ が多いのでガラス化するし、40%mol, 40%mol、20%mol 入っているときは SiO₂ が少なすぎて駄目だろう。

- III. 網目形成、網目修飾酸化物の間をいく酸化物⇒中間酸化物

Al₂O₃、TiO₂, PbO など

黒田研についてガラスハンドブックという本でしらべてもらったところ**これらは単**

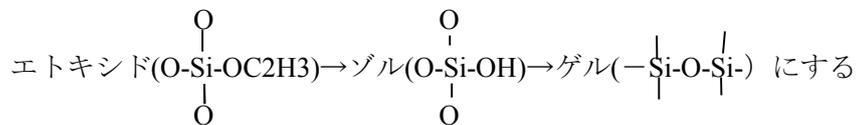
独ではガラスにならないということ

4. その他

過去問にはなかったけど授業中に行っていたこと。毎年出題変わっているからもしかしたら今年は全然違うところから出てしまうかも知れない。

4. 1 ガラスの製法と多孔質ガラスについて。

ガラスの新しい製法→ゾルゲル法



これをするると 1000°Cもの高温にしなくてもガラスを作れるらしい！

多孔質ガラスの製法

ソーダガラスを熱処理すると R₂O-B₂O₃ 部分と SiO₂ 領域にわかれるらしい。(黒ブリガラスの分参照)この R₂O-B₂O₃ 領域を酸処理することによってガラスから抜かすことができるらしい。これにより R₂O-B₂O₃ 部分がなくなった多孔質ガラスができる。他にもあるだろうが大体こんなイメージであるらしい。

4. 2