

フロギストン

プロトン性イオン液体 protic ionic liquid

ある種の陽イオンと陰イオンの組み合わせからなる塩は、融点が低く、常温付近でも液体となるものがある。このような塩をイオン液体と呼ぶ。一般的に、アルキル基を持ち、イオン半径が大きく、双極子モーメントが小さい有機陽イオンと、強酸の共役塩基である陰イオンからなる。格子エネルギーが小さいこと、分子内自由度が大きいため融解エントロピーが大きいことなどの理由により、低融点であると考えられている。当初は、「分子性液体」に対応させて「イオン性液体」と呼ばれたり、あるいは融点について明確な定義が無かったりと、用語の定着までやや変遷があったが、最近では上で述べた陽イオンと陰イオンを組み合わせた液体を指して「イオン液体」と呼ぶことが多いようである。濃厚電解質溶液であり、熱的・電気化学的安定性が高く、またイオンの組み合わせによって液体の性質を制御可能であるなどの利点から、電気化学デバイス電解液としての応用が注目されている。しかしながら、粘度が高いためイオン伝導度が小さいこと、および高価であることから、工業製品にまで到達できた例はまだ少ない。研究対象としても、常温・大気下で安定で、従来の一般的な実験手法が適用できる熔融塩として興味深い。イオン液体について詳しくは山室らによる本誌34号120頁の解説記事も参照のこと。イオン液体のうち、塩基がプロトン付加された陽イオン（塩基の共役酸）を含む塩（オニウム塩）からなるものをプロトン性イオン液体と呼ぶ。イオン液体の特徴に加え、“解離可能”なプロトンを含むことから、燃料電池の電解液としての可能性が期待されている。「プロトン性イオン液体」という定義ではなかったが、融点が低いオニウム塩の存在は1900年代前後から知られており、物性の研究はある程度進んでいる。プロトン性イオン液体は酸と塩基を混合することによって比較的簡単に合成されるが、原料となる酸と塩基の強さによって“イオン液体”としての性質に差があることが指摘されている。

(鹿児島大学 神崎 亮)

電位差滴定 potentiometric titration

単純に potentiometry という場合もある。溶液中の特定の化合物の活量に反応した電位を出力する半電池（指示電極）と、測定中は一定の電位を出力する半電池（参照電極）との間で発生する起電力（電位差）を測定し、これを指標として滴定する方法。指示薬を用いる場合は等量点（滴定の終点）における滴定体積を読まなければならないのに対し、電位差滴定では等量点近傍の電位差の読みの外挿から等量点を得ることができる。選択性が高く、低濃度領域においても濃度変化を検出できることなどの利点もある。適切な電極を選択し、電極電位を適正に校正すると、特定の化学種の濃度を決定することができるので、優れた化学形態別

分析法の1つである。このことを利用して、滴定剤の逐次的な添加に反応する遊離イオンの濃度変化を追跡することで、平衡定数決定のための手法として用いられる（終点決定というよりはむしろこちらの用途が一般的である）。指示電極としては、pHに反応した電位を発生するガラス電極が、 H^+ への選択性や感度、試料の汚染の少なさなどから優れている。酸解離定数、自己解離定数といった H^+ の関与する平衡の平衡定数のみならず、錯生成定数（配位子の酸解離定数の金属イオン濃度依存性から決定できる）や分配定数などを決定することができる。ガラス電極以外にも、金属イオンや陰イオンなどに反応する各種イオン選択性電極が市販されている。金属電極、金属難溶性塩電極、イオン交換膜電極、電界効果トランジスタ型など測定原理や電極材質により様々に分類される。一方、参照電極についても、試料溶液の性質に関わらず一定の電位を保持すること、試料溶液を汚染しないことなどが要求され、その選択には注意が必要である。

(鹿児島大学 神崎 亮)

鉄系超伝導体 iron-based superconductor

2008年に発見された鉄ニクタイト超伝導体 $LaFeAsO_{1-x}F_x$ が26Kという高い T_c を示し、その後、鉄を含む超伝導体が次々と発見されたことから、これらを総称して鉄系超伝導体と呼ぶ。 $FeAs$ 面を持つ層状構造をとるのが特徴で、この面にキャリアをドーピングすることで、反強磁性が抑制され超伝導が現れる。 $SmFeAsO_{1-x}F_x$ の T_c は、55Kを記録している。また、 $FeAs$ 面と同様にアニオンが4面体的に配位した伝導面を持つ $FeSe$ も鉄系超伝導である。その後、様々な種類のものが発見され、構成元素の組成比から1111型、122型、111型、11型などと呼ばれている。超伝導出現機構についてはまだ結論を得ていないが、反強磁性スピンゆらぎや軌道ゆらぎの効果が提案されている。

(日本大学 高橋 博樹)

反強磁性モット絶縁体、反強磁性半金属 antiferromagnetic Mott insulator, antiferromagnetic semi-metal

強い電子間クーロン相互作用により電子が局在することで絶縁体になっている物質を、バンドギャップが原因の絶縁体と区別して、モット絶縁体と呼ぶ。銅酸化物超伝導体の出発点と考えられるいわゆる「母物質」はモット絶縁体で、磁気的には Cu^{2+} スピンが逆向きに整列した反強磁性秩序を有するため、反強磁性モット絶縁体と呼ばれている。超伝導はこの CuO_2 面にキャリアをドーピングすることによって現れるが、メカニズムについては、低次元性による強い反強磁性ゆらぎや電子格子相互作用の関与が考えられているが、まだ結論は出ていない。一方、鉄系超伝導体の母物質は、電子とホールフェルミ面をもつ半金属であり、フェルミ面のネスティングにより反強磁性秩序が発達していることから反強磁性半金属と呼ばれる。超伝導は鉄のつくる2次元面にキャリアをドーピングすることで現れる。銅酸化

物では単一の 3d 軌道を扱えば良かったが、鉄系では電子間クーロン相互作用は小さいものの、フェルミ面にはすべての 3d 軌道が係わっており、メカニズムはより複雑と考えられている。

(日本大学 高橋 博樹)

中庸熱ポルトランドセメントと 低熱ポルトランドセメント moderate heat portland cement low-heat portland cement

ポルトランドセメントの主要構成化合物は、ケイ酸三カルシウム (エーライト, $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、ケイ酸二カルシウム (ビーライト, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$)、カルシウムアルミネート (アルミネート, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、カルシウムアルミノフェライト (フェライト, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) であり、さらに凝結調整のために硫酸カルシウム (二水セッコウ, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 粉砕過程で半水となるものもあり、両者の混合物) が添加されている。構成化合物の組成を調整することで、普通、早強、超早強、中庸熱、低熱ポルトランドセメントが製造されている。中庸熱ポルトランドセメントは普通ポルトランドセメントに比べて水和熱が低く、長期強度が優れ、乾燥収縮が小さいなどの特徴がある。水和熱を低くするために、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ と $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量を少なくし、結果として、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ の多い組成になっている。JISR 5210「ポルトランドセメント」の中庸熱ポルトランドセメントの規格では水和熱の規定値が設けられており材齢 7d で 290J/g 以下、28 日で 325J/g 以下とされている。そのため、 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が 50%以下、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が 8%以下の規格値が設定されている。ダムなどの体積の大きな構造物(「大量」の意味をもつ「マス」をつけ、「マスコンクリート」という)の工事用に用いられている。

低熱ポルトランドセメントは中庸熱ポルトランドセメントより水和熱が低く、乾燥収縮も小さい。JISR 5210「ポルトランドセメント」の低熱ポルトランドセメントの規格で水和熱の規定値が設けられており、材齢 7d で 250J/g 以下、28 日で 290J/g 以下とされている。 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 量を抑えるために、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ が 40%以上、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が 6%以下の規定値が設定されている。長期において強さを発揮する特徴を持ち、 $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が少ないために、高性能 AE 減水剤を添加した場合に優れた流動性を示す。これらの特徴を活かし、マスコンクリート、高強度コンクリートや高流動コンクリートに利用されている。

(東京工業大学 坂井 悦郎)

DSC のベースライン DSC baseline

DSC 測定で得られた曲線において、試料に変化を生じない温度又は時間領域の部分を目指す。DSC では一定の加熱または冷却速度でヒーターの温度を変化させると、試料の熱容量や熱抵抗に温度依存性がなく、相転移などが生じない場合には装置内は定常状態となる。このときの試料と基準物質との熱容量差を温度又は時間の関数として表した DSC 曲線が DSC のベースラインである。実用上は空容器などを用いた測定から DSC 装置のベースラインを確認しておくことが望ましい。

(神奈川大学 西本 右子)

熱機械分析装置 TMA thermomechanical analyzer

熱機械分析は試料の温度を所定のプログラムによって制御しながら、圧縮・引張り・曲げなどの非振動的な荷重を加え、試料の変形を温度又は時間の関数として測定する手法である。熱機械分析に用いられる装置をいう。熱機械分析(Thermomechanical Analysis)も TMA と略す。熱機械分析装置では測定目的によって検出プローブ(膨張測定用、針入測定用、引張り測定用、曲げ測定用)を交換し、加える荷重を調整する。

(神奈川大学 西本 右子)

ISO international organization for standardization

ISO は、各国の代表的標準化機関(日本は日本工業標準調査会)からなる国際標準化機関で、電気及び電子技術分野を除く鉱工業、農業、医薬品等の全産業分野に関する国際規格の作成を行っている。1947 年に 18 カ国により発足し 2009 年末現在 162 カ国が会員であり、18083 の ISO 規格がある。熱分析の関連規格では、ISO 11357 シリーズ Plastics - DSC - Part 1~Part 7 等がある。

(神奈川大学 西本 右子)