

フロギストン

シリカゲル silica-gel

シリカゲルは、無定形のケイ酸ゲル ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を乾燥・脱水したキセロゲルである。非晶質の SiO_2 の骨格と、水が抜けたことによる大きな細孔容積・比表面積をもつ。表面に存在するシラノール基や、細孔壁に組み込まれた水分子は、 550°C の高温で焼成したり、 200°C の真空中で加熱乾燥したりすることによって取り除かれる。大きな比表面積をもつため、触媒や吸着剤として使用される。

シリカゲルに限らず、すべての細孔は細孔直径 2 nm 以下のマイクロ孔、 $2\text{-}50\text{ nm}$ のメソ孔、 50 nm 以上のマクロ孔として分類される。その細孔径の見積もり方はそれぞれ異なる。メソ孔は、窒素吸着測定を行い、細孔凝縮を起こす圧力と細孔径の関係を、ケルビン式を用いて解析する。メソポーラスシリカと呼ばれるものは、特に分子鑄型法を用いて合成された、均一の細孔径をもつ種々のシリカゲルを指す。これらは、液晶状態に自己集積化した均一なサイズのミセルを鑄型にして、その隙間に非晶質のシリカ骨格をゾルゲル法によって形成することで合成される。FSM-16 や MCM-41, SBA-15 などが知られている。このうち、FSM-16 と MCM-41 は合成に用いるシリカ源が異なるが、現在では同じものとされていることが多い。メソポーラスシリカでは鑄型に用いたミセルの大きさに従い細孔径を精密に制御できる。その細孔径は通常、約 $1.5\text{-}10\text{ nm}$ 程度でメソ孔に分類されるものがほとんどである。膨潤剤を用いたり、高い温度で合成したりすることで細孔サイズを広げることができるが、その場合は細孔径の均一さは失われてしまうことが多い。(国土館大学 名越 篤史)

Gibbs-Thomson 式 Gibbs-Thomson equation

Gibbs-Thomson 式は細孔に封入した液体など、大きな界面をもつ系の相転移温度の変化を表現する式である。大きな界面をもつ系の融点では、界面で囲まれた部分系が結晶相、液体相のときの全系のギブズエネルギーが互いに等しくなる。この部分系 1 mol あたりの表面積を A_m 、結晶相、液体相と細孔壁との界面自由エネルギーを γ_{sol} 、 γ_{liq} 、その差を γ_{s-1} とし、一方のバルクにおけるモル融解エントロピーを $\Delta_{\text{fus}}S_{\text{bulk,m}}$ 、平衡融点からの温度差を ΔT として、結晶相と液体相のモルギブズエネルギー差を $\Delta_{\text{fus}}G_{\text{bulk,m}} \approx \Delta_{\text{fus}}S_{\text{bulk,m}}\Delta T$ と近似したとき、大きな界面をもつ系では $\Delta T = -\gamma_{s-1}A_m / \Delta_{\text{fus}}S_{\text{bulk,m}}$ となる。この等式を Gibbs-Thomson 式と呼ぶ。固定壁のない固-液界面の場合には、部分系が液体相のとき、 $\gamma_{\text{liq}} = 0$ と考えればよいので $\Delta T < 0$ となる。界面で囲まれた部分系の物質質量密度を ρ とするとき、部分系 1 mol あたりの表面積 A_m は、1次元シリンダー状であ

ば細孔直径を d として $4/(dp)$ 、2次元スリット状ならスリット幅を d として $2/(dp)$ 、球状なら直径を d として $6/(dp)$ となる。そこで、シリンダー状細孔中の融解の場合には、 $\Delta T = -4\gamma_{s-1} / (dp\Delta_{\text{fus}}S_{\text{bulk,m}})$ となる。通常、 $\gamma_{s-1} > 0$ なので、 $\Delta T < 0$ であり、細孔内の融点は低下する。ただし、この式は転移の過渡的な状態を考慮していない。例えば融解であれば細孔内が、液体のみ、結晶のみの状態を比較している。シリンダー状細孔内の融解では、融解は細孔の軸方向へと進行するはずである。Gibbs-Thomson 式は直径の縮小に伴い全系のギブズエネルギーが一旦上昇することを予想するので、細孔壁表面から直径が縮小していく融解は等温等圧下では起こりにくいからである。

(国土館大学 名越 篤史)

配置エントロピー configuration entropy

液体や一部の結晶では、分子・原子の配列が完全に秩序化せずに乱雑さが存在する。それら配置の乱雑さは、配置エントロピーで表現される。逆に、配置の乱雑さのない結晶において、配置エントロピーはゼロである。

周期的な秩序のない液体において構造学的に配置エントロピーを求めることは困難である。ガラスで測定される絶対零度における残余エントロピーは、一般的にガラス転移温度における配置エントロピーである。それ以外の温度で液体の配置エントロピーを正確に測定するのは、振動エントロピーの変化の寄与を含むので難しい。したがって、配置エントロピーは便宜的に結晶との差である過剰エントロピーと同じ値と近似することが多い。

液体の分子配置の基底状態に関しては、それがどのような配置であるのかは不明である。絶対零度における配置エントロピーは、その縮重度を意味する。もし、液体が第 3 法則を満たすなら分子配置の基底状態の縮重度は 1 である。それ以上の温度における配置エントロピーは、配置の状態密度に依存し、その状態密度も温度に依存する。また、絶対零度以上でも基底状態をとれるとすると配置の状態密度には広義の協同性が存在する。(国土館大学 名越 篤史)

酸素貯蔵材料 oxygen storage materials

構成元素の価数変化に伴う顕著な酸素吸収放出を特徴とする機能性セラミックスの総称。結晶内に価数変化する金属元素(遷移金属元素や希土類元素など)を含んでおり、温度や周囲の雰囲気変化にตอบสนองして金属元素が価数変化し、多量の酸素を高速可逆に吸収放出する。その代表化合物であるセリア・ジルコニア固溶体(CZ)は酸素過剰/欠乏状態において酸素を吸収/放出することにより酸素分圧の変

動を抑制し、自動車排ガス中の CO, NO_x, 炭化水素を効率良く燃焼浄化する三元触媒として応用されている。
(神奈川大学 本橋 輝樹)

でもともと O²⁻が存在していた位置に (0 価の) 空孔が存在するため、有効電荷が+2 となり V_O²⁺と表す。格子間酸素の場合には、同様にして O_i²⁻と表記する。一般の化学反応式の場合には、質量保存の法則を満たしていれば良いが、欠陥平衡の式の場合には、質量保存のほかに、反応前後の有効電荷数とサイト数の保存も考慮する必要がある。
(東京工業大学 丹羽 栄貴)

水の還元分解反応
reductive water dissolution reaction

水が関与する化学ループ燃焼 (chemical-looping combustion; CLC) の部分反応であり、還元剤 (金属や酸素が欠乏した酸化物など) を用いて水分子から酸素を奪い水素ガスを生成する化学反応のこと。CLC とは、燃焼反応を「物質の酸化反応」と「酸化した物質の還元反応」の 2 つに分割し、両者を酸化還元サイクルで結んだプロセスのことである。水との反応により酸化 (= 燃焼) した還元剤を不活性雰囲気中で熱還元して再生することができれば、熱エネルギーのみで水から水素を製造するサイクルが成立する。
(神奈川大学 本橋 輝樹)

直方晶
orthorhombic symmetry

一般的には 7 つの結晶系の一つで、格子定数に $a \neq b \neq c$ かつ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ の関係が成り立つ結晶とされているが、正確には単位格子内に互いに直行する 2 回回転 (反) 軸が 3 つ含まれる対称要素を持った結晶のことを指す。「orthorhombic」の訳語として長らく「斜方晶」とされてきたが、近年、日本結晶学会にて格子角 α, β, γ がすべて垂直で、単格子が直方体であるにも関わらず、斜方晶と訳すのは不適当であるとの指摘により「直方晶」の呼称を積極的に提案していくことが決議された。当面は「斜方晶」と「直方晶」を併存する形をとるとのこと。
(東京工業大学 丹羽 栄貴)

直線自由エネルギー関係
linear free energy relation

熱力学的な観点に基づいた反応速度論の法則。互いに似た化学反応の間では、反応の平衡定数の対数 $\ln K$ と反応速度定数の対数 $\ln k$ が直線関係となることが多い。これは、反応が熱力学的に起こりやすいほど速度定数が大きくなることを示しており、標準反応ギブズエネルギーの絶対値が大きくなるに従い活性化障壁が減少することによって理解することができる。
(神奈川大学 本橋 輝樹)

ナノワイヤー
nanowire

直径がナノサイズでアスペクト比が 100 以上の長尺な一次元の構造体、つまり直径ナノサイズの糸のような形状をもつ物質のことをいう。ファイバーやウイスキーと異なり、柔軟性が想像されるような長手方向の湾曲が観察されることが多い。
(香川大学 楠瀬 尚史)

クレーガー・ビンの表記法
Kröger-Vink notation

Kröger や Vink によって提案された欠陥反応を書き表す際に使用する表記法で IUPAC にも推奨されている。イオン種や欠陥種の格子内のサイトや有効電荷数を同時に表記し、電気化学の分野でキャリア濃度を議論する際に使用される。空孔を示す際には、Vacancy の頭文字の「V」で示す。イオン種や欠陥種の右下に格子中のサイトを示し、格子間サイトの場合には、interstitial の頭文字の「i」で示す。右上には有効電荷を示し、もともとその位置に正規に存在するイオン (や欠陥) の電荷を基準にした相対的な電荷数を示す。正電荷の場合にはドット (●), 負電荷の場合にはダッシュ (⋅), 中性 (電荷数の変化がない) の場合には×印 (×) で表記する。例えば、酸素空孔の場合には酸素サイトの空孔

炭素還元窒化法
carbothermal reduction and nitridation

金属酸化物粉末に炭素粉末を混合し窒素雰囲気中で高温熱処理することにより、金属酸化物中の酸素が炭素と反応し一酸化炭素が放出されるとの同時に、雰囲気窒素ガスの窒素が金属と反応し、金属窒化物が得られる反応法である。
(香川大学 楠瀬 尚史)