

無機材料学

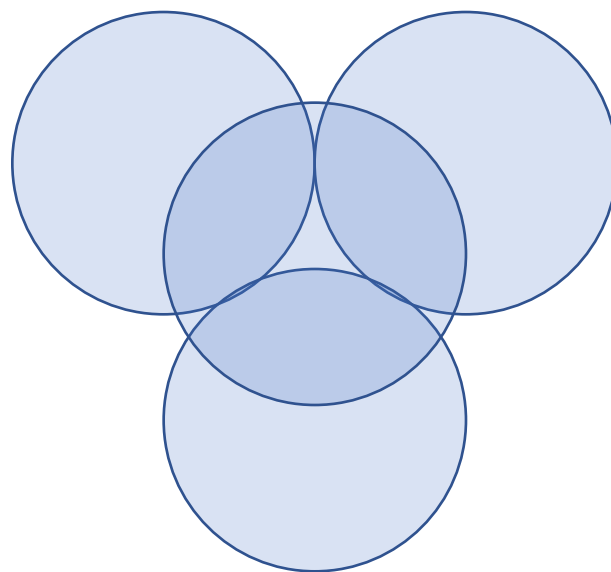
Inorganic Materials Science and Engineering

講義計画

1. **無機材料とは** セラミックスの歴史とオールドセラミックスを説明できる
2. **無機材料とは** 近代セラミックスの発展が理解できている
3. **結合と構造の考え方** SiO_2 の構造と性質を説明できる
4. **結合と構造の考え方** セラミックスの結合とイオン半径について説明できる
5. **結合と構造の考え方** 最密充填構造とその隙間構造について説明できる
6. **結合と構造の考え方** 臨界イオン半径と配位構造の関係を説明できる
7. **状態図と相変化** 状態図とは何かを説明できる
8. **状態図と相変化** 無機材料の理解に状態図を活用できる
9. **状態図と相変化** 原子の拡散について理解できている
10. **状態図と相変化** セラミックス作製のプロセスと相変化の関係が理解できている
11. **無機材料のキャラクタリゼーション** 光学顕微鏡、電子顕微鏡の原理が理解できている
12. **無機材料のキャラクタリゼーション** X線回折の原理が理解できている
13. **無機材料のキャラクタリゼーション** X線イメージングの基礎が理解できている
14. **無機材料のキャラクタリゼーション** 赤外分光、ラマン分光の基礎が理解できている
15. 到達度評価

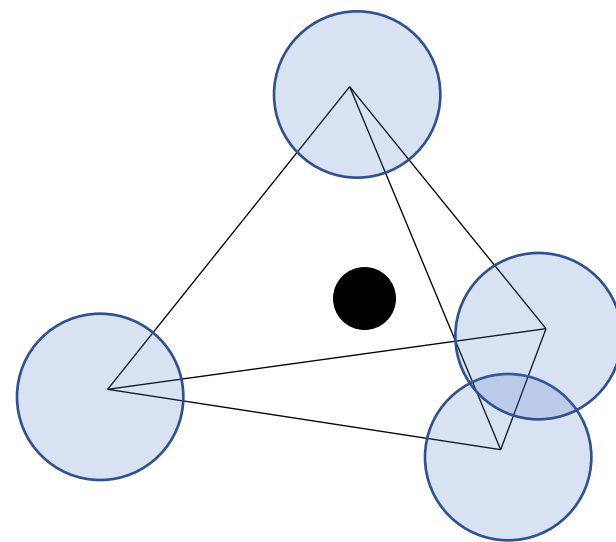
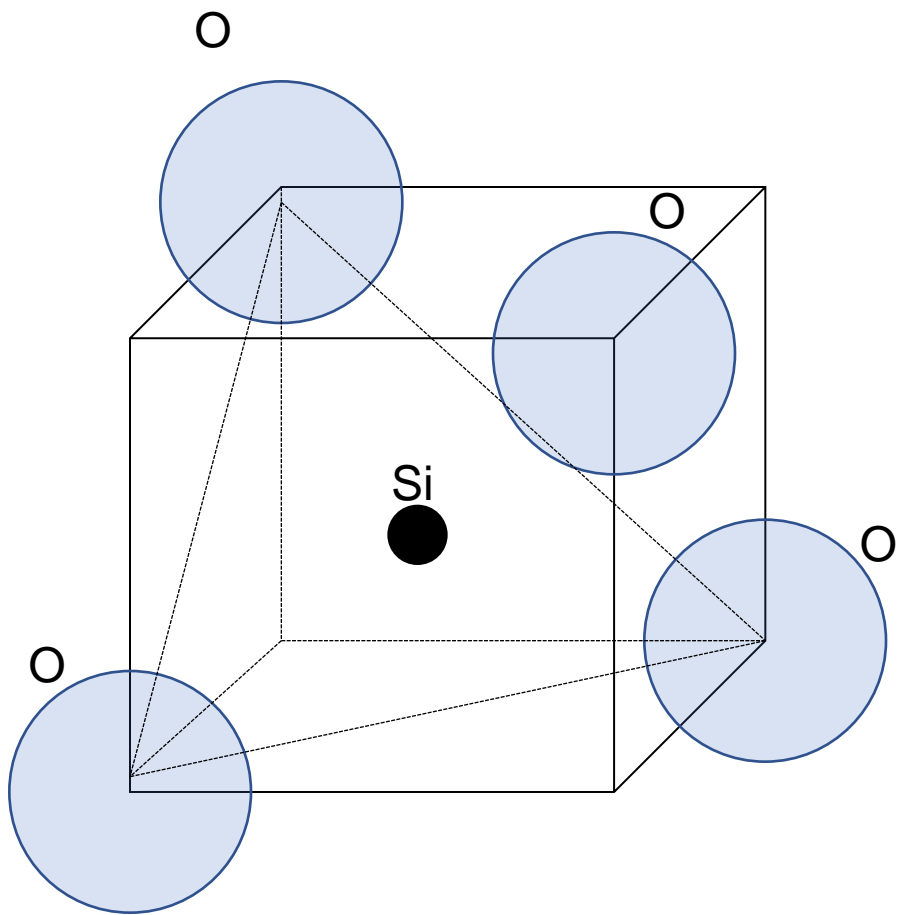
問題1

酸素を剛体球として4つ積み上げた時、中心の空間に入る最大の球の大きさはいくらになるか？
剛体球の半径を1として求めなさい。(小数第3位まで)



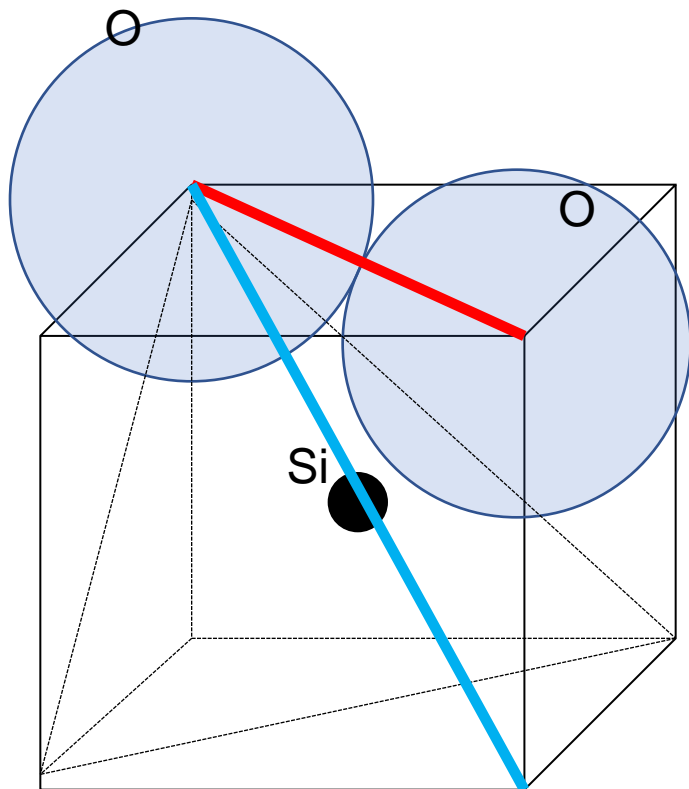
$$\sqrt{2} = 1.4142$$
$$\sqrt{3} = 1.7321$$

SiO_4 四面体



Siの周りにOが
4配位している

問題1解答



ぶつかり合う球の半径を 1 とすると

立方体の一辺の長さ $= \sqrt{2}$

赤線の長さ $= 2$

青線の長さ $= \sqrt{6}$

よって、黒丸の最大半径

$$= \sqrt{6}/2 - 1 = \mathbf{0.225}$$

SiO₂の構造イメージ図

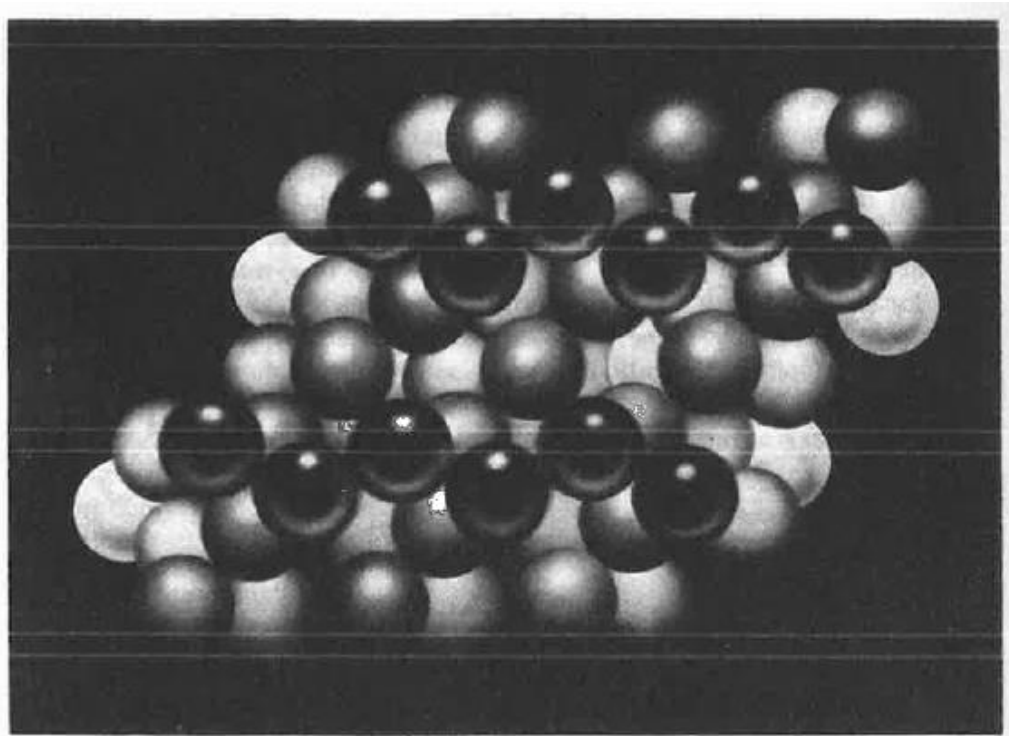
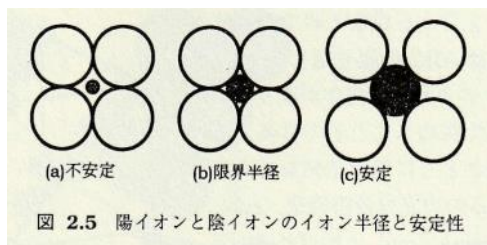


Fig. 2.30. Structure of high quartz, looking down on basal plane.

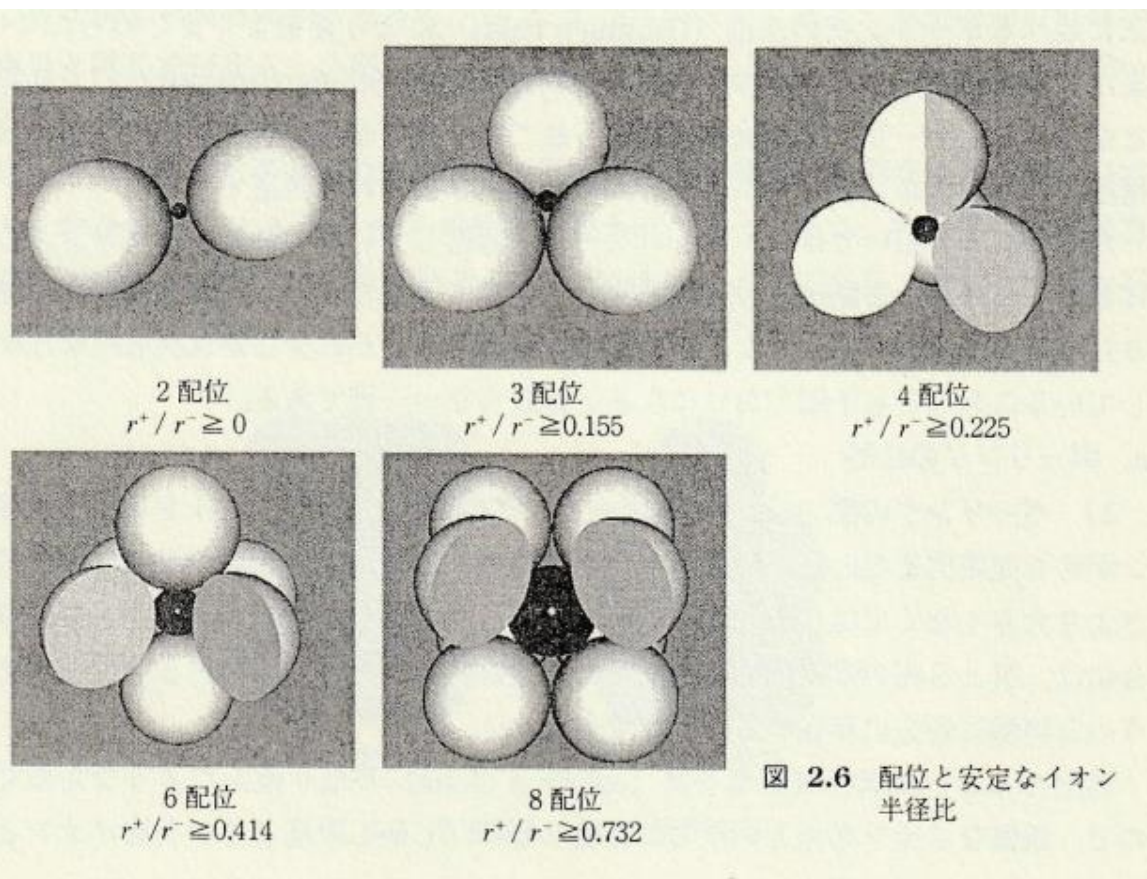
無機材料の構造は陰イオンの充填構造をイメージすると
捉えやすい

イオン半径比と安定な配位数



ポーリング
の第一法則

「イオン結晶は陰イオンが密な充填構造を取り、陽イオンがその隙間に入る。陽イオンの半径は隙間の大きさより大きくなければならない」



配位数	半径比
2	0～0.155
3	0.155～0.225
4	0.225～0.414
6	0.414～0.732
8	0.732～

イオン半径

(Shannonによる)

表2.7 典型元素のイオン半径(Å)

Li ⁺ 0.90 0.73(4)	Be ²⁺ 0.59 0.41(4)	B ³⁺ 0.41 0.25(4)	C ⁴⁺ 0.30 0.29(4)	N ³⁺ 0.30 N ³⁻ 1.32(4) N ⁵⁺ 0.27	O ²⁻ 1.26 1.24(4)	F ⁻ 1.19 1.17(4)
Na ⁺ 1.16 1.13(4)	Mg ²⁺ 0.86 0.71(4)	Al ³⁺ 0.675 0.53(4)	Si ⁴⁺ 0.540 0.40(4)	P ³⁺ 0.58 P ⁵⁺ 0.52 0.31(4)	S ²⁻ 1.70 S ⁴⁺ 0.51 S ⁶⁺ 0.43	Cl ⁻ 1.67 Cl ⁷⁺ 0.22(4)
K ⁺ 1.52 1.65(8)	Ca ²⁺ 1.14 1.26(8)	Ga ³⁺ 0.760 0.61(4)	Ge ⁴⁺ 0.670 0.530(4)	As ³⁺ 0.72 As ⁵⁺ 0.60	Se ²⁻ 1.84 Se ⁴⁺ 0.64	Br ⁻ 1.82 Br ⁷⁺ 0.39(4)
Rb ⁺ 1.66 1.75(8)	Sr ²⁺ 1.32 1.40(8)	In ³⁺ 0.94 0.76(4)	Sn ⁴⁺ 0.83 0.69(4)	Sb ³⁺ 0.90 Sb ⁵⁺ 0.74	Te ²⁻ 2.07 Te ⁴⁺ 1.11	I ⁻ 2.06 I ⁷⁺ 0.56(4)
Cs ⁺ 1.81 1.88(8)	Ba ²⁺ 1.49 1.56(8)	Tl ³⁺ 1.025 Tl ⁺ 1.64	Pb ⁴⁺ 0.915 Pb ²⁺ 1.33	Bi ³⁺ 1.17 Bi ⁵⁺ 0.90	Po ⁴⁺ 1.08 Po ⁶⁺ 0.81	At ⁷⁺ 0.76

カッコ内の数値は配位数を示す。カッコがついていない場合は6配位。

Pauling(1927), Shannon(1969)など、研究者によって報告の値は異なるので注意。

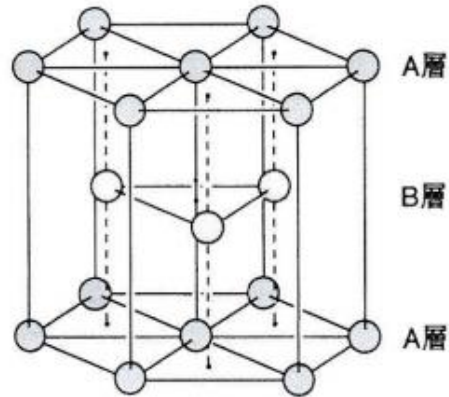
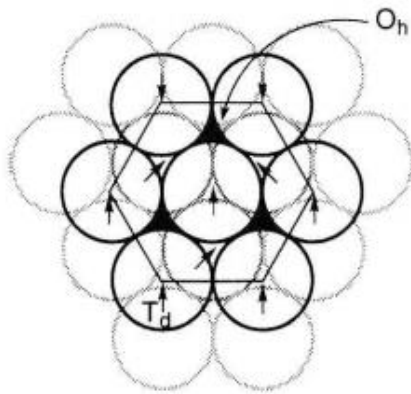
原子半径

表2.6 共有結合半径(上段)と金属結合半径(下段)(Å)

H 0.37																
Li 1.34 1.57	Be 1.25 1.12											B 0.90	C 0.77	N 0.75	O 0.73	F 0.71
Na 1.54 1.91	Mg 1.45 1.60											Al 1.30 1.43	Si 1.18	P 1.10	S 1.02	Cl 0.99
K 1.96 2.35	Ca 1.97	Sc 1.64	Ti 1.47	V 1.35	Cr 1.30	Mn 1.35	Fe 1.26	Co 1.25	Ni 1.25	Cu 1.28	Zn 1.20 1.37	Ga 1.20 1.41	Ge 1.22 1.37	As 1.22 1.39	Se 1.17 1.40	Br 1.14
Rb 2.50	Sr 2.15	Y 1.82	Zr 1.60	Nb 1.47	Mo 1.40	Tc 1.35	Ru 1.34	Rh 1.34	Pd 1.37	Ag 1.44	Cd 1.52	In 1.67	Sn 1.40 1.58	Sb 1.43 1.45	Te 1.35	I 1.33
Cs 2.72	Ba 2.24	La 1.88	Hf 1.59	Ta 1.47	W 1.41	Re 1.37	Os 1.35	Ir 1.36	Pt 1.39	Au 1.44	Hg 1.55	Tl 1.71	Pb 1.75	Bi 1.82		
La 1.88	Ce 1.83	Pr 1.83	Nd 1.82	Pm 1.81	Sm 1.80	Eu 2.04	Gd 1.80	Tb 1.78	Dy 1.77	Ho 1.77	Er 1.76	Tm 1.75	Yb 1.94	Lu 1.73		
Ac 1.90	Th 1.80	Pa 1.64	U 1.54	Np 1.55	Pu 1.59	Am 1.73	Cm 1.74	Bk 1.70	Cf 1.86	Es 1.86	Fm 1.94	Md 1.94	No 1.94	Lr 1.71		

ランタノイド、アクチノイドは金属結合半径のみを示す。Hの半径を0.30Åとする考えもある。

最密充填構造



- 六方最密充填
- 立方最密充填

最密充填における球の空間の占有率は**74%**

図5.1 球の最密充填構造と六方最密構造

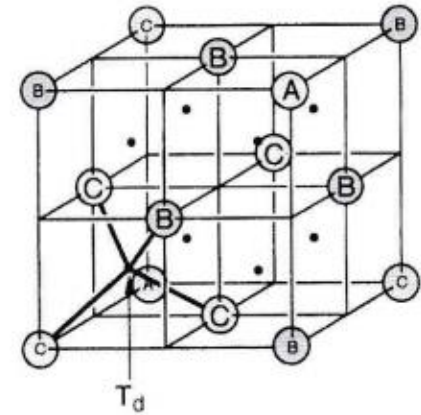
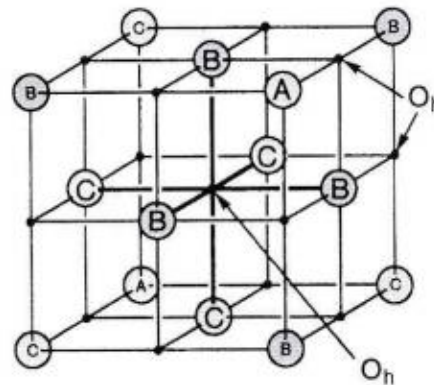
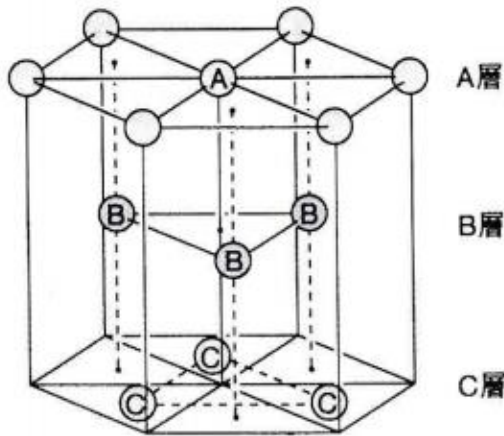


図5.2 面心立方と立方最密の関係

図中の A, B, C は第1層, 第2層, 第3層あるいは第3層, 第2層, 第1層を示す。

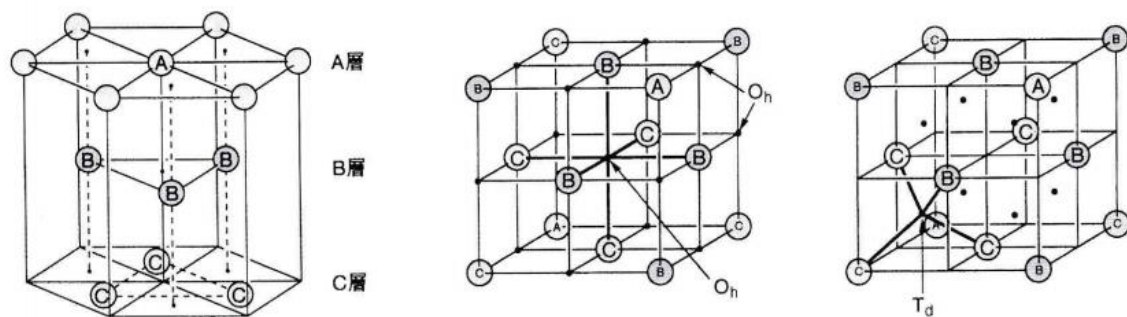
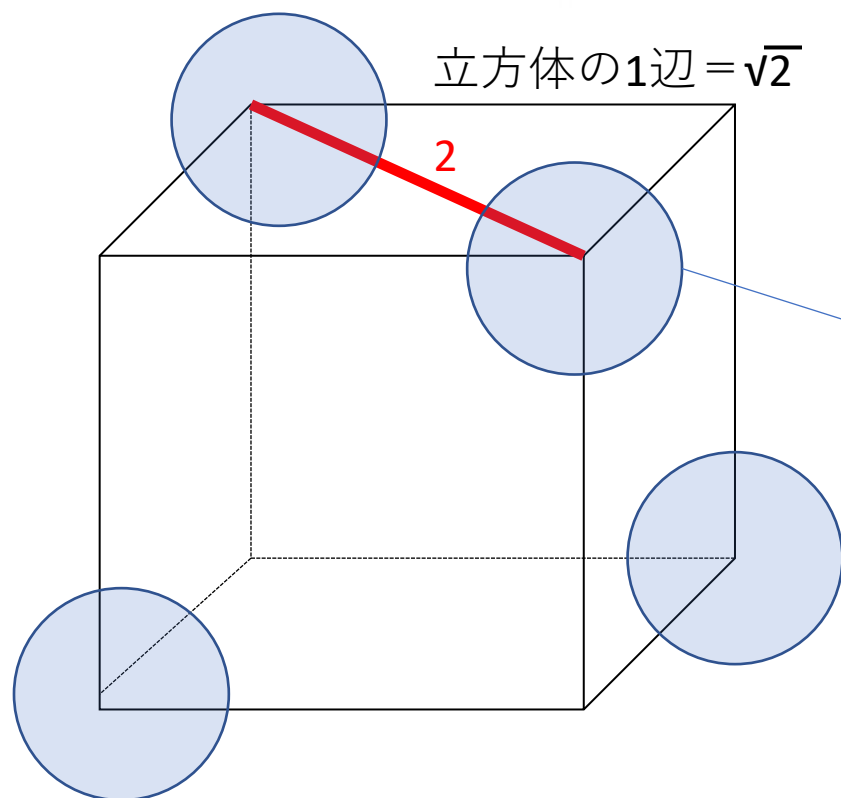
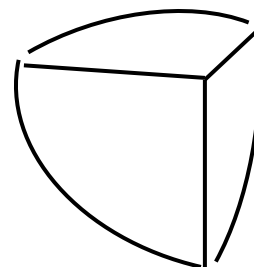


図5.2 面心立方と立方最密の関係

図中の A, B, C は第1層, 第2層, 第3層あるいは第3層, 第2層, 第1層を示す。



立方体の中に入っている球
= 球1個の1/8

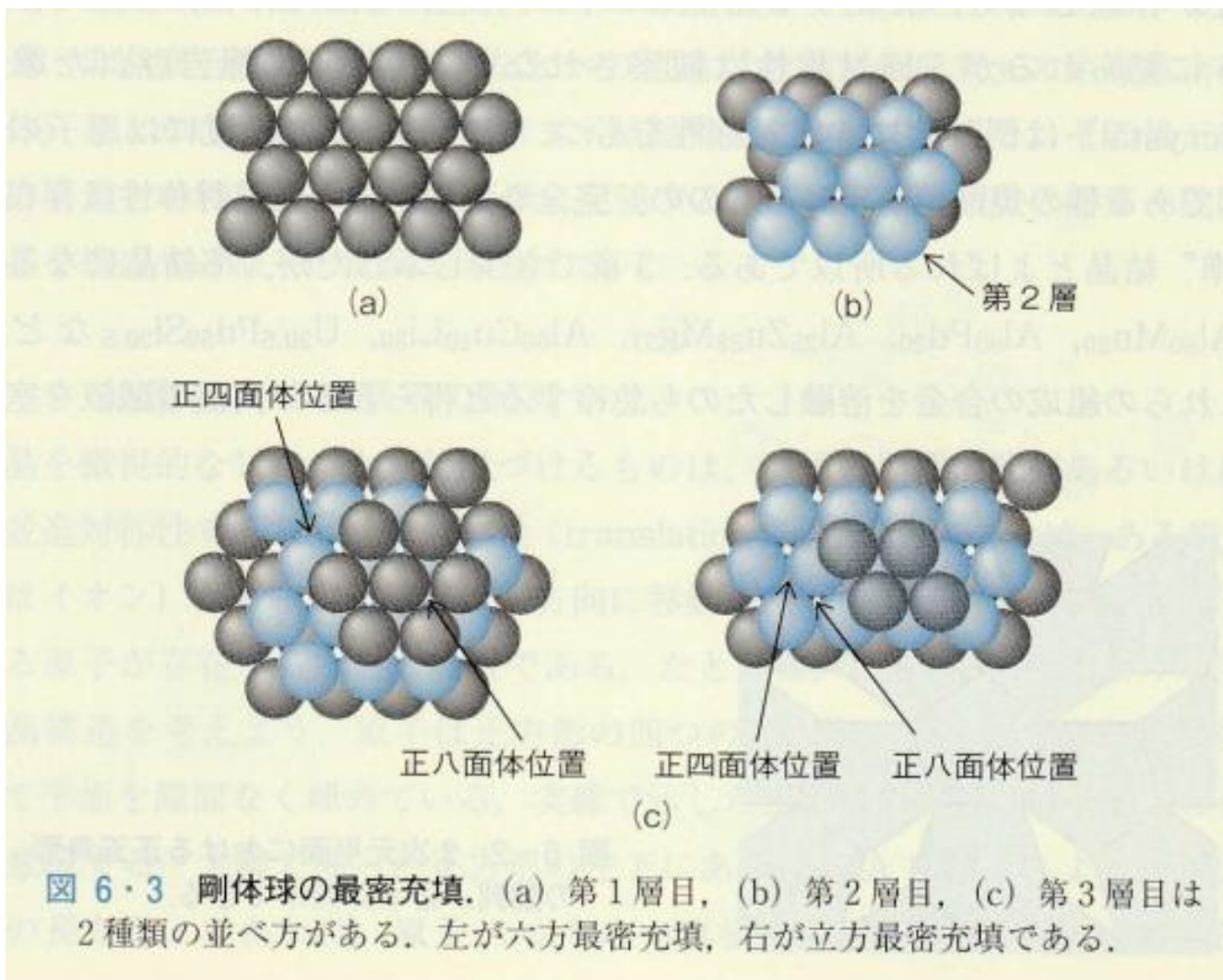


74%

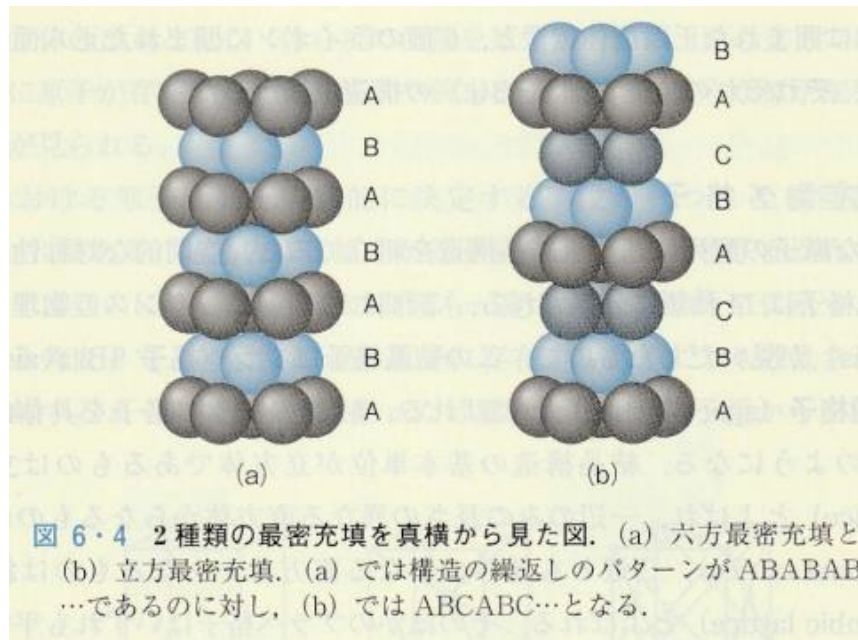


$$\text{球の占有体積} = \frac{\text{1/8球体積} \times 4}{\text{立方体の体積}}$$

最密充填構造追加(1)

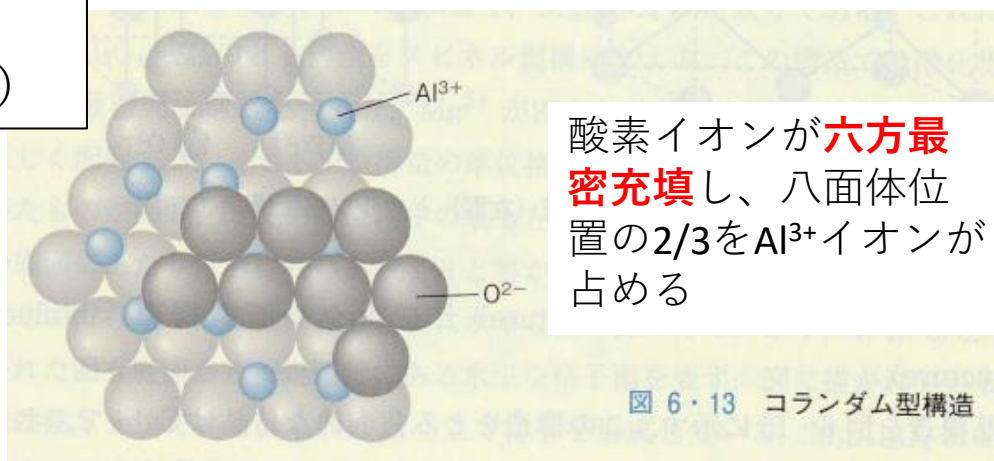


最密充填構造追加(2)

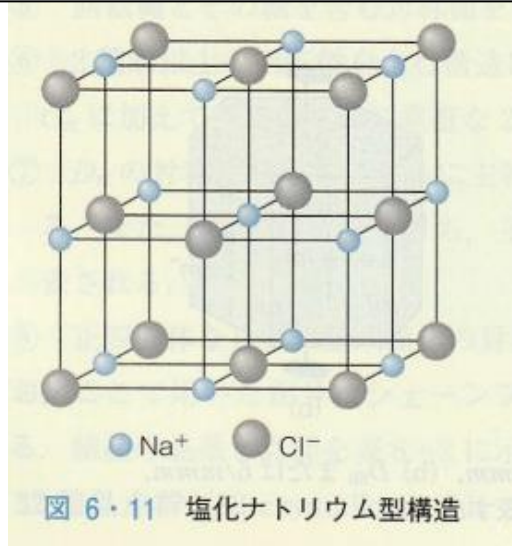


結晶構造

コランダム型構造 (α - Al_2O_3 結晶構造)

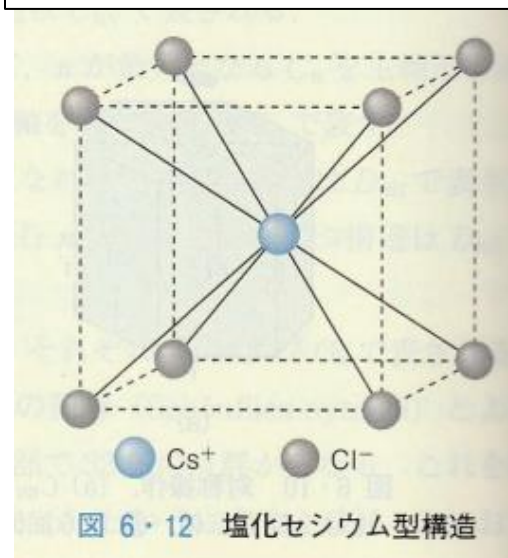


塩化ナトリウム型構造



塩素イオンが**立方最密充填**し、八面体位置の全てを Na^+ イオンが占める (**面心立方格子：fcc**)

塩化セシウム型構造



Cs^+ イオンは Na^+ イオンより大きく**6配位**はとれない。そのため、**8配位**となる (**体心立方格子：bcc**)

2) ポーリングの第2法則 ポーリングの第2法則では“結晶内では局所的な電気的中性も保たなければならない”としている。陽イオンの電荷はそれに配位する陰イオンに等しく割り当てられる。また、陰イオンの電荷もそれに配位する陽イオンに等しく割り当てられる。この割り当てられた電荷、すなわち（イオンの価数）/（配位数）を結合強度（bond strength）と呼ぶ。相接する陽イオンと陰イオンの間では両者の結合強度が等しいとき、局所的な電気的中性条件が保たれる。

たとえば、3価の陽イオンと2価の陰イオンとからなる結晶で、ポーリングの第1法則から陽イオンへの陰イオンの配位数が6であると予測されたとする。陽イオンの価数は3であるから結合強度は $3/6=1/2$ となる。陰イオンに配位する陽イオンの数を x とすると、その結合強度は $2/x$ である。陽イオンについて計算した結合強度と陰イオンについて計算した結合強度は等しくなければならないから、 $1/2=2/x$ となる。これより、 $x=4$ となる。すなわち、陰イオンに配位する陽イオンの数は4であると予測することができる。

3) ポーリングの第3法則 陽イオンに配位する陰イオンどうしを結んでできる多面体を配位多面体（coordination polyhedron）と呼ぶ。結晶はこの配位多面体が頂点や、稜、面を共有して連なっているものとして見ることができる。図 2.10 に四面体配位の連なり方を示す。ポーリングの第3法則では、“配位多面体の連なり方は、頂点共有が最も安定であり、次いで稜共有、面共有の順である”としている。たとえば、ポーリングの第1法則と第2法則から予測される構造が、面共有で連なる構造と、稜共有で連なる構造の2通りあったとすると、稜共有の結晶構造になりやすい。

この順番は、陽イオンどうしの距離が短くなる順である。陽イオンどうしの距離が大きくなるほど、静電反発力が弱くなり安定になる。

(参考)

現代人の結晶構造の調べ方、書き方

■ cifファイル(Crystallographic Information File)

■ 結晶構造描画ソフト VESTA