

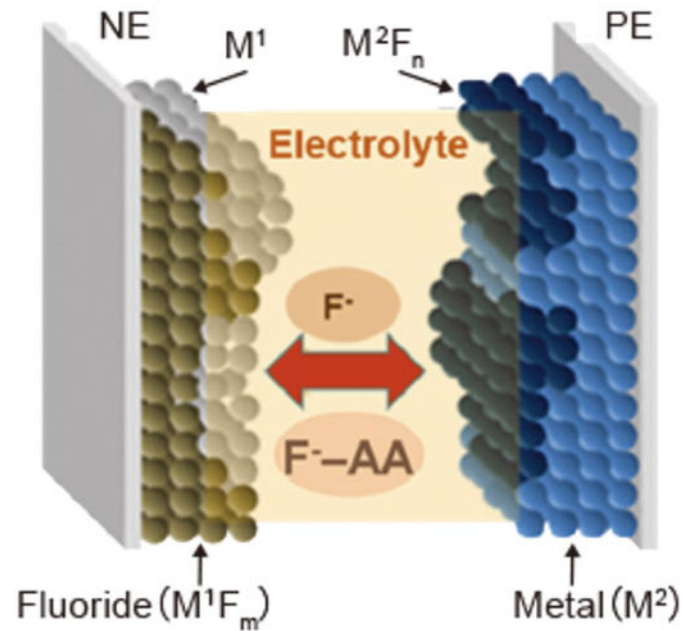
本動画講義のファイルを

- ・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



二種類の金属(例えばCu と Bi)のフッ素化・脱フッ素化反応を正極・負極でそれぞれおこし、超高性能な二次電池を生み出そうという研究があります。

その名も フッ素シャトル電池

この電解液にはフッ化物イオンが伝導する材料が必要なのですが、先週学んだ蛍石型構造をもつ材料はフッ化物イオンが伝導する固体電解質材料として期待されています。

電池の充放電反応で金属フッ化物が金属表面にできるのですが、その物性制御が電池特性向上への大きな鍵になっているのではと思われます。

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. 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 (MX_n or M_nX) を与えよ

八面体間隙の半分が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

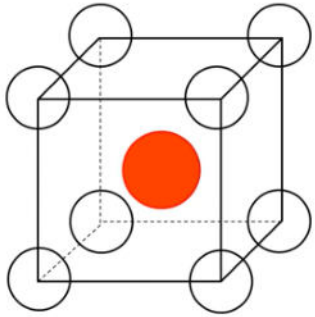


最密充填を構成する原子(球) : 八面体間隙 : 四面体間隙 = 1 : 1 : 2
4 4 8



確認テスト

1. 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。



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

$$\therefore 0.732$$



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

5.1.2 金属の電気伝導性

5.2.3 格子エネルギーとボルンハーバーサイクル
の講義をします



無機材料の電氣的性質の分類

表 4・1 物質の電氣的性質の分類

電氣が流れない ➡ 絶縁体	静電場で直流電流が流れない ➡ 絶縁体 電氣分極により変位電流が流れる ➡ 誘電体 機械的応力により電氣分極が生じる ➡ 圧電体 温度変化により分極方向で電荷が生じる ➡ 焦電体
電氣が流れる ➡ 伝導体	イオンによる電氣伝導 ➡ イオン伝導体 (導電体) 電子による電氣伝導 ➡ 電子伝導体 温度上昇に伴い抵抗が減少 ➡ 半導体 温度上昇に伴い抵抗が増加 ➡ 金属 抵抗ゼロ (および完全反磁性) ➡ 超伝導 イオンと電子による電氣伝導 ➡ 混合伝導体 (導電体)



電気伝導率 ($\sigma : \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$) * $\Omega^{-1} = \text{S}$ (ジーメンズ)

$$\sigma = neu$$


$$\sigma = \frac{l}{S} \frac{1}{R}$$

n : 単位体積中における伝導に関わる電荷キャリアの数

e : 電気素量 ($1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$)

u : 移動度

良導体 ($> 10^4 \text{ S m}^{-1}$)

半導体 ($10^4 - 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$)

絶縁体 ($< 10^{-3} \text{ S m}^{-1}$)

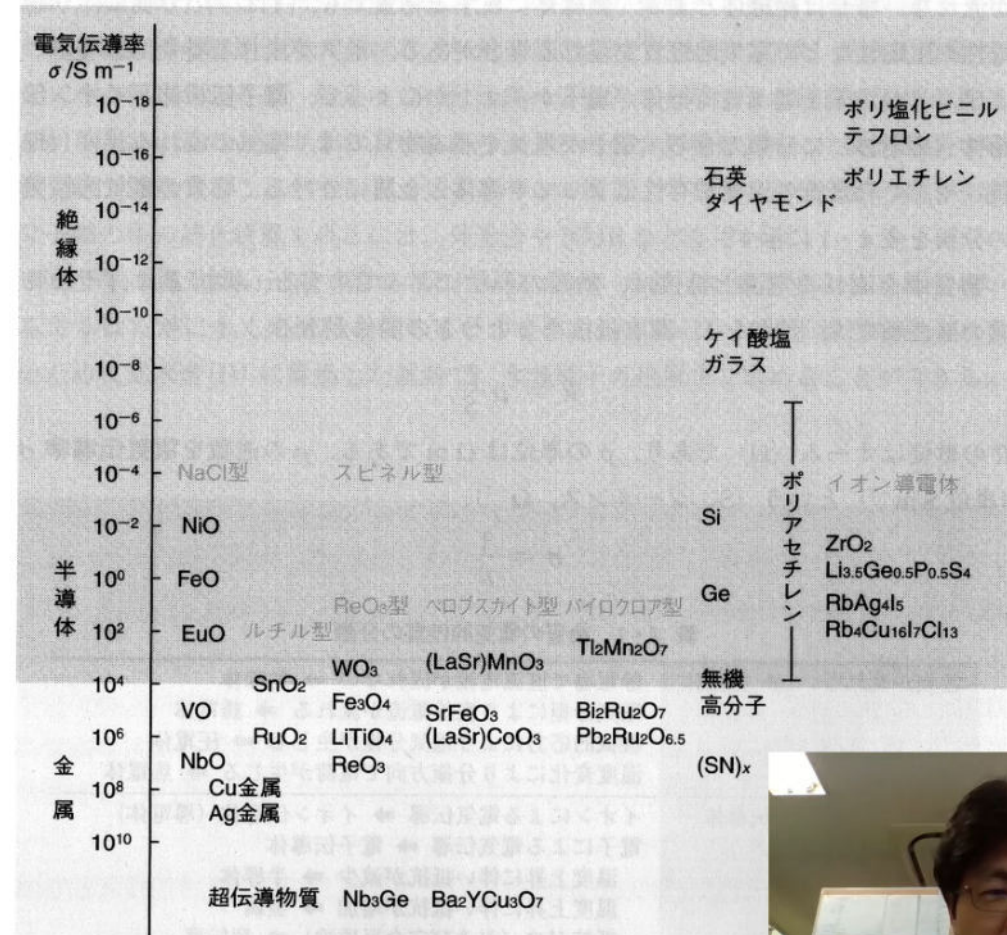


図 4・1 物質の電気伝導率



原子単体、二原子分子、そして固体へ

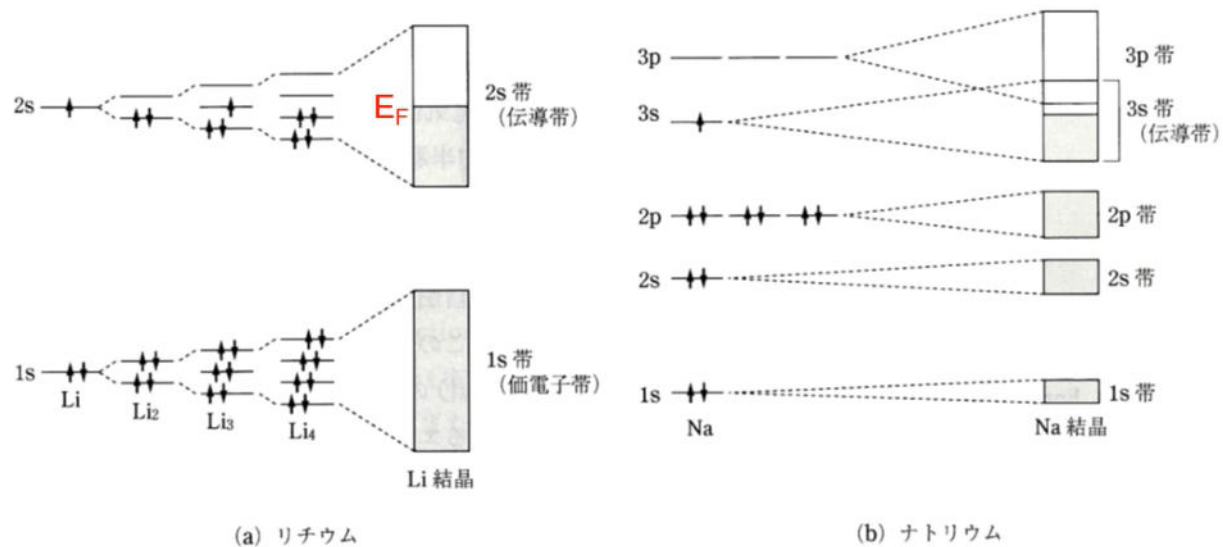


図 2.11 バンド構造の模式図

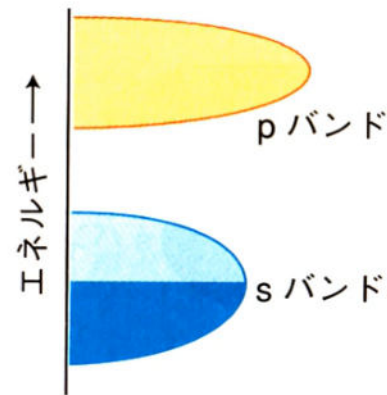
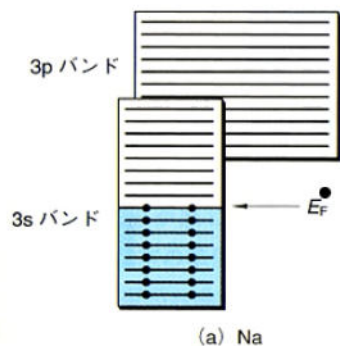


図 3.56 三次元金属の二つのバンドに典型的な状態密度

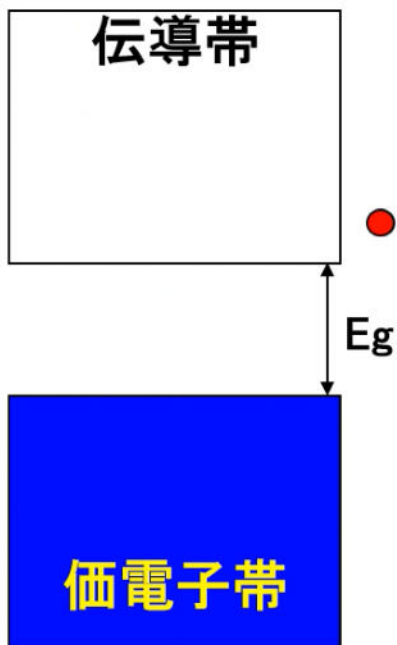


Naのエネルギーバンドの模式図



真性半導体のバンド構造の模式図

半導体



● 電子(-)

○ 正孔(+)

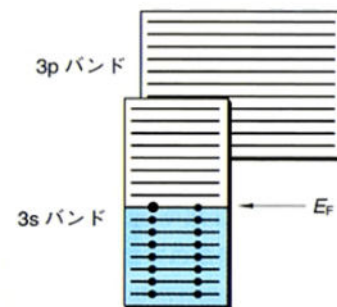
価電子帯から伝導帯に電子が励起。
励起の頻度はボルツマン分布に従う。

真性半導体の電気伝導を担うのは
電子とホール

E_g : バンドギャップ

原子の分極率、イオン化エネルギーなど
と関与。

$C > Si > Ge > Sn$



(a) Na

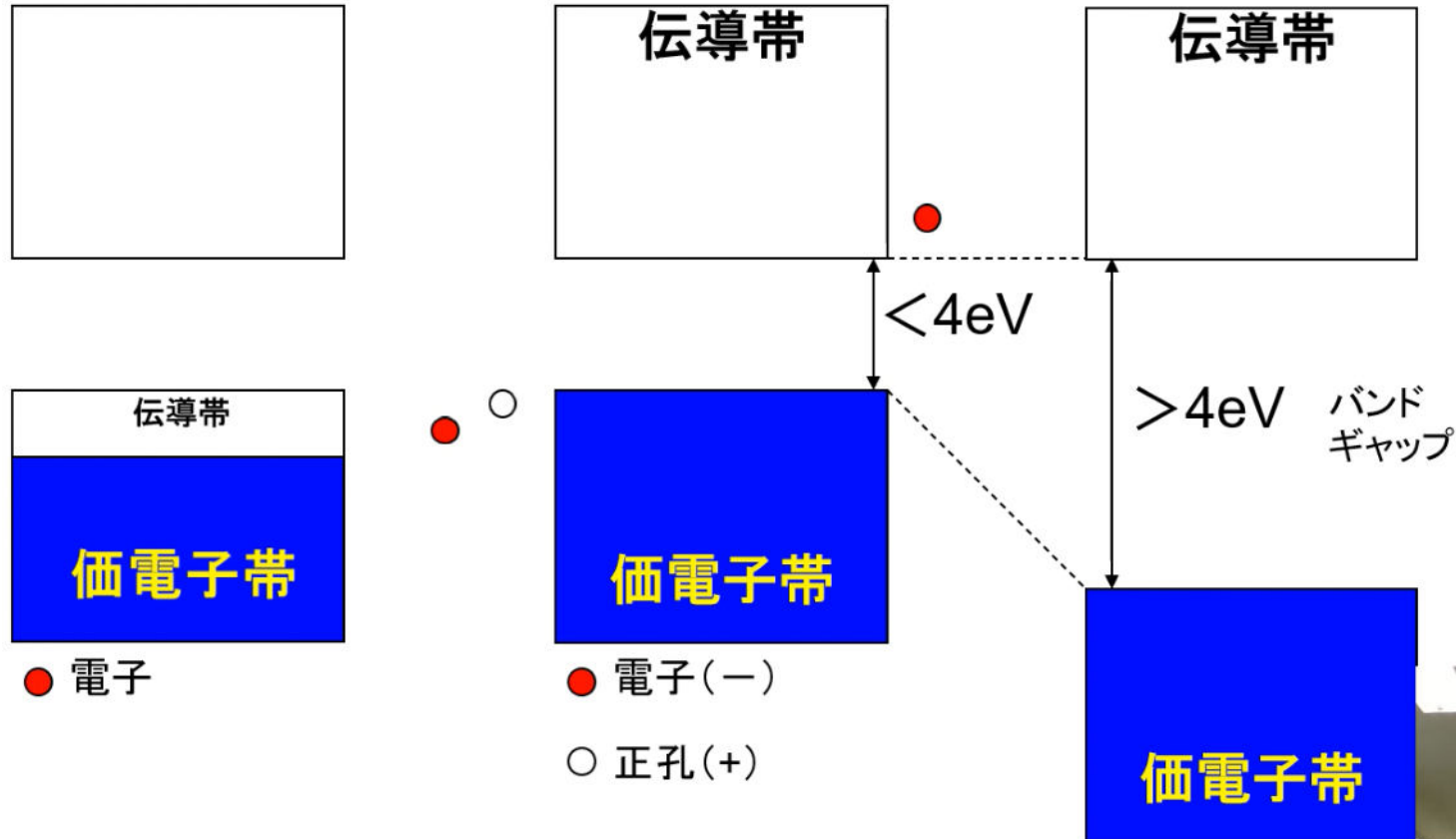
Naのエネルギーバンドの模式図

金属(良導体)、半導体、絶縁体のバンド構造の模式図

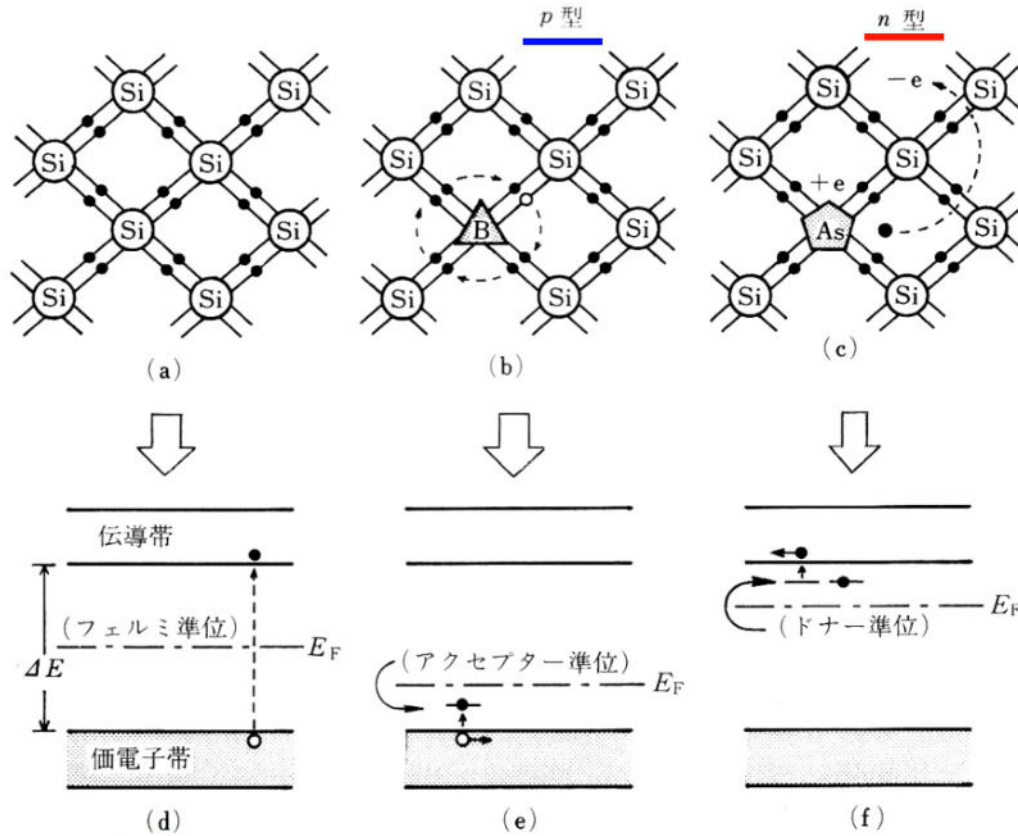
金属

真性半導体

絶縁体



不純物半導体



(a), (d) 純ケイ素, (b), (e) 3 価の原子を含む (*p* 型) ケイ素,
 (c), (f) 5 価の原子を含む (*n* 型) ケイ素, ●電子, ○正孔
 ケイ素および不純物を含むケイ素の結合モデル((a), (b), (c))および帯構造((d), (e), (f))

Si → As (電子過剰) *n*型 電子が担う
 Si → B (電子不足) *p*型 正孔(ホール)が担う

13	14	15
10.81 5 B ホウ素 $[\text{He}]2s^2p^1$ 8.30 2.0	12.01 6 C 炭素 $[\text{He}]2s^2p^2$ 11.26 2.6	14.01 7 N 窒素 $[\text{He}]2s^2p^3$ 14.53 3.0
26.98 13 Al アルミニウム $[\text{Ne}]3s^2p^1$ 5.99 1.6	28.09 14 Si ケイ素 $[\text{Ne}]3s^2p^2$ 8.15 1.9	30.97 15 P リン $[\text{Ne}]3s^2p^3$ 10.49 2.2
69.72 31 Ga ガリウム $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^1$ 6.00 1.8	72.61 32 Ge ゲルマニウム $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^2$ 7.90 2.0	74.92 33 As ヒ素 $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2p^3$ 9.81 2.2



欠陥半導体

過剰型

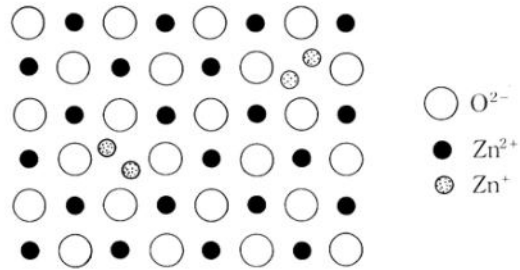


図 2・10 $Zn_{1+x}O$ 結晶構造断面図.

欠損型

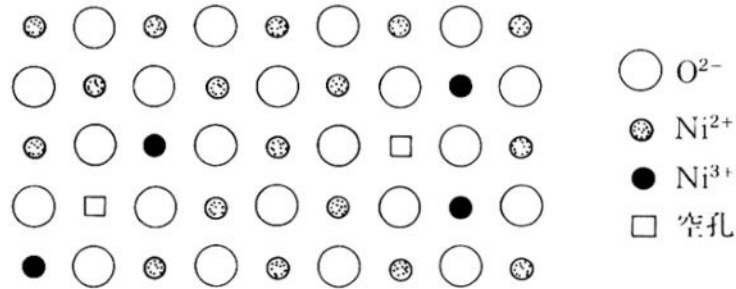


図 2・12 $Ni_{1-x}O$ 結晶欠陥モデル.

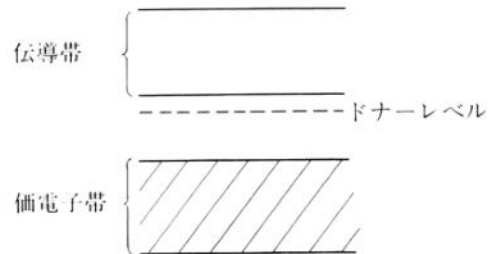


図 2・11 $Zn_{1+x}O$ のエネルギーバンド.

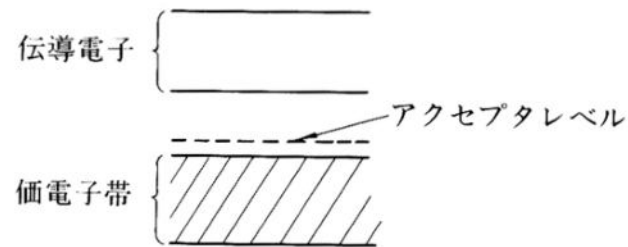


図 2・13 $Ni_{1-x}O$ エネルギーバンド.



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

5.1.2 金属の電気伝導性

5.2.3 格子エネルギーとボルンハーバーサイクル
の講義をします



原子間の結合エネルギー（第2章：P48）

分子中のA-B結合について結合を切るエネルギーを考えた



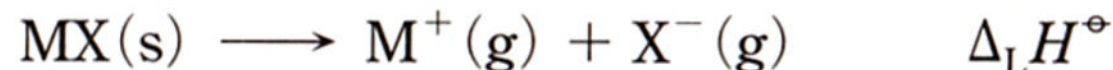
表2.9 原子間の単結合エネルギー(kJ/mol)

	H	C	Si	Ge	N	P	As	O	S	Se	F	Cl	Br	I
H	436	414	318	285	389	326	297	459	347	317	569	432	366	298
C		347	305	245	305	268	201	358	272	243	490	326	272	240
Si			226	176	335	—	—	452	226	—	598	402	310	234
Ge				188	255	—	—	360	—	—	473	339	280	213
N					159	~200	—	163	—	—	280	188	—	—
P						239	—	368	—	—	498	322	268	184
As							180	331	—	—	464	310	255	180
O								142	—	—	185	205	—	201
S									264	—	326	255	213	—
Se										172	285	243	—	—
F											158	255	238	278
Cl												242	218	209
Br													192	176
I														151

a) 有機物では 745 kJ/mol.

格子エネルギー

イオン固体を解離して気体のバラバラのイオンにするために必要な熱(エンタルピー)
格子エネルギー大 → 結晶として安定



- ・実験的手法による算出（ボルン・ハーバーサイクル）
- ・理論計算（T=0）による算出（ボルン・ランデの式）



実験的手法による見積もり (p123)



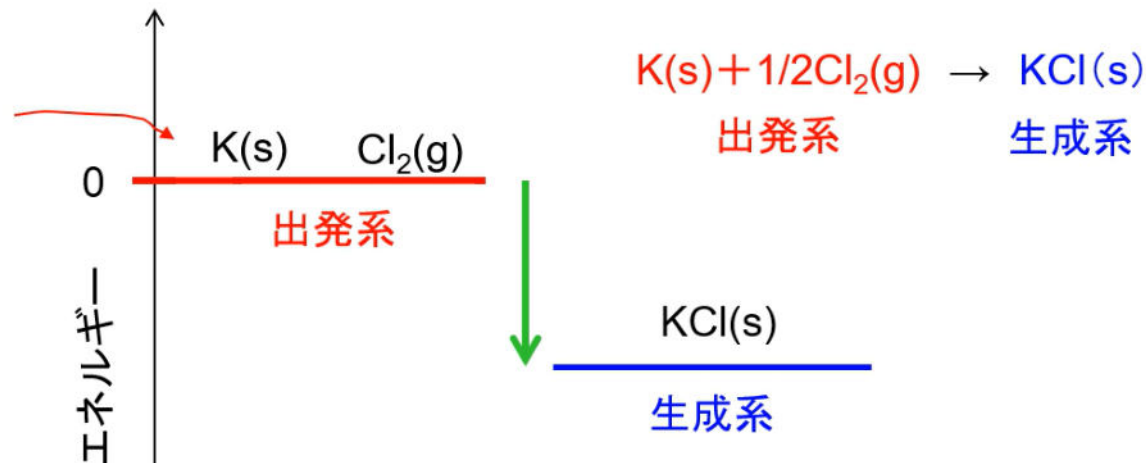
	kJ/mol		kJ/mol
K(s)の昇華	+89	Cl(g)の電子親和力	349
K(g)のK(g) ⁺ への イオン化E	+419	KClの標準モル生成 エンタルピー*	-437
Cl ₂ (g)の解離E	+242		

*正しくは、KClの標準モル生成エンタルピー

KCl 1mol を生成するために、**標準状態**において安定な単体(この場合はK(s)とCl₂(g))から生成する際に生じる反応熱の負の値。安定な単体の生成熱はゼロ基準 となる。

標準状態における
単体のエネルギー
の基準は種類にか
かわらず常に“0”

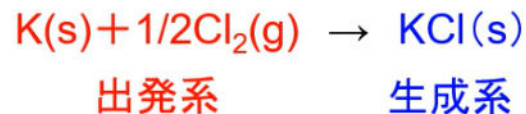
標準状態:
ある温度におけるある物質の標準
状態とは、1bar(10⁵Pa)の圧力で純
粋な形で存在する状態



*高校で学んだ 反応熱は、大学では エンタルピーとなる。
反応熱は 出発系-生成系を考えたが、
エンタルピーは 生成系-出発系 を考える。
つまり、反応熱で“+”だった値が、エンタルピーでは“-”の値になる。

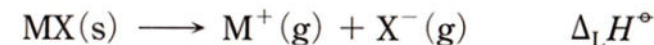
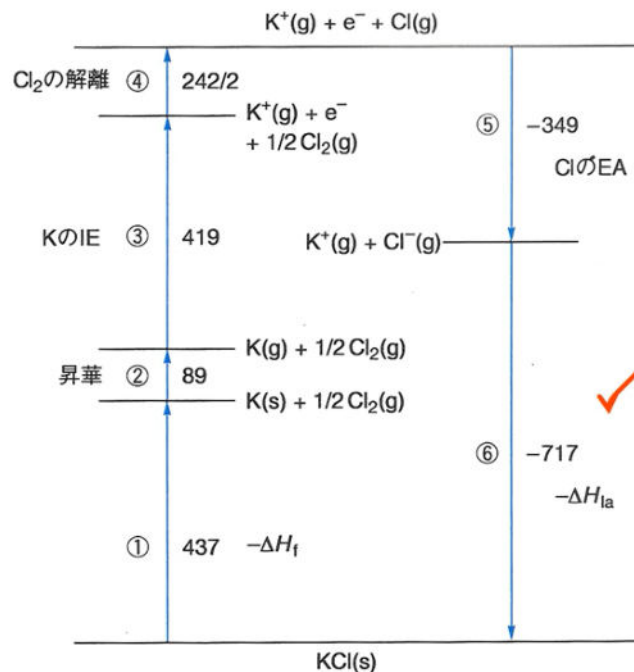


	kJ/mol		kJ/mol
K(s)の昇華	+89 ②	Cl(g)の電子親和力	349 ⑤
K(g)のK(g) ⁺ への イオン化E	+419 ③	KClの標準モル生成エンタルピー*	-437 ①
Cl ₂ (g)の解離E	+242 ④		



④ で 242 ÷ 2となっているのは、
1/2Cl₂ を考えるため

① と ⑤ は数値と表での
向きに注意



様々矢印が書かれていますが、
基準とする側を矢印の根本にして、下
側は負、上側は正として図を完成させ
た方が間違いが少ないと思います。

図5.11 KCl のボルン・ハーバーサイクル

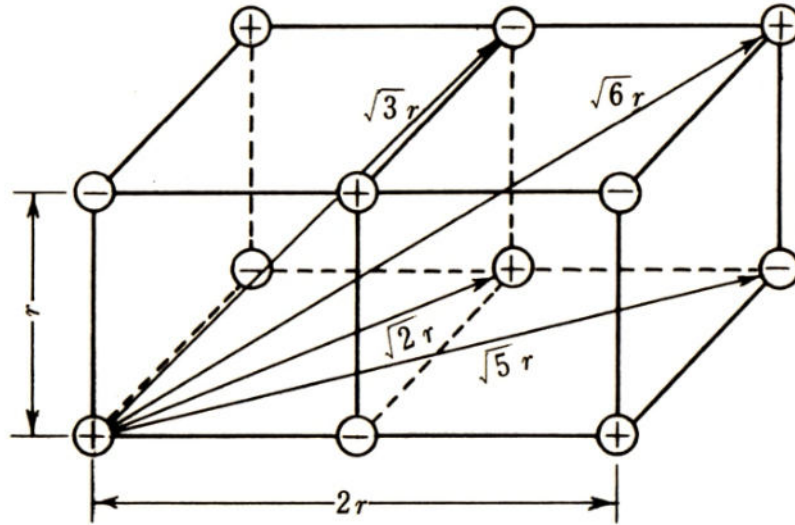
単位は kJ/mol. (s)は固体状態, (g)は気体状態であることを示す。



理論的手法による見積もり (p124)



計算的手法による格子エネルギーの見積もり 静電相互作用



塩化ナトリウム型構造

Na⁺ と 最近接Cl⁻(6個) 引力
Na⁺ と 第二近接Na⁺(12個) 反発
Na⁺ と 第三近接Cl⁻(8個) 引力

.....

クーロン相互作用

$$E = \frac{Z^+ Z^-}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$\begin{aligned}
 & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{6e^2}{r} - \frac{12e^2}{\sqrt{2}r} + \frac{8e^2}{\sqrt{3}r} - \frac{6e^2}{\sqrt{4}r} + \frac{24e^2}{\sqrt{5}r} - \frac{24e^2}{\sqrt{6}r} \dots \right) \\
 & = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} \dots \right)
 \end{aligned}$$

1.747558 に収束

マードリング定数



計算的手法による格子エネルギーの見積もり

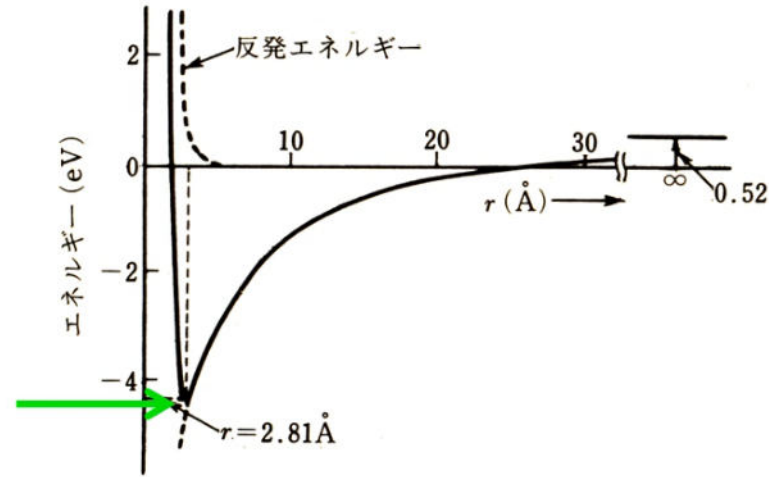
静電相互作用＋反発

$$U = -\frac{Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{Be^2}{4\pi\epsilon_0 r^n}$$

静電相互作用の和

反発作用の和

上式を r で微分して $dU/dr=0$ となる条件から



$$B = \frac{A}{n} r_c^{n-1} \quad \longrightarrow \quad U = \frac{-Ae^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

モルあたりで考えるために、 N_A (アボガドロ数) をかける。また、一般化して $+Z, -Z$ の価数であることを考慮する

$$-U_0 = \frac{N_A A Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r_c} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

ボルン・ランデ の式

n : ボルンの指数 ($n: 6 \sim 12$)

*反発の指数を考慮



表 3・8 マーデルング定数

構 造 の 型	\mathcal{A}	構 造 の 型	\mathcal{A}
塩化セシウム型	1.763	ルチル型	2.408
蛍石型	2.519	閃亜鉛鉱型	1.638
塩化ナトリウム型	1.748	ウルツ鉱型	1.641



格子エネルギー(格子エンタルピー) 実験値と理論値の比較

ボルン・ハーバーサイクルから得られる実験値と
静電相互作用を元に計算した理論値には 違いが生じる

Agのハロゲン化物の方がLiのハロゲン化物よりも誤差が
大きくなる傾向があるのは何故だろうか？

表 3・9 塩化ナトリウム型構造の格子エンタルピーの実験値と理論値の比較

	$\frac{\Delta_L H^{\text{calc}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_L H^{\text{exp}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{(\Delta_L H^{\text{exp}} - \Delta_L H^{\text{calc}})}{\text{kJ mol}^{-1}}$		$\frac{\Delta_L H^{\text{calc}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_L H^{\text{exp}}}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{(\Delta_L H^{\text{exp}} - \Delta_L H^{\text{calc}})}{\text{kJ mol}^{-1}}$
LiF	1029	1030	1	AgF	920	953	33
LiCl	834	853	19	AgCl	832	903	71
LiBr	788	807	19	AgBr	815	895	80
LiI	730	757	27	AgI	777	882	105



確認テスト

1. ダイヤモンドは大きなバンドギャップ (5.47 eV) を持つ絶縁体であるが、ホウ素をドーピングすると電気伝導率が大幅に増大する。ホウ素がドーピングされたダイヤモンドのバンド構造の模式図を右図に追記して、この理由を説明せよ。また、この場合の電気伝導の主なキャリアを答えよ。

2. 格子エネルギーに寄与する因子を簡単に説明し、それを元に
LiF MgO NaCl AlN CsI
を格子エネルギーが増大する順に並べよ。これらは全て塩化ナトリウム
型構造をとる（つまりマーデルング定数は同じ）。

3. 下記の数値を用いて臭化マグネシウムの格子エネルギーを計算せよ。

	kJ/mol		kJ/mol
Mg(s)の昇華	+148	Br ₂ (g)の解離E	+193
Mg(g)からMg ²⁺ (g) へのイオン化E	+2187	Br(g)の電子親和力	+331
Br ₂ (l)の蒸発E	+31	MdBr ₂ の標準モル 生成エンタルピー	- 524

