

セラミックス材料学2019 (2回目) 基礎無機化学

亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp



2019 セラミックス材料学の講義日程 (予定)

10/3	第1回	ガイダンスとセラミックス概論
10/10	第2回	無機材料化学と結晶構造1：基礎無機化学
10/17	—	月曜日の振り替え講義日 (月曜の講義の日です)
10/24	第3回	無機材料化学と結晶構造2：配位数と結晶構造
10/31	第4回	無機材料化学と結晶構造3：固体の微視的構造
11/7	第5回	材料の作製プロセス1：粉体の成形と焼結
11/14	第6回	材料の作製プロセス2：その他プロセス
11/21	第7回	セラミックス材料の機能1：絶縁性と誘電性
11/28	第8回	セラミックス材料の機能2：圧電性・焦電性・強誘電性
12/5	第9回	セラミックス材料の機能3：結晶構造と誘電性
12/12	第10回	セラミックス材料の機能4：光学特性
12/19	第11回	セラミックス材料の機能5：電子伝導性とイオン伝導性
12/26	第12回	その他セラミックス材料の機能と応用
1/9	第13回	セラミックス材料の機械的特性
1/16	第14回	代表的なセラミックス材料
1/23	第15回	まとめ
1/30	第16回	最終試験

2

講義の進め方について

講義、試験には関数電卓を持参すること。

教科書

- 工学のための無機材料科学 (サイエンス社)
片山 恵一ほか著
→予習、復習用に使用します。
- 講義中は、講義資料をもとに講義を行います。
講義資料をアップロードしています。



URL: <http://www3.muroran-it.ac.jp/hydrogen/>
セラミックス材料学 パスワード：QueSeraSera

予習、復習について

- 教科書の内容が比較的簡単なため、教科書は専ら予習用とし、講義で要点や詳しい説明をします。WEB講義資料で復習し、本講義内容の理解に務めて下さい。

3

試験について

中間試験 (2回程度：30~60分を予定)

- 試験の出題範囲は、試験実施直前回の授業まで。

期末試験 (最終試験) :90分を予定

- 実施予定日：令和2年1月30日 (予定)
- 小テスト、宿題、中間試験の結果により免除
- 再試験は行わない

やむを得ない理由で試験を受けられない場合は、事前に欠席届を提出してください。試験当日の事情 (体調不良など) の場合は、原則として試験後の1週間以内 (木曜日まで) に亀川へ連絡し、追試験の可否を問い合わせてください。実施の場合、原則として翌週(木曜)の7,8時限の間に実施する。

4

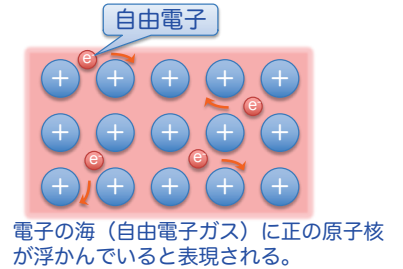
固体の化学結合

	融点	電気伝導性	光学特性	水溶性
金属結合	比較的高い	極めて高い	金属光沢 (不透明)	主に不溶
イオン結合	高い	比較的高い	透明	可溶
共有結合	高い	低い	主に透明	難溶
ファンデルワールス結合	低い	低い	透明	-

固体の化学結合

金属結合 (Metallic bond) : 金属原子はいくつかの電子を出して陽イオンと、自由電子となる。規則正しく配列した陽イオンの間を自由電子が自由に動き回り、これらに働いてクーロン力 (静電気力、静電引力) で結び付けられている

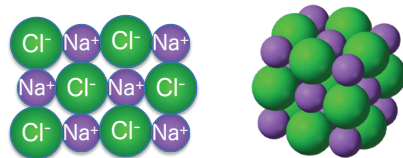
- ・ 金属においては原子同士が接近して、外殻の電子は互いに重なり合い、膨大な数の分子軌道を形成する。
- ・ 電子は、それらの分子軌道を自由に行き来し、もとの電子軌道から離れて結晶全体に広がる。(非局在化)
- ・ 正の原子核と負の非局在電子の間には強い引力が働き、金属の凝集が起きる。



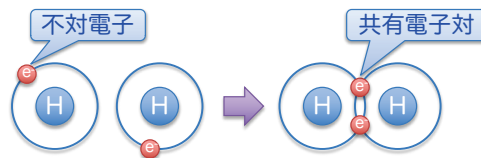
自由電子 (自由電子ガス) → 金属の電気伝導性や熱伝導度
金属特有の反射率や金属光沢
金属の展性や延性

固体の化学結合

イオン結合 (ionic bond) : 陽イオン(カチオン)と陰イオン(アニオン)の間の静電引力による化学結合
例) NaCl, CsCl, Al₂O₃



共有結合 (covalent bond) : 原子同士で互いの電子を共有することによって生じる化学結合
例) Si, Ge, GaAs, ダイヤモンド



ファンデルワールス結合 : 電荷を持たない中性の原子、分子間などで主となって働く van der Waals 力によって原子・分子間に形成される化学結合
例) Ne, Ar, CH₄



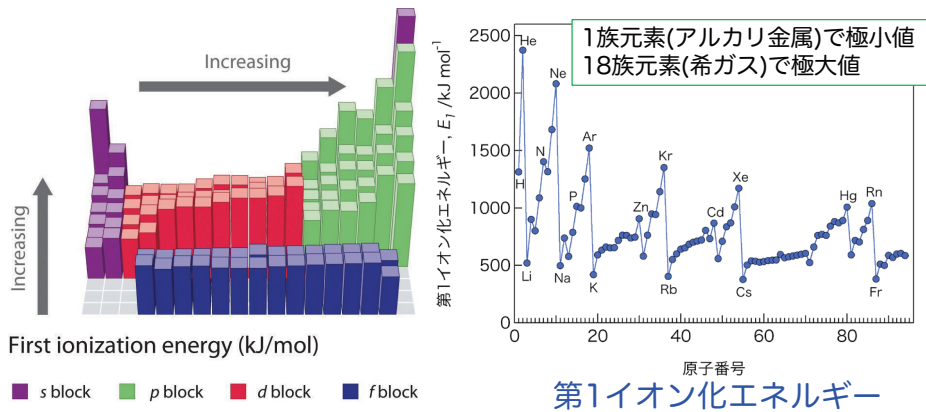
イオン化エネルギー

イオン化エネルギー : 原子、イオンなどから電子を取り去ってイオン化するために要するエネルギー

- 一番エネルギーの高い電子を取り去るエネルギー
⇒ 第1イオン化エネルギー(イオン化エネルギー)
- 二つ目の電子を引きはがすエネルギー
⇒ 第2イオン化エネルギー
(以下同様に第3, 第4.....と続く)

ある原子がその電子をどれだけ強く結び付けているのかの目安

イオン化エネルギー



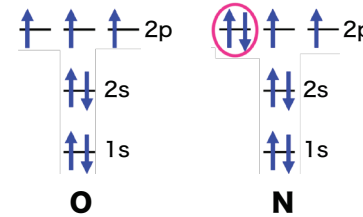
- 同じ軌道なら、右に行くほどイオン化エネルギーは大きい
- 電子の入る軌道が変わるときに小さくなる
- N → Oでは、同じ軌道で右に行くのに少し小さくなる

9

イオン化エネルギー

右に行くとイオン化エネルギーが減る部分がある

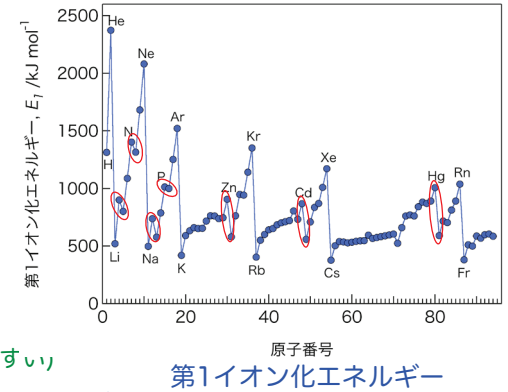
① N(1402 kJ/mol)
→ O(1314)などの場合



同じ軌道 → 強い反発
エネルギー高くなる(=イオン化しやすい)

② 入る軌道が変わる場合(Be→B, Zn→Gaなど)

最高エネルギーの電子が、2s→2p, 4s/3d→4p等へ
s軌道よりp軌道の方が少しエネルギーが高い
→ 軌道のエネルギーが上がるのでイオン化しやすくなる



10

電気陰性度

電気陰性度, χ :

ある化合物の一部を構成するある原子が、電子を自分に引きつける能力の目安として、ポーリングによって導入されたパラメータ

Fを4.0に、Cを2.5にとり係数Kを23とした

$$\Delta = D_{AB} - \frac{(D_{AA} + D_{BB})}{2} = 23(\chi_A - \chi_B)^2$$

D_{AB} , D_{AA} , D_{BB} : AB, およびA₂およびB₂の結合エネルギー(解離エネルギー)

ポーリングの電気陰性度のほかに、マリケンの電気陰性度などもあるが、現在もポーリングの電気陰性度が主に用いられているので、本講義ではポーリングの電気陰性度を採用する。

11

電気陰性度

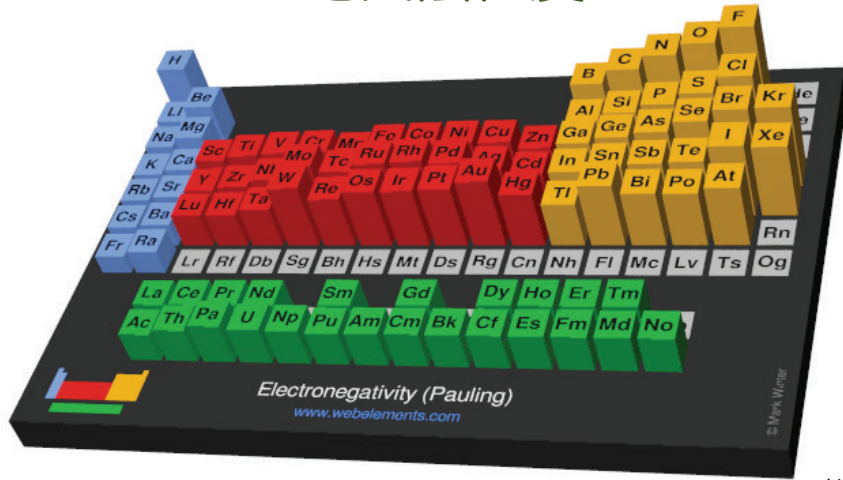
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H																	He
2.1																	-
Li	Be										B	C	N	O	F	Ne	
1.0	1.5										2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	-	
Na	Mg										Al	Si	P	S	Cl	Ar	
0.9	1.2										1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	-	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.8	1.0	1.3	1.5	1.6	1.6	1.5	1.8	1.8	1.8	1.9	1.6	1.6	1.8	2.0	2.4	2.8	-
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	1.9	2.2	2.2	2.2	1.9	1.7	1.7	1.8	1.9	2.1	2.5	-
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.7	0.9		1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.2	1.2	2.4	1.9	1.8	1.8	1.9	2.0	2.2	-
Fr	Ra	**															
0.7	0.9																

* ランタノイド
La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu
1.1 1.1 ← 1.1~1.2 → 1.2

** アクチノイド
Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr
1.1 1.3 1.5 1.7 1.3 ← 1.3 → 1.3

12

電気陰性度



<http://www.webelements.com/>より

通常、希ガスは結合を作らないので、電気陰性度は「F, O, Nで最大、左下に行くほど小さい」と考え良い。

イオン結合

- ◆ 原子の中には、
 - イオン化エネルギーが小さく、容易にイオン化する傾向を持ち、電子を1つ放出して陽イオンになりやすいものと、
 - 電子親和力が大きく、電子を受け入れて陰イオンになりやすいもの

がある。これら陽イオンと陰イオンの間の静電力により形成される結合をイオン結合という。 クーロン力

- ◆ 一般に電気陰性度の差が2.0以上の元素の組み合わせの場合、典型的なイオン結晶が生ずると考えて良い
- ◆ イオン結晶の結晶格子において、1個の原子に隣接する原子の数を配位数という。

ポーリングによる電気陰性度と結合の部分的イオン性の関係

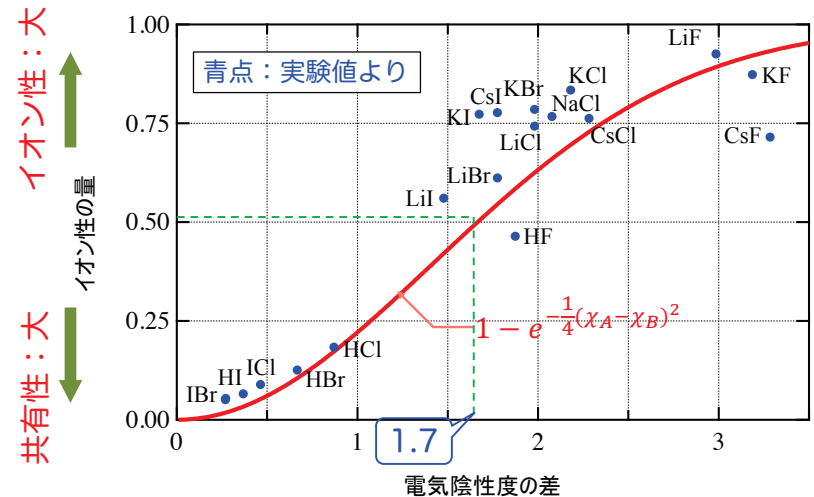
電気陰性度がそれぞれ χ_A , χ_B である原子AとB、その間にできている一重結合のイオン性の量に関する近似式として次のような式を使うことができる。

$$\text{イオン性の量} = 1 - e^{-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2}$$

表 3-7 電気陰性度の差と一重結合の部分的イオン性との関係

$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量	$\chi_A - \chi_B$	イオン性の量
0.2	1 パーセント	1.8	55 パーセント
.4	4	2.0	63
.6	9	2.2	70
.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

ポーリングによる電気陰性度と結合の部分的イオン性の関係

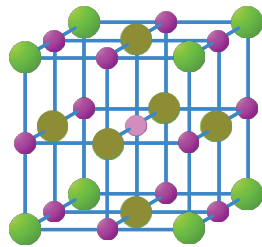


結合のイオン性の量と2つの原子の電気陰性度の差との関係

クーロン力には方向性がないので、 Cl^- は Na^+ のまわりにあらゆる方向から集まってイオン結晶を形成する。

反対符号のイオンに囲まれている数を配位数という

Na^+ ● と Cl^- ○ は、それぞれ6配位をとり、面心立方格子を形成する。

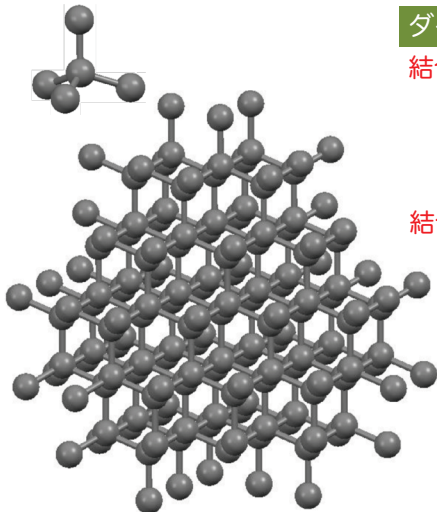


塩化ナトリウム (NaCl)型構造

共有結合

- ◆ 電気陰性度の差がないか、または極めて小さい元素の組み合わせでは、二つの原子に電子対が共有されて結合を形成する。
- ◆ 周期表の 14族に属する元素である炭素、ケイ素、ゲルマニウムなどのつくる結晶が代表例であり、ダイヤモンド型構造と呼ばれる結晶構造をもつ。
- ◆ 共有結合はイオン結合や金属結合と異なり、結合に方向性があるため、結晶学的な配位数が小さく、構造があまり密ではない。
- ◆ 完全な共有結合結晶はほとんどなく、イオン結合性と共有結合性のまじった場合が多い。例えば、13族元素と15族元素の結晶であるGaAs、InSbなどの結合は共有結合性とイオン結合性をあわせもつ。

ダイヤモンド型構造



ダイヤモンド なぜ硬いのか？

結合が全て共有結合

共有結合は方向が決まった結合であり、原子の位置のズレでエネルギーが大きく上昇する。(=原子位置が変化しにくい) そもそも共有結合は強い。

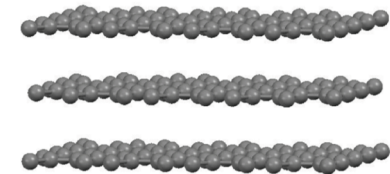
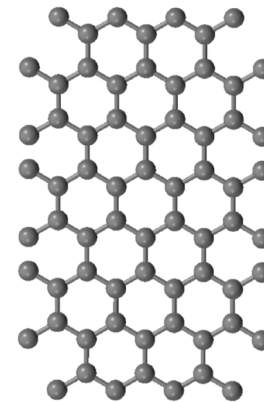
結合が3次的に全方向に伸びている

黒鉛のような結合が弱く剥がれやすい方向などが無く、全方向に共有結合で結びついている。この為どの方向にも硬い。

とても硬いので、熱を良く伝える(熱伝導性が高い) 絶縁体では、熱は格子振動(音)によって伝わる。 硬いほど音速は速い(=熱が速く伝わる)

グラファイト (黒鉛)

全て sp^2 混成軌道。面内は σ 結合



面間は、 π 軌道がゆるく重なる (面間の結合は弱い) → 剥がれやすい

実は面内の強度で言えば、ダイヤモンドよりも強い

結合強度：グラフェン sp^2 混成 > ダイヤモンドの sp^3 混成

原子の大きさ・「半径」

ファンデルワールス半径

結合を作っていない原子同士が近づける距離

金属結合半径 & 共有結合半径

共有結合または金属結合を作っている原子間の距離
両者はよく似た概念

イオン半径

イオン同士が近づける距離

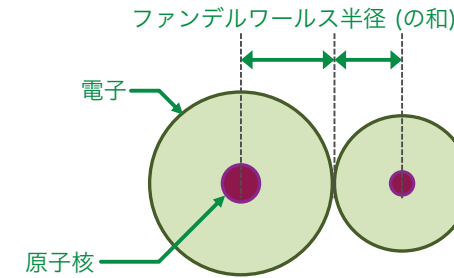
原子の大きさは、様々なところに影響する。

- ・ 結晶構造
 - ・ 分子の反応性（反応できる隙間はあるか？）
 - ・ 結合の本数、配位数
- 小さい原子の周囲に、大きな原子が多数結合するのは不可能(スペースが無い)
逆に大きな原子の周りになら、小さな原子が多数結合することができる

21

ファンデルワールス半径

このぐらいの距離までなら原子がほとんど反発せずに近づく事ができる、という距離。



もちろん原子の種類により半径は違う。

例えば、ガス中で分子同士がぶつかる距離、結晶中で希ガス元素の結晶、分子がぴったり積み重なったときの距離、タンパク質を折りたたむ限界、などはこれで決まる。 22

ファンデルワールス半径は何で決まるのか？

原子の電子同士が強く反発する距離

→ 原子の一番外側、最外殻電子の広がりで決まる

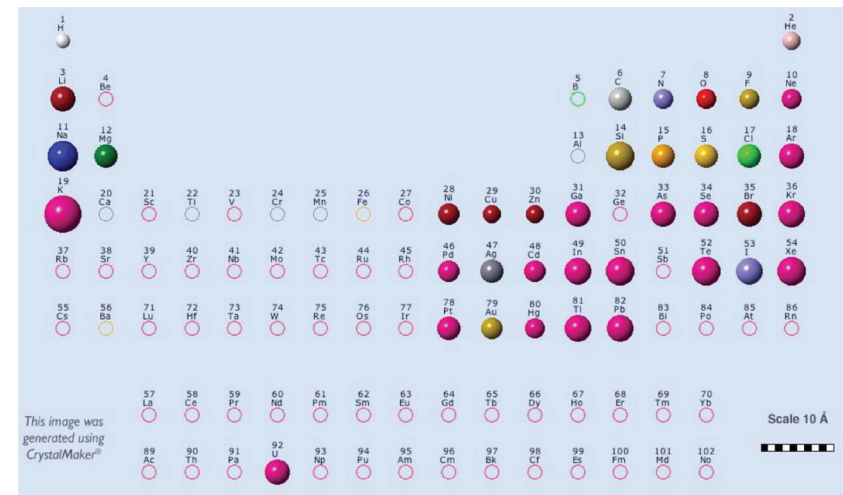
最外殻電子が遠くまで広がる → 半径が大きい
(遠いところで電子がぶつかり、すぐ反発が強くなる)
最外殻電子が原子核に近い → 半径が小さい
(すぐそばまで電子がぶつからず、近づける)

と、大雑把には予想できる。

では、最外殻電子の広がり方は何で決まるのか？

→ 大まかには、最外殻の主量子数と有効核電荷

23



ファンデルワールス半径：結合していない二つの中性原子間の距離
→ 測定しにくい元素が多い(特に金属元素)

24

Li	Be													B	C	N	O	F
2.2	1.9													1.8	1.7	1.6	1.55	1.5
2.63	2.23													2.05	1.96	1.79	1.71	1.65
Na	Mg													Al	Si	P	S	Cl
2.4	2.2													2.1	2.1	1.95	1.8	1.8
2.77	2.42													2.40	2.26	2.14	2.06	2.05
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
2.8	2.4	2.3	2.15	2.05	2.05	2.05	2.0	2.0	2.0	2.0	2.1	2.1	2.1	2.05	1.9	1.9		
3.02	2.78	2.62	2.44	2.27	2.23	2.25	2.27	2.25	2.23	2.27	2.24	2.41	2.32	2.25	2.18	2.10		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		
2.9	2.55	2.4	2.3	2.15	2.1	2.05	2.05	2.0	2.05	2.1	2.2	2.2	2.25	2.2	2.1	2.1		
3.15	2.94	2.71	2.57	2.46	2.39	2.37	2.37	2.32	2.35	2.37	2.37	2.53	2.46	2.41	2.36	2.22		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		
3.0	2.7	2.5	2.25	2.2	2.1	2.05	2.0	2.0	2.05	2.1	2.05	2.2	2.3	2.3				
3.30	3.05	2.81	2.52	2.42	2.36	2.35	2.33	2.34	2.37	2.41	2.25	2.53	2.53	3.52				
		Th	U															
		2.4	2.3															
		2.75	2.65															

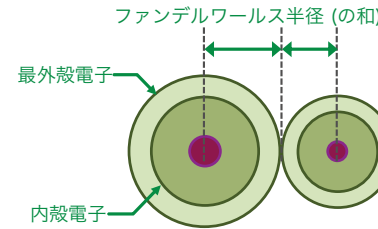
S. S. Batsanov : Inorg. Mater., **37**, 1031-1046 (2001)

※上段の値と下段の値は、算出法が違う
 上段：結晶中での原子の占める体積から算出
 下段：ファンデルワールス相互作用により原子間距離が平衡となる距離から算出

金属結合半径, 共有結合半径

原子同士が「結合」しているときの半径
 → ファンデルワールス半径よりもっと近づける

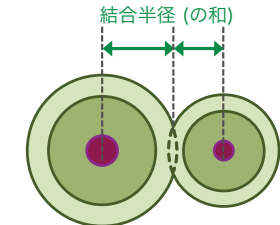
結合していないとき



ファンデルワールス半径の和までしか近づけない

結合しているとき

→ 一部の電子を原子間で共有



結合に使われている最外殻電子は、両方の原子の軌道に広がって存在
 反発が減り、もっと近づける
 (結合半径は、ファンデルワールス半径より小さい)

金属結合の場合

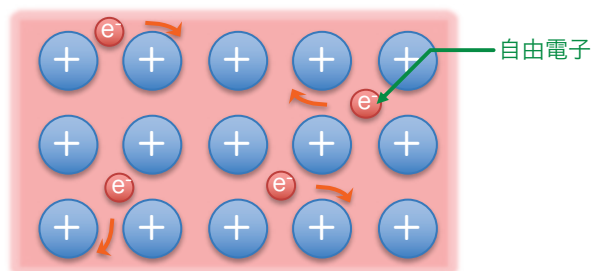
共有結合半径とおおよそ同じ

違うのは

共有結合：ほぼ隣の原子との間で電子を共有

金属結合：金属の塊全体で電子を共有という点だけ

(電子はものすごく広い範囲に広がる)



金属結合半径, 共有結合半径

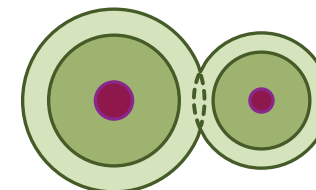
共有結合半径・金属結合半径は、大まかには 外殻電子 (と内殻電子)の広がっている大きさで決まる

※最外殻(の一部)を共有しているが、他の電子はぶつかって反発を示す。

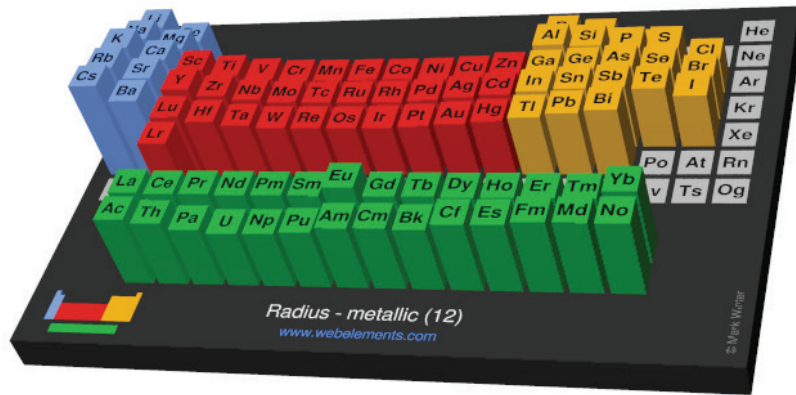
電子が遠くまで広がる → 半径が大きい

電子が原子核に近い → 半径が小さい

つまり、ファンデルワールス半径と同じ傾向



金属結合半径(12配位)



<http://www.webelements.com/>より

イオン半径

陽イオンと陰イオンで大きく異なる。

- ・陽イオン：原子から、(最外殻)電子が引き抜かれたもの
 - 電子同士の反発(=遮蔽)が減る
 - 有効核電荷が増える
 - 引力が増え、小さくなる
- ・価電子が全部引き抜かれたイオンの場合(Ca²⁺, Al³⁺等)
 - 最外殻が、一つ下の主量子数の軌道に (Ca: 4s → Ca²⁺: 3p, Al: 3p → Al³⁺: 2p)
 - 主量子数が小さい軌道は、一段小さい
 - 原子のサイズは小さくなる

陽イオンは、元の原子より小さい

- 陰イオン：原子に電子を付け加えたもの
 - 他の最外殻電子との反発(遮蔽)が増える
 - 有効核電荷が減る
 - 引力が減り、大きくなる

陰イオンは、元の原子より相当大きい

Sizes of atoms and their ions in pm

Group 1	Group 2	Group 13	Group 16	Group 17					
Li ⁺ 90	Li 134	Be ²⁺ 59	Be 90	B ³⁺ 41	B 82	O ²⁻ 73	O 126	F ⁻ 71	F 119
Na ⁺ 116	Na 154	Mg ²⁺ 86	Mg 130	Al ³⁺ 68	Al 118	S ²⁻ 102	S 170	Cl ⁻ 99	Cl 167
K ⁺ 152	K 196	Ca ²⁺ 114	Ca 174	Ga ³⁺ 76	Ga 126	Se ²⁻ 116	Se 184	Br ⁻ 114	Br 182
Rb ⁺ 166	Rb 211	Sr ²⁺ 132	Sr 192	In ³⁺ 94	In 144	Te ²⁻ 135	Te 207	I ⁻ 206	I 206

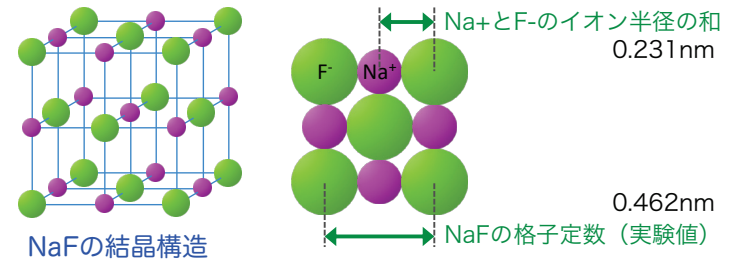
陽イオンは、元の原子より小さい

陰イオンは、元の原子より大きい

灰色：中性原子
赤：陽イオン
青：陰イオン

ポーリングのイオン半径

X線回折により得られる原子間距離(実験値)は陽イオンと陰イオンの半径の合計であり、単独イオンの半径を直接求めることはできない。



ポーリング (L. C. Pauling) は1価イオンについて半径が有効核電荷に反比例するものと仮定して半径を求め、これを基に結晶構造のデータがあるものについて各種原子のイオン半径を決定した。
具体的には、各イオンの遮蔽定数から

イオン半径比: $r_{Na^+}/r_{F^-}=0.71$ を求め、これから

$r_{Na^+} = 95 \text{ pm}$, $r_{F^-} = 136 \text{ pm}$ が求まる。

シャノンとプレウィッツのイオン半径

- シャノン (R.D.Shannon) とプレウィッツ (C.T.Prewitt) は、イオン結晶構造の正確な電子密度分布を求め、密度の最小の位置がイオン半径に相当するものとしてイオン半径を決定した。
- ポーリングのイオン半径に比べ、シャノンのイオン半径では、陰イオン半径が小さく、陽イオン半径が大きく規定されている。これらのイオン半径は核間距離を陰イオン半径+陽イオン半径 ($r_0 = r + R$) として規定されているので、**ポーリングのイオン半径とシャノンのイオン半径を混同して使用してはならない**
- その後ホイッターとムンタスは、イオン半径比の規則を満足するためには O^{2-} のイオン半径を 1.32 \AA ととるべきであり 0.08 \AA の補正を加えることを提案している
- **イオン半径は明確に規定できるものではなく、規定の仕方に依存した値である。**実際に研究の現場などでは、シャノンのイオン半径や、ホイッターらによる補正值が、実際の値に近くよく利用されており、他の結晶データとの整合性も良い。

シャノンとプルウィットのイオン半径

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
H																	He	
Li 1 IV 0.88 1 VI 0.82	Be 2 IV 0.35											B 3 III 0.10 3 IV 0.20	C 4 IV 0.34 4 VI 0.48	N 5 IV 0.25	O 6 VI 0.20	F 7 IV 0.28	Ne	
Na 1 VI 1.10	Mg 2 VI 0.80											Al 3 IV 0.47 3 VI 0.71	Si 4 IV 0.34 4 VI 0.48	P 5 IV 0.25	S 6 VI 0.20	Cl 7 IV 0.28	Ar	
K 1 VI 1.46 1 VIII 1.59	Ca 2 VI 1.08 2 VIII 1.20	Sc 3 VI 0.83	Ti 4 VI 0.75 4 VIII 0.89	V 5 VI 0.72 5 VIII 0.84	Cr 6 VI 0.70 6 VIII 0.83	Mn 7 VI 0.91 7 VIII 1.01	Fe 8 VI 0.86 8 VIII 0.97	Co 9 VI 0.83 9 VIII 0.97	Ni 10 VI 0.77 10 VIII 0.88	Cu 11 VI 0.54 11 VIII 0.70	Zn 12 IV 0.68 12 VI 0.83	Ga 13 IV 0.55 13 VI 0.70	Ge 14 IV 0.48 14 VI 0.70	As 15 IV 0.58	Se 16 IV 0.37	Br 17 IV 0.34	Kr	
Rb 1 VI 1.57 1 XII 1.81	Sr 2 VI 1.21 2 XII 1.48	Y 3 VI 0.98	Zr 4 VI 0.80 4 VIII 0.92	Nb 5 VI 0.77 5 VIII 0.91	Mo 6 VI 0.73 6 VIII 0.85	Tc 7 VI 0.72	Ru 8 VI 0.70	Rh 9 VI 0.71	Pd 10 VI 0.70	Ag 11 VI 1.23 11 VIII 0.73	Cd 12 VI 1.03 12 VIII 1.15	In 13 VI 0.88	Sn 14 VI 0.77	Sb 15 VI 0.89	Te 16 III 0.60	I 17 VI 1.03	Xe	
Cs 1 VI 0.78 1 XII 1.96	Ba 2 VI 1.44 2 XII 1.65	La 3 VI 1.13	Hf 4 VI 0.79 4 VIII 1.26	Ta 5 VI 0.74 5 VIII 0.91	W 6 VI 0.73 6 VIII 0.89	Re 7 VI 0.71	Os 8 VI 0.71	Ir 9 VI 0.71	Pt 10 VI 0.71	Au 11 IV* 0.78 11 VI 1.10	Hg 12 II 0.77 12 VI 1.10	Tl 13 VIII 1.89 13 VI 0.97	Pb 14 VIII 1.37 14 VI 0.86	Bi 15 VI 1.10	Po 16 VIII 1.16	At	Rn	
Fr 2 XII 1.72	Ra 2 XII 1.72	Ac	La 3 VI 1.22 3 VIII 1.05	Ce 4 VI 1.08 4 VIII 1.22	Pr 5 VI 1.06 5 VIII 1.20	Nd 6 VI 1.04	Pm	Sm 7 VI 1.04	Eu 8 VI 1.03	Gd 9 VI 1.03	Tb 10 VI 1.12	Dy 11 VI 1.11	Ho 12 VI 1.10	Er 13 VI 1.08	Tm 14 VI 1.08	Yb 15 VI 1.07	Lu 16 VI 1.06	
			Th 4 VIII 1.12	Pa 4 VIII 1.09	U 4 VIII 1.06	Np 4 VIII 1.06	Pu 4 VIII 1.04	Am 4 VIII 1.03	Cm 4 VIII 1.03	Bk 4 VIII 1.01	Cf 3 VI 1.03	Es	Fm	Md	No	Lr		

ただし O^{2-} のイオン半径を 1.32 \AA にとったため、 0.08 \AA の補正を加えてある。最初の数字で価数を、次のローマ数字で配位数 (IV* は平面4配位) を示した後に、それに対応するイオン半径を与えた。また、遷移金属の低スピン状態は斜体数字で示してある。