

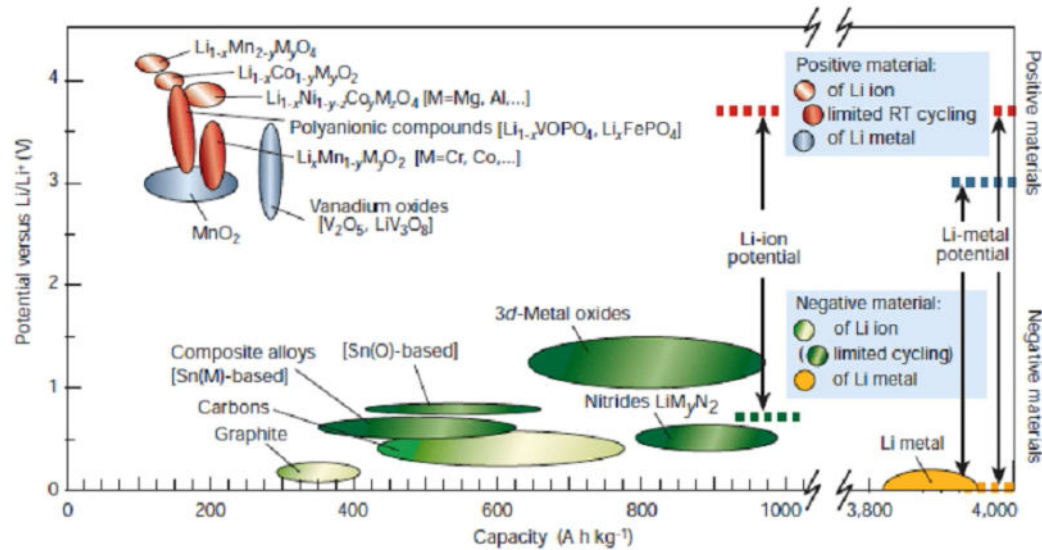
本動画講義のファイルを

- ・データとして保存すること
- ・外部に動画講義を拡散すること

を固く禁じます。

約30秒後に 動画講義は自動的に始まります。

# 化学基礎 I



After Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 359-367.

本日から第5章、金属およびイオン結晶の話にはいります。リチウムイオン電池は、リチウムイオンが可逆的に挿入・脱離できるイオン結晶( $\text{LiCoO}_2$ )を正極、グラファイトを負極に用います。

グラファイトの代わりに、Li金属(体心立方格子)を用いることができると電池のエネルギー密度は飛躍的にあがります。しかし、Li金属を電池の負極の反応で用いると、充電放電(析出溶解)の反応で金属がデンドライト状に析出してしまうという問題点があります。

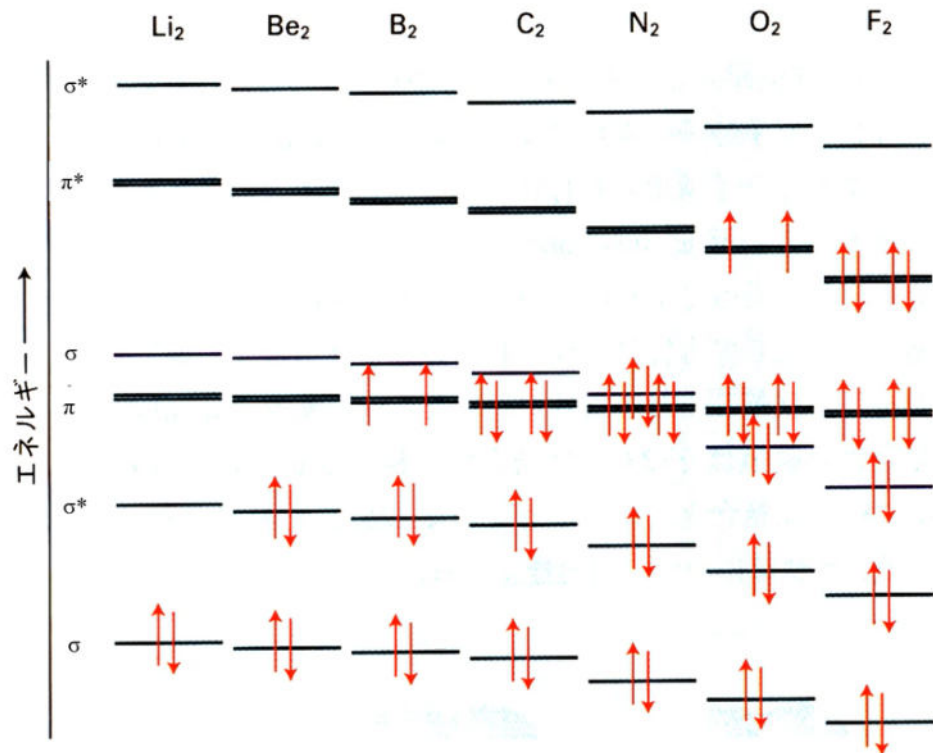
こうしたデンドライト成長の問題を回避してなんとかLi金属を負極材料に利用できないか？これは、現在世界中の電池の研究者が注目しているポイントです。Li金属を100%二次電池に使いこなせる技術が開発できたら、それはノーベル賞級だと私自身は思っています。

工学研究科 マテリアル工学科 入山 恭寿  
工・9号館 519号室  
iriyama@numse.nagoya-u.ac.jp



## 確認テスト

1. Li ~ F の二原子分子において、常磁性をもつ分子を全て答えよ。



## 第3回講義より

原子(あるいはイオン)の $n$ 個の対電子のみによる磁気モーメント( $\mu$ : 磁石の強さと向きを表すベクトル量)は下記の式で与えられる。原子の磁気モーメントに対する単位はBM(ボーア磁子)である。

$$\mu = 2\sqrt{S(S+1)}$$

S: 全スピン量  $n \times 1/2$

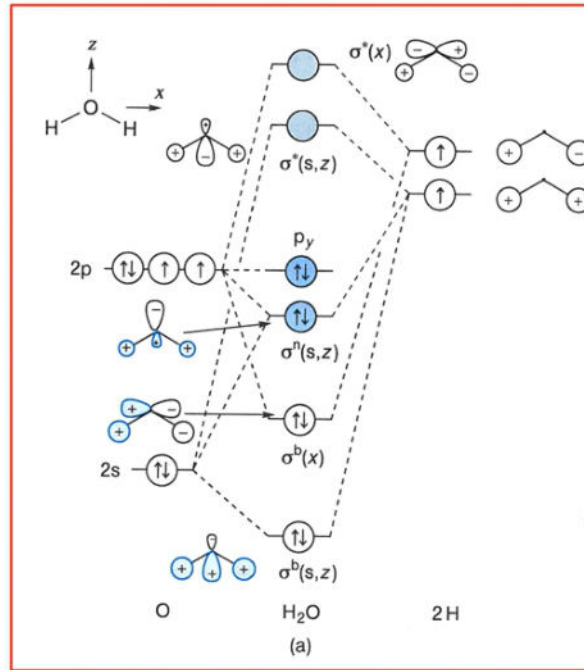
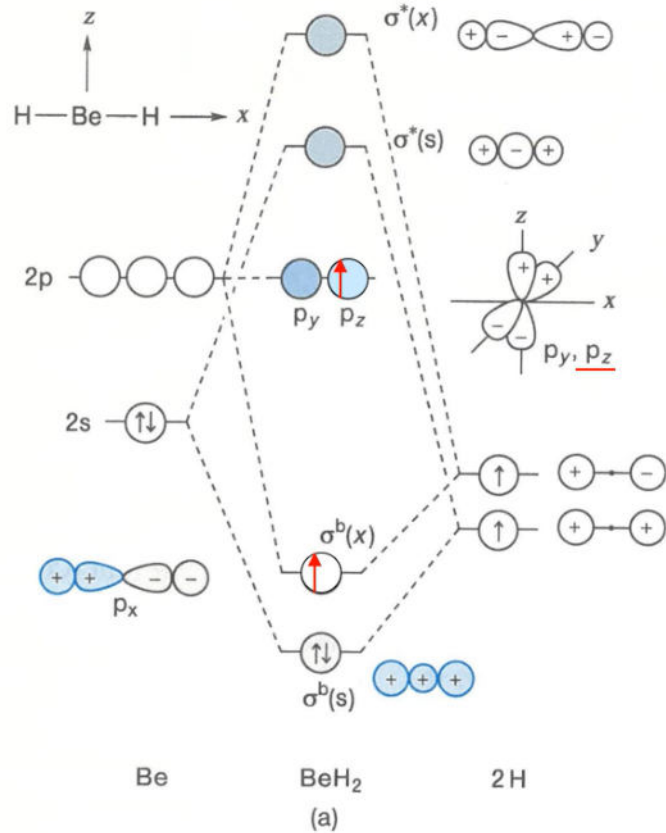
$\mu$  がわかれば,  $n$  がわかる  
例:  $n = 1$ ;  $\mu = 1.73$

O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>



## 確認テスト

### 2. BeH<sub>2</sub>分子の最低励起状態での構造を推定せよ (p112 章末問題)



最低励起状態 → p<sub>z</sub>軌道への電子の励起

2Hの群軌道は折れ曲がった方が p<sub>z</sub>との重なりがよくなると想定される。

この結果、最低励起状態にあるBeH<sub>2</sub>分子は折れ曲がった構造をもつと推定される。

(参考: 水分子の分子軌道と構造)



## 5章 無機固体とその結合

- 5.1 金属結合と電気伝導性
- 5.2 イオン結合とイオン結晶

本日はこれらの構造 について説明します



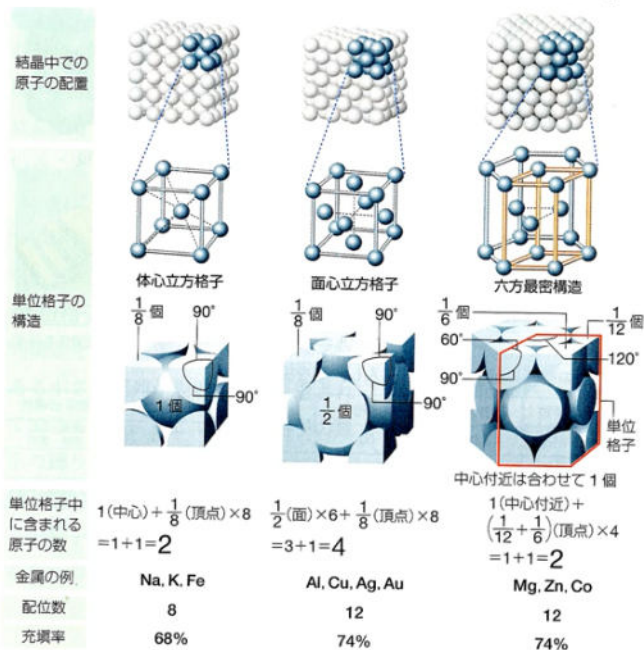


金属元素の単体は、常温で水銀を除くすべてが固体である。金属結合でできている結晶を**金属結晶**という。

《金属結晶の構造》金属結晶中の原子は、同じ大きさの球を最も密に詰め込んだ結晶構造（**最密構造**）あるいは、少し隙間のある結晶構造をとる。

**面心立方格子**と**六方最密構造**は最密構造であり、いずれも配位数は12である。単位格子中の原子の占める体積の割合（充填率）は74%である。

**体心立方格子**は、やや空間に隙間がある構造である。立方体の中心と各頂点に原子が配列している。配位数は8で、充填率は68%である。



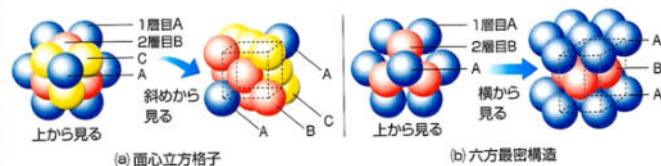
▲図2 金属の結晶格子

面心立方格子と六方最密構造は、いずれも原子をなるべく隙間が少なくなるように積み重ねた構造である（下図）。1層目の隙間を埋めるように2層目が積み重なり、2層目の隙間を埋めるように3層目が積み重なる。このとき、3層目の積み重ね方には2通りあり、1層目と同じ位置にくる場合と、1層目、2層目とも異なる場合とがある。

3層目が1層目と同じ位置にくる場合は、層がABAB・・・と繰り返す構造になる。この構造が**六方最密構造**である。

3層目が異なる場合、4層目は1層目と同じ位置にくる。つまり、層がABCABC・・・と繰り返す構造になる。この構造が**面心立方格子**である。

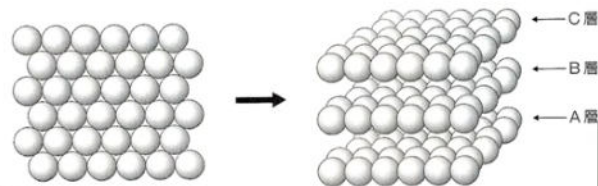
観察実験⑤を行って、構造の違いを確かめてみよう。



▲図 最密構造

### 実験

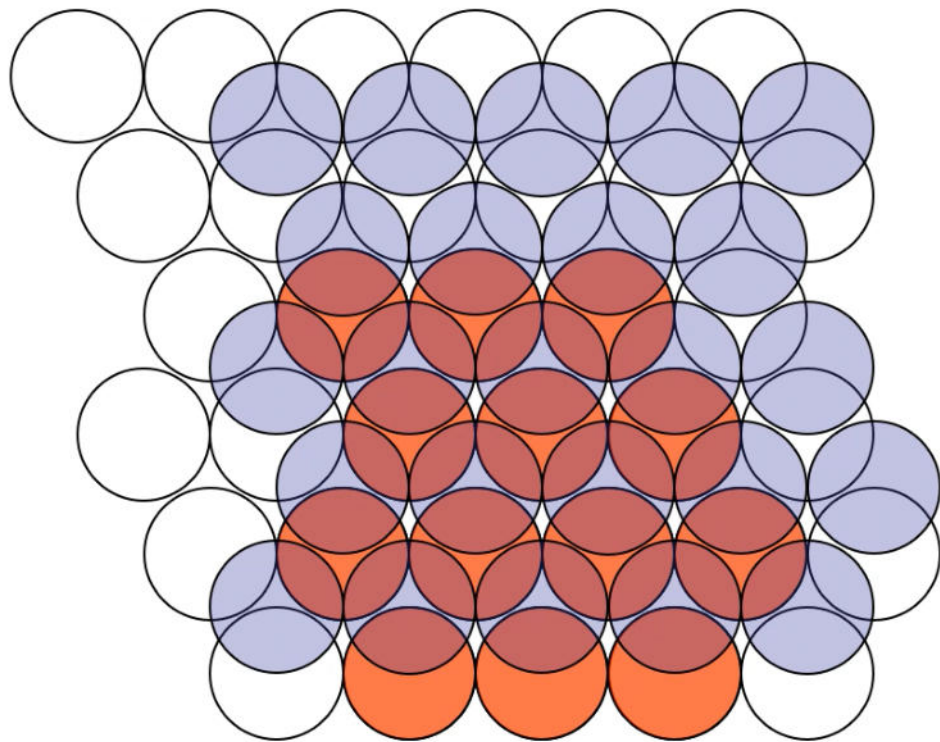
- ①発泡ポリスチレン球をバンドで留め、下図のような層を3つ作る。
- ②一番下をA層として、A層の隙間にはめるようにB層を重ねる。
- ③B層の隙間にはめるようにC層を重ねる。
- ④ひもやゴムを利用して、発泡ポリスチレン球を固定する。



### 考察

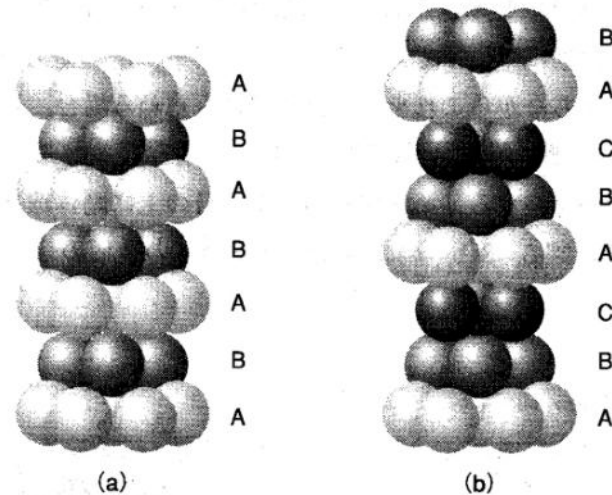
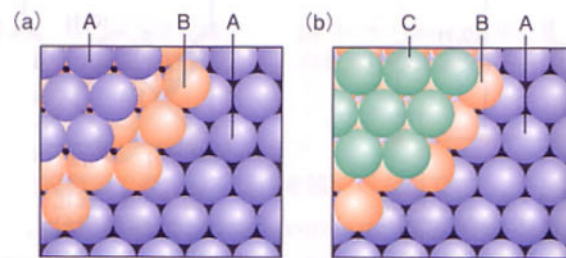
- 1) B層の上に重ねるC層の積み重ね方の違いを確認しよう。

# 最密充填構造



**ABC:** 立方最密充填 (ccp)

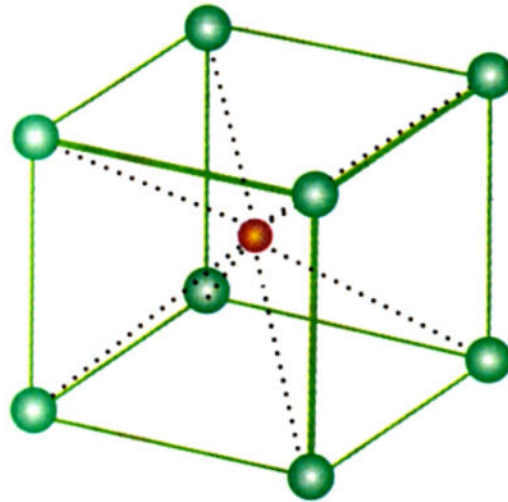
**ABAB:** 六方最密充填 (hcp)



12配位 74 %



# 体心立方格子 (bcc) (最密ではない構造)

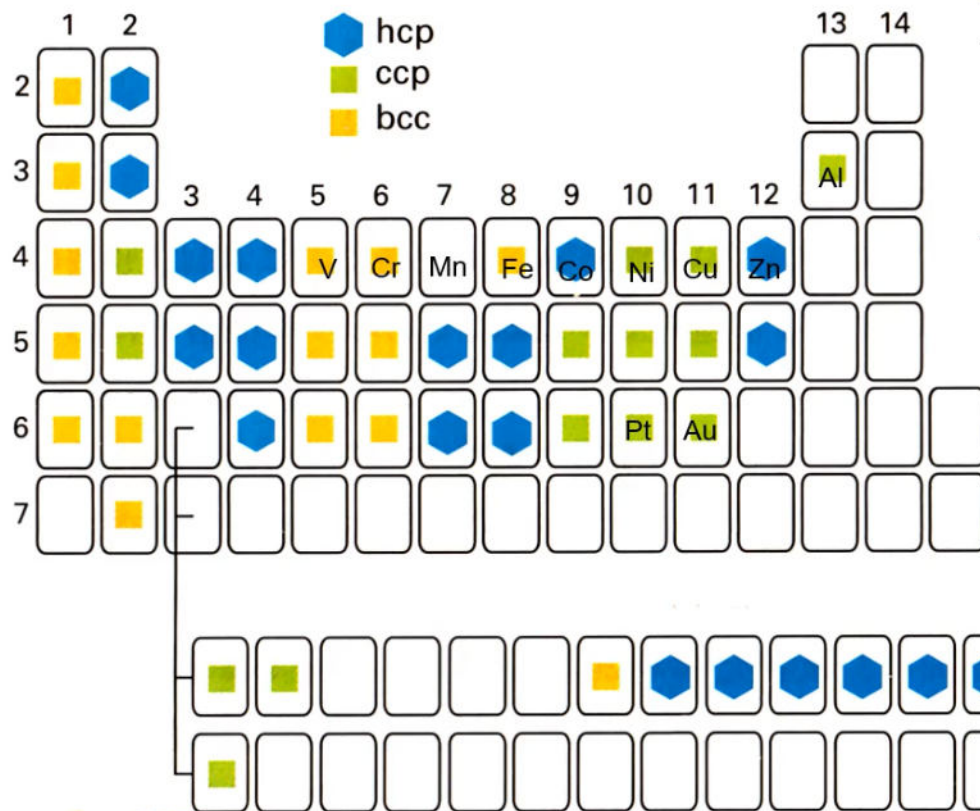


8配位 68 %





# 常温常圧での単体金属の結晶構造



結晶構造	元 素
六方最密 (hcp)	Be, Cd, Co, Mg, Ti, Zn
立方最密 (ccp)	Ag, Al, Au, Ca, Cu, Ni, Pd, Pt
体心立方 (bcc)	Ba, Cr, Fe, W, アルカリ金属
単純立方 (cubic-P)	Po



# 合金の構造



# 合金の構造



銅 60-70%  
亜鉛 40-30%



銅 95%  
亜鉛 4%  
錫 1%



銅 75%  
ニッケル 25%  
(白銅)



銅 72%  
亜鉛 20%  
ニッケル 8%  
(洋白)



青銅  
銅+錫



ホワイトゴールド  
金+Ni+Pd



ジェラルミン  
Al+Cu



ステンレス  
鉄+Ni+クロム



# 合金

## 固溶体型 (母構造は同じ)

### 置換型固溶体

- ・二種類以上の金属が不規則に混じる。

### 侵入型固溶体

- ・金属の隙間に半金属(B,C,N等 メタロイド)が入ったもの。

## 金属間化合物 (母構造は異なる)

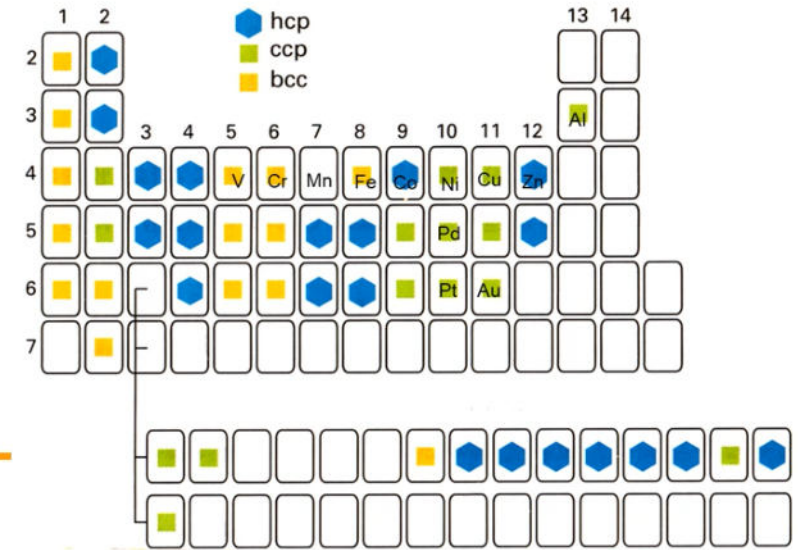
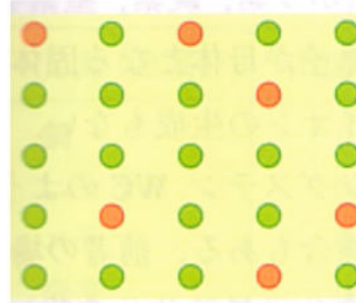




## 固溶体

## 置換型合金

：構造内で一つの種類の金属原子が他の種類の金属原子で置き換わっている



## 置換型合金の一般的な生成条件

- ・両元素の原子半径が15%以内で一致していること
- ・両者の純金属の結晶構造が同じであること(二種の原子間に働く力の方向性が互いに合っていること)
- ・両者の電気陰性度が同等

銅 (ccp): 128pm      亜鉛(hcp): 137pm

亜鉛の固溶限界: 39%    α-黄銅

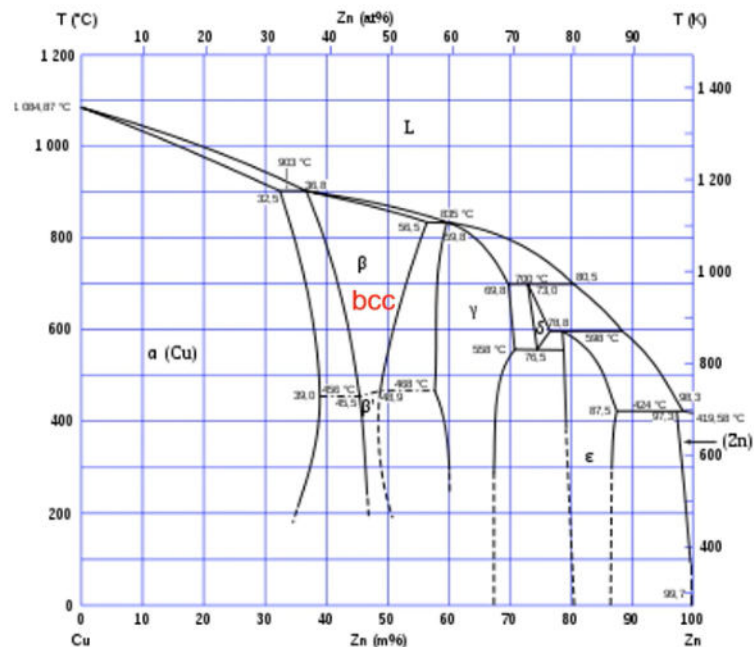


銅 60-70%

亞鉛 40-30%

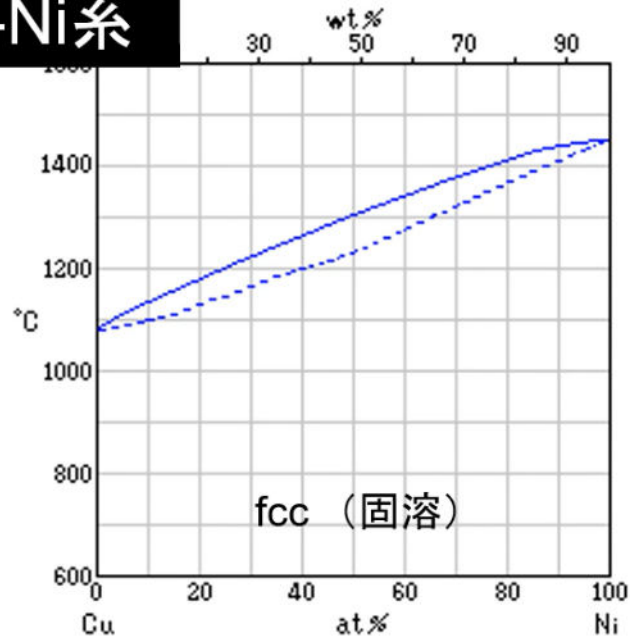


# Cu-Zn系

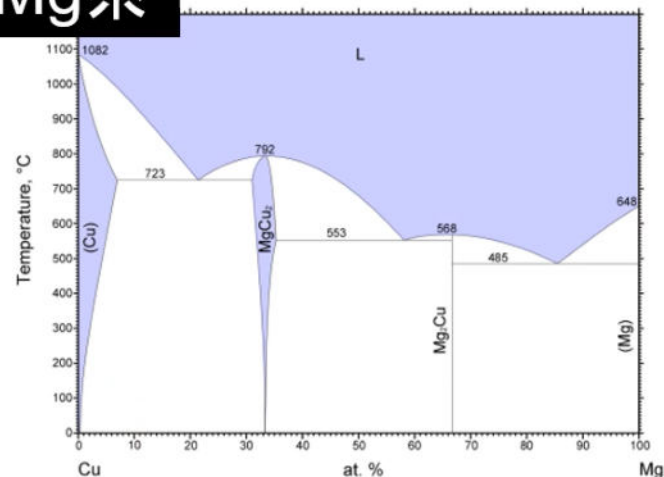


Cu(ccp) 原子半径: 128pm  
 Zn(hcp) 原子半径: 137pm (128x1.07)  
 Ni(ccp) 原子半径: 125pm (128x0.98)  
 Mg(ccp) 原子半径: 160pm (128x1.25)

# Cu-Ni系



# Cu-Mg系



# 侵入型合金

:ホウ素、炭素、窒素など原子半径が小さい元素が、金属格子の間隙にランダムに入ったもの。

炭素鋼 : Fe の間隙に炭素が侵入した構造

Feの原子半径:128pm、Cの原子半径:77pm

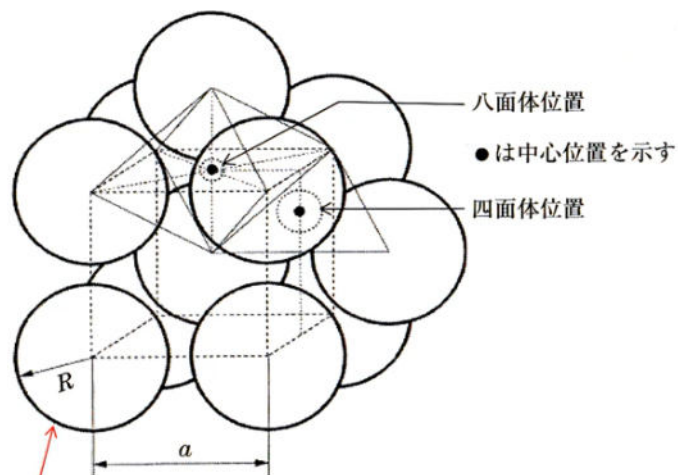
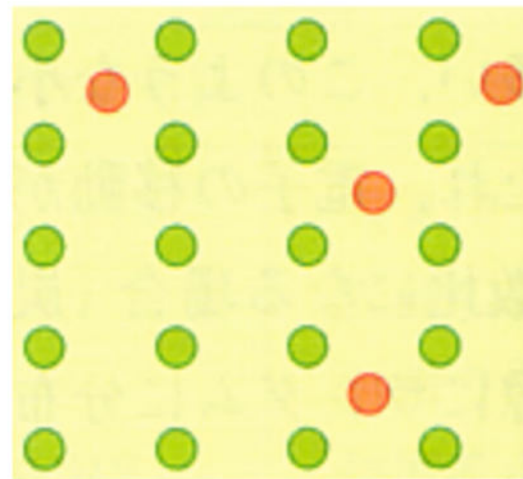


図 4.5 格子間位置に入りうる球の大きさ

$$R = \sqrt{3}a/4 = 0.433a$$

$$r_{oct} = (2/\sqrt{3} - 1)R = 0.155R, \quad r_{tet} = (\sqrt{15}/3 - 1)R = 0.291R$$

鉄の金属半径 (R) : 1.28 Å

$$1.28 \times 0.155 (oct) = 0.1984$$

$$1.28 \times 0.291 (tetra) = 0.372$$

軽元素の原子半径は Å (オングストローム =  $10^{-10}$  m) 単位で、

元素	H	B	C	N	O
原子半径	0.46	0.97	0.77	0.71	0.60

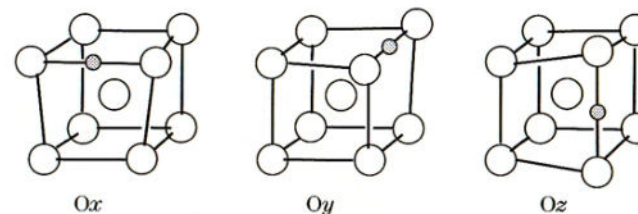


図 5.4 侵入型原子が八面体位置を占めたとき、発生するひずみは異方性がある。最大ひずみを生ずる方向により、Ox, Oy, Oz 位置と呼ぶ



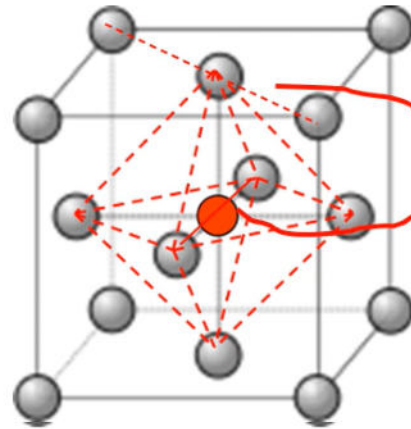
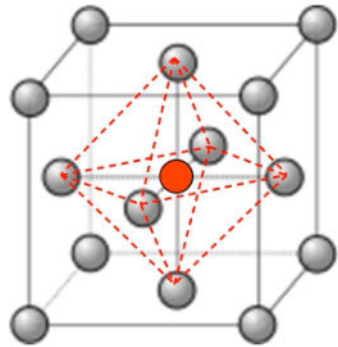
# イオン固体の構造





# イオン固体の間隙

## 八面体間隙



赤丸(6配位(八面体位置))

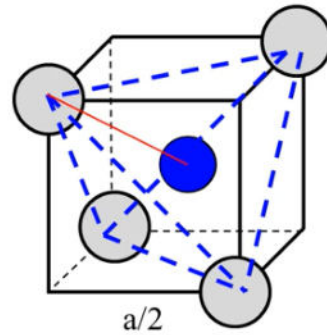
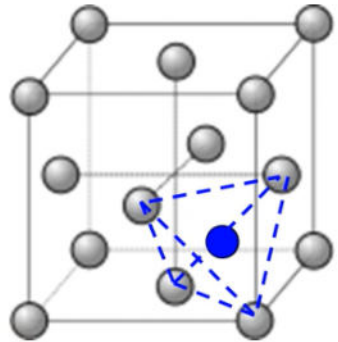
一辺 $a$ とすると、

$$\sqrt{2}a = 4r_A$$

$$2r_A + 2r_B = a$$

$$\therefore 0.414$$

## 四面体間隙



青丸(4配位(四面体位置))

灰色の球は対角線で接しているので

$$2r_A = \sqrt{2} \times \frac{a}{2}$$

青は立方体の中心に存在するから

$$r_A + r_B = \frac{1}{2} \times \sqrt{3} \times \frac{a}{2}$$

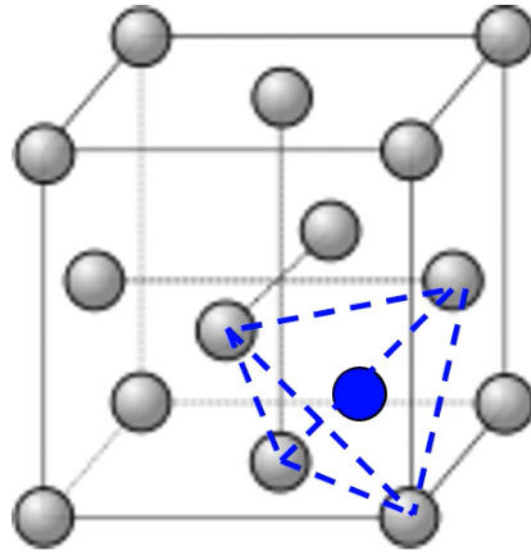
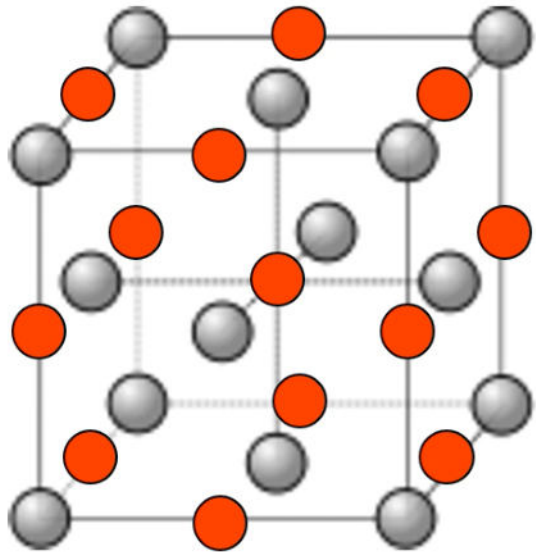
$$\therefore 0.225$$



## 八面体間隙 と 四面体間隙 数の関係

最密充填を構成する原子(球) : 八面体間隙 : 四面体間隙 = 1 : 1 : 2

4                      4                      8



# 八面体間隙 と 四面体間隙 間隙の占め方と構造の関係

表 3・2 最密充填の型, そのすき間の占め方と結晶構造との関連

最密充填の型	四面体位置		八面体位置	結晶構造の名称
	T <sub>+</sub>	T <sub>-</sub>	O	
立方最密充填 (ccp)	1	1	—	蛍石型 (逆蛍石型) <sup>†</sup>
	—	—	1	塩化ナトリウム型 (NaCl)
	1	—	—	セン垂鉛鉱型 (ZnS)
	—	—	1/2	CdCl <sub>2</sub>
	1/8	1/8	1/2	スピネル型 (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
六方最密充填 (hcp)	—	—	1	NiAs 型
	1	—	—	ウルツ鉱型 (ZnS)
	—	—	1/2	CdI <sub>2</sub>
	1/8	1/8	1/2	オリビン型 (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )
	—	—	1/2	ルチン型 (TiO <sub>2</sub> )
	—	—	2/3	コランダム型 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

† 陰イオンと陽イオンが入れ替わり, その位置と数が逆になった場合を逆構造とよぶ.



※基本的には、イオン半径が大きな陰イオンが最密充填構造を形成し、その隙間にイオン半径が小さな陽イオンが占める、最密充填の型と間隙への占め方で構造が変わるとまずは覚えましょう。ただし、蛍石型のように逆のこともあります。

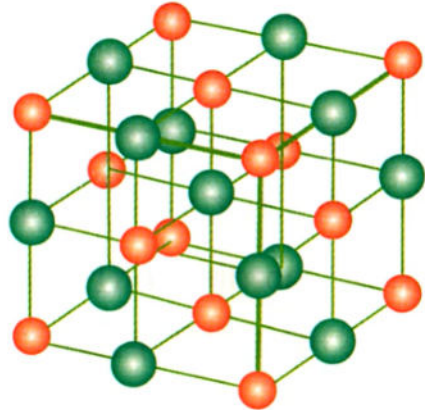


# イオン固体の構造の考え方

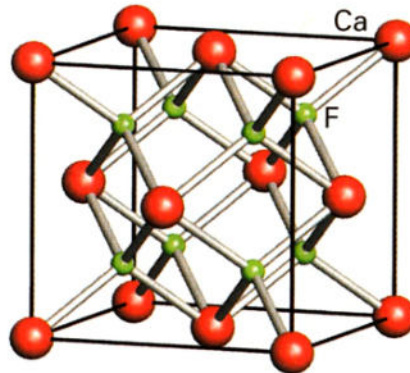
表 3・2 最密充填の型, そのすき間の占め方と結晶構造との関連

最密充填の型	四面体位置		八面体位置	結晶構造の名称
	T <sub>+</sub>	T <sub>-</sub>	O	
立方最密充填 (ccp)	1	1	—	蛍石型 (逆蛍石型) <sup>†</sup>
	—	—	1	塩化ナトリウム型 (NaCl)
	1	—	—	セン垂鉛鉱型 (ZnS)
	—	—	1/2	CdCl <sub>2</sub>
	1/8	1/8	1/2	スピネル型 (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
六方最密充填 (hcp)	—	—	1	NiAs 型
	1	—	—	ウルツ鉱型 (ZnS)
	—	—	1/2	CdI <sub>2</sub>
	1/8	1/8	1/2	オリビン型 (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )
	—	—	1/2	ルチン型 (TiO <sub>2</sub> )
	—	—	2/3	コランダム型 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

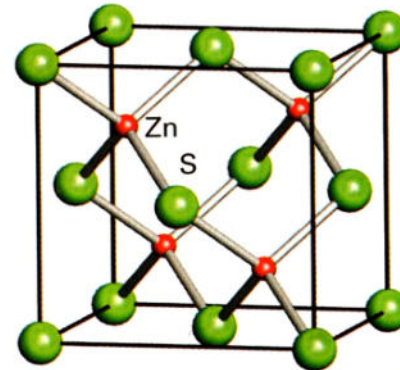
† 陰イオンと陽イオンが入れ替わり, その位置と数が逆になった場合を逆構造とよぶ。



NaCl  
塩化ナトリウム



CaF<sub>2</sub>  
蛍石 (陽イオン充填)  
Li<sub>2</sub>O  
逆蛍石型構造 (陰イオン充填)



β-ZnS  
セン垂鉛鉱





# 八面体間隙 と 四面体間隙 位置関係

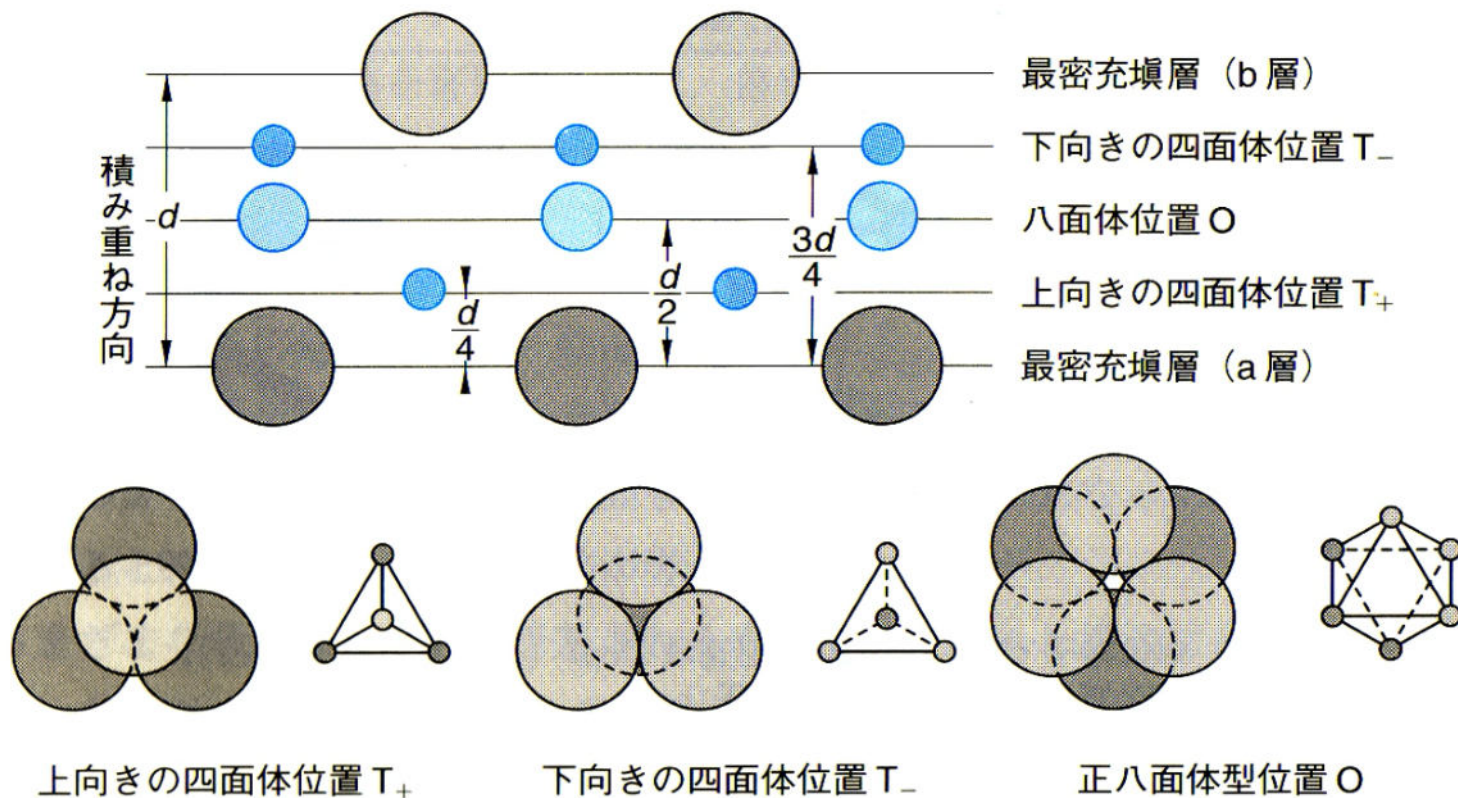


図 3・6 最密充填の中の八面体と四面体位置の関係

NaCl : Cl最密充填の八面体隙間のすべてNaが占める

CaF<sub>2</sub> : Ca最密充填の四面体間隙のすべてFが占める

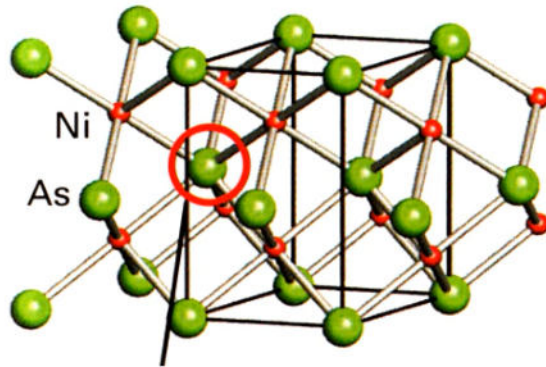
ZnS : Sの最密充填の四面体位置の半分 ( $T_-$  or  $T_+$ ) を Znが占める



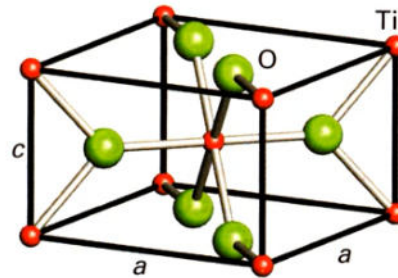
表 3・2 最密充填の型, そのすき間の占め方と結晶構造との関連

最密充填の型	四面体位置		八面体位置	結晶構造の名称
	T <sub>+</sub>	T <sub>-</sub>	O	
立方最密充填 (ccp)	1	1	—	螢石型 (逆螢石型) <sup>†</sup>
	—	—	1	塩化ナトリウム型 (NaCl)
	1	—	—	セン垂鉛鉱型 (ZnS)
	—	—	1/2	CdCl <sub>2</sub>
	1/8	1/8	1/2	スピネル型 (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )
六方最密充填 (hcp)	—	—	1	NiAs 型
	1	—	—	ウルツ鉱型 (ZnS)
	—	—	1/2	CdI <sub>2</sub>
	1/8	1/8	1/2	オリビン型 (Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> )
	—	—	1/2	ルチン型 (TiO <sub>2</sub> )
	—	—	2/3	コランダム型 (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

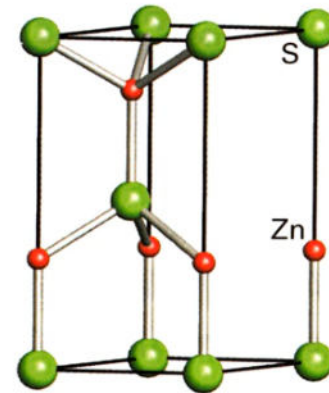
† 陰イオンと陽イオンが入れ替わり, その位置と数が逆になった場合を逆構造とよぶ。



ヒ化ニッケル型  
NiAs



ルチル型  
TiO<sub>2</sub>



ウルツ鉱型  
 $\alpha$ -ZnS



## 確認テスト

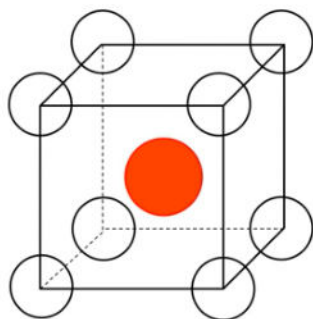
1. 最密充填において間隙が次のように占有される構造に対して、化学式 ( $\text{MX}_n$  or  $\text{MnX}$ ) を与えよ

八面体間隙の半分以上がMで占められる場合

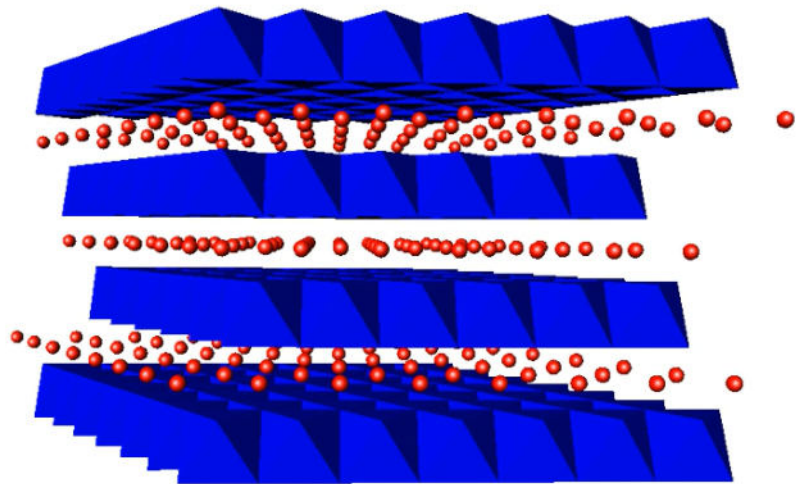
四面体間隙の1/4がMで占められる場合

すべての八面体間隙と四面体間隙がMで占められる場合

2. 単純立方格子において 8つの原子で囲まれた間隙が中心に存在する。単純立方を構成する原子の半径 ( $r_A$ ) と、間隙にきっちり入る原子の半径 ( $r_B$ ) との比率 ( $r_B/r_A$ ) を計算せよ。ただし、球は剛体球とする。







酸素の立方最密充填層 に対して、

八面体間隙に

Li層

Co層

が交互に配列した材料。

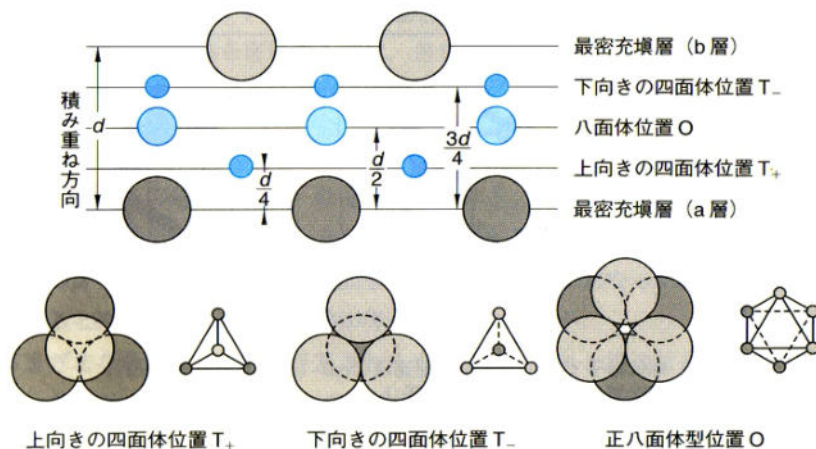


図 3・6 最密充填の中の八面体と四面体位置の関係

