

3章 【錯体合成Ⅰ】

テーマ1: d, f ブロック元素の化学・色と磁性

I. 目的

- ◎ 置換不活性 (inert) な **Co(III)** 錯体 (例えば, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ や $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ など) を合成し, 性質を調べる。
- ◎ 置換活性 (labile) な **Co(II)** 錯体 (例えば, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ や $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ など) を合成し, 性質を調べる。
- ◎ d, f ブロック元素錯体の電子スペクトルを測定し, d, f 軌道と電子遷移の関係について理解を深める。
- ◎ 錯体の色や磁性などを調べ, 量子化学 (電子状態) に基づく考察をすることによって理解を深める。

II. 器具および試薬

- ◎ 試薬・葉包紙・葉さじは共用テーブルに置いてある。葉さじはそれぞれの薬品ごとに用意してあるの
で, 別の試薬の葉さじは使わないこと。試薬・葉さじは, 使用後は元の場所に戻すこと。
- ◎ 試薬をこぼさないように注意し, 秤量後は試薬びんのふたを必ず閉める。
- ◎ 精密天秤を使用する必要があると思われる場合は, 天秤室の精密天秤を使用する。
その際は, 備え付けの使用記録ノートに必要事項を記入すること。
- ◎ 器具を破損した場合は, 危険がないよう速やかに片づけた後, 準備室にある『破損届』に必要事項を
記入して教員に届け, 指示を受けること。

【器具】ウォーターバス (ドラフト内, 二班あたり一台), ガスバーナー, アスピレーター, ヌツチェ, 吸引びん, ビーカー (50 mL×2, 100 mL×3, 300 mL×3), メスシリンダー (100 mL), メスフラスコ (100 mL), 温度計, ホールピペット (10 mL), 駒込ピペット (10 mL), メスピペット (10 mL), 目盛なしピペット, ピップ, スポイト, サンプル管 (20 mL)×25, ガラス棒, 洗瓶 (100 mL)×3, 洗瓶 (500 mL), 葉さじ, スパチラ, ピンセット

【試薬】コバルト, 塩化コバルト(II) 六水和物, 塩化ネオジム(III) 六水和物, 塩化アンモニウム, アンモニア水, 過酸化水素水 (30%), 塩酸, 硝酸, 水酸化ナトリウム, アセトン, メタノール, エタノール, 塩化ナトリウム, 塩化カルシウム二水和物, 塩化リチウム (無水), 塩化カリウム, 塩化ストロンチウム六水和物

III. 注意事項

ゴーグル着用は習慣づけることに意味がある！

- ◎ 時間厳守 (遅刻禁止)。班単位で実験を行うので, 実験開始前に班内で手順をよく相談し, 一致協力して実験を行うこと。化学の実験や研究は1人ではできない。上司・同僚とのコミュニケーション能力は必要不可欠である。無機化学実験は, 日報は班単位, レポートは個人単位で提出する。成績はレポートおよび筆記試験で決定する。欠席・遅刻, レポート提出遅れは大幅な減点とする。
- ◎ 各自, 実験ノート, グラフ用紙, 筆記用具, 電卓を用意する。必要に応じて, 色鉛筆, 定規, シール (ラベル) などを用意するとよい。
- ◎ 白衣には名札を着ける。また, ゴーグルは常時着用 (実験室はゴーグル着用エリア!)。プリント, ノート, ゴーグル等には名前を記入する。長い髪は事故の原因になりやすいのでコンパクトにまとめておく。サンダル等, 不安定な履物も危険である。無機化学実験の時間中, 班員で相談して適宜休憩をとって構わないが, 白衣を着たまま B2 号館の敷地の外に行かないようにしよう (白衣には薬品が付着していることがあるため)。水分補給以外の実験室での飲食は厳禁である。
- ◎ 実験日を迎える前に予めプリントを良く読み, 不明なキーワードは化学辞典等で調べるなど, 予習を十分にすること。実験の目的を正しく理解し, 扱う器具・機器・試薬の性質をよく調べ, 当日の実験操作の順序をよく考え, 実験の結果を予め推測しておく。実験日当日は, 各自, 自分の実験ノートに記録をとりながら実験を行う。紙切れなどに記録すると散逸するので必ず実験ノートに記録する。
- ◎ 日報報告に行く前に, 班員全員で実験結果について十分に議論・検討をすませしておくこと。日報は実験結果を簡潔に記し (当たり前のことだが, プリントに記載してある実験手順を写すのではなく,

自分たちが行った実験結果を記載すること)、測定データ(吸収スペクトル)を持参し、班員全員で教員に報告する。報告後、教員には日報のみ提出すればよい(最終日には合成した錯体も提出する)。

- ◎ 錯体の合成実験において、収量収率の議論は有効数字3桁で十分である(例えば収率23.4%など)。一方、1桁では不十分である(収率23.4%を20%としたり、45.6%を50%とするのは大雑把すぎる)。とは言っても5桁での議論は意味がない(例えば収率を12.345%と求めたとして果たしてその実験は二度と再現できるだろうか)。収量、収率で3桁の議論をするためには、原料試薬の秤量時も有効数字3桁を確保しておかなければならない。例えばプリントに原料試薬を2g量りとると記載してある場合、天秤で一生懸命“2.00g”を量りとることに意味はなく、結果として“2.03g”や“1.98g”であっても何の問題はないが、天秤が表示した有効数字3桁の測量値を実験ノートに記録しておかなかった場合、2.00gであったのか2.03gであったのか1.98gであったのか分からなくなってしまい、結果としてなんと有効数字は1桁になってしまう。“2g”と“2.00g”の意味は違うことを意識して、天秤の示した値はその場で実験ノートに正確に転記することが極めて重要である。
- ◎ レポートに、器具および試薬、注意事項、実験手順など、プリントに記載されている内容をそのまま書き写す必要はない。自班の実験結果(何をどうやって、結果どうなったのか)およびその考察を、十分に吟味して自分の文章で記入する。実験に対する感想は、考察とは別の項目とすること。レポート作成にあたっては、まず、自分の実験ノートをよく読み、結論が何かを判断し、それをわかりやすく説明する筋道をたてる。目的とした結果が得られないこともよくあるが、一般に自然科学の実験レポートではネガティブな結果もポジティブな結果と同様に価値があるので事実をありのままに書くことが必要である。次に、結論を説明するのに必要なデータを表や図にまとめ、実験結果と考察を下書きする。実験の目的や背景などを緒言に書き、レポート全体を誤りなく、わかりやすくかつできるだけ簡潔になるように訂正を重ねる。最後に感想を書く。推奨するレポートの構成は以下の通り。

- ① 表紙： 実験タイトル、実験日とレポート提出日、班名、学生番号、氏名、共同実験者名。
- ② 緒言(または 導入、はじめに、など)： 実験の目的、背景、理論など簡潔に書く。
- ③ 実験と結果： 何をどうやって、どのようになったのか。事実のみを書く。この項に意見を書いてはいけなし。事実と意見が混同され、誤解を招く恐れがある。
- ④ 考察： 実験結果の評価、目的以外の新しい事実の探求、検討課題など。
- ⑤ 文献： 実験の準備やレポート作成にあたって、参考とした書籍等のリストを記載する。
- ⑥ 感想： この実験を通して思ったこと、感じたことを記載する。(今後の無機化学実験の参考にしたいので、率直な感想をぜひ書いてください)

- ◎ 図や表を示すときは、必ずそれが何を示すかを説明する文章をつける。たとえ本文に説明があったとしても、図や表には必ず表題をつける。また、図や表には、必ず番号をつける。図表の番号と題目は、表の場合は上部に、図の場合は下部に書く決まりがある。数値には何の数値かを示し、その単位を必ず書くこと。

図においては、横軸縦軸の定義を絶対に忘れてはいけなし。本文で図表を引用するときは、図表番号を引用すればよい(例えば「～錯体の吸収スペクトルを測定した(図1)。」など)。

- ◎ 考察を書く際は図書館等を利用して文献調査すること。インターネットでの情報検索も便利だが、情報源としての信頼性に問題がある場合も多いため、最終的には書籍等の文献にあたることを推奨する。図書館 Web ページ (www.lib.ous.ac.jp) の蔵書検索を利用するとよい。なお、考察のないレポートは点数がつかないので注意すること。他人の考察をコピーするのも不可である。
- ◎ どんなに記憶に自信のある人でも、あとになると忘れてしまう。必ず実験日のうちに、各自が自分の実験ノートに実験結果を記録する。もし、実験結果がはじめの予測と異なった場合でも、途中の記録がよく書かれていれば、その理由をあとになって考察することができる。いつも客観的に事実をありのままに記録することが大切である。ノートには毎回日付(年(西暦)・月・日)を記入、ページ番号もうつ。
- ◎ 特に錯体の実験では色の変化を随時観察することが重要である。色の変化は化学種の変化を意味する。色の変化が伴う実験の際は必ず班員全員が立ち会うようにし、その場で各自記録する。実験は一部の班員が不参加の実験がないよう原則として分担せず全員で行う。色の記録には色鉛筆が便利である。
- ◎ 危険な薬品を使用するので、プリントを注意深く読み、説明をよく聞くこと。予め扱う試薬の性質は、化学辞典等で調べておく。不明の点があれば、指導者(教員・TA・SA)によく確かめる。

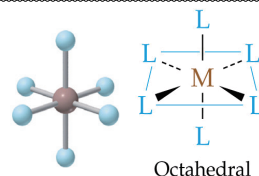
- ◎ 重金属含有廃液は指定した廃液容器に入れ、決して流しに捨ててはいけない。廃液の溶液が酸性の場合は、ソーダ灰（炭酸ナトリウム）で中和してから(pH 試験紙で確認後)、指定の廃液容器に入れる。
- ◎ 酸やアルカリは、中和してから指定した廃液容器に入れる。決して流しに捨ててはいけない。
- ◎ 怪我をしないこと、他人に危害を加えないことに最大の注意を払うこと。自分の実験台の上はもちろんのこと、通路の整理整頓にも注意する。万一の怪我や事故の発生時は、大声を出して付近の人に助けをもらうこと。どんな場合でも、まず水のあるところに行き、以下の処置をする。

- 薬品が皮膚についた：水洗い...ひどい時は病院に行くこと
- やけど：30分以上水で冷却...ひどい時は病院に行くこと
- 目に薬品が入った：水洗い...必ず眼科病院に行くこと

- ◎ 実験室内では常に白衣を着用する。しぶきが目に入る恐れがあるので、実験室の中では常にゴーグルを着用する。実験者が操作している目より高い位置の液体を、すぐそばで見上げない。薬品が直接肌に触れないよう、必要に応じてゴム手袋を着用する（資源節約のため、ゴム手袋は大事に使うこと）。有害・悪臭ガス発生のあるときは、必ずドラフト（フード）内で操作を行う。

IV. 実験操作

【1】 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2^{*a)}$ （ペンタアンミンクロリドコバルト(III)塩化物，pentaamminechloridocobalt(III) chloride）の合成 ※合成した錯体の収量を測定する際には天秤室内の精密天秤を使用すること。



- ◎ 合成に用いる試薬の秤量には大実験室にある上皿天秤を使用する。
精密天秤を用いる必要はない。
- ◎ 合成はドラフト（フード）の中で行う。悪臭を実験室内に放出しないよう、十分留意すること。
- ◎ 2 の操作は万が一にも薬品が目に入らないよう、特に必ずゴーグルの装着を確認してから行う。

★《第1日目》 ※濃アンモニア水のアンモニア濃度が低いと収率が低くなることもあるので注意！

- 1) 塩化アンモニウム NH_4Cl (4 g) を濃アンモニア水 (25 mL) に溶かし、これに塩化コバルト(II)六水和物 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 g) を少しずつ加えて溶かす。このとき発熱し、淡赤色かゆ状沈殿 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ が生成する。
- 2) このかゆ状物質に過酸化水素水 (8 mL) をよくかき混ぜながら注意深く滴下して加える。この間、激しく発泡し発熱するので、注意すること。発泡が終わると液は深赤色となる。これに濃塩酸 (25 mL) をゆっくりと加えると液温が上がり、液は淡青色に変わって赤紫色の沈殿が生じる。
- 3) 全体をウォーターバス中で 15 分間加熱した後、放冷する（氷で冷却しなくてもよい）。ウォーターバスは、ドラフトに設置してある共用ウォーターバスを用いる。
- 4) 沈殿を吸引ろ過して集め、氷冷した少量の 6 M HCl、氷冷した少量のメタノールの順でさっと洗い、さらに吸引して風乾する（空気の流れて乾燥させる）。
※ 参考データ：収量 約 6 g，溶解度 0.4 g / 100 g の水 (25 °C).

*a) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$: $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ は錯イオンであり、その大括弧“[]”内の Cl^- は“[]”外の Cl^- と区別される。“[]”内を錯体の内圏 (inner sphere) と呼び、そこにある配位子を内圏配位子、または単に配位子と呼ぶ。一方、“[]”の外側を外圏 (outer sphere) と呼び、“[]”の外側のイオンは外圏イオンと呼ぶ。

★《第2日目》

- 5) 合成した錯体の収量（有効数字 3 桁）を測定し、収率を計算する。掲示してある表に自班の収量、収率を書き込み、他班の値と比較検討する。収量が 4 g 未満の場合は次の実験に支障を来すので、教員に相談すること。錯体（粉末 or 結晶）は必要に応じ拡大鏡（ルーペ）で観察すると良い。拡大鏡は、ドラフトの前の机に置いてある。もし、単結晶であれば、キラリと光る結晶面が観察できるはずである。合成した錯体は、第3日目の日報提出時に班単位でサンプル管 (20 mL) に入れて提出する（日付、

試料名, 班名, 収量, 収率をラベルに記入, 日付は西暦も記入する)。ラベルには適当な紙を用い, テープでとめれば良い。

- 6) 合成した錯体の吸収スペクトルを測定する。測定には, 10 mm プラスチックセルを用いる。約 300 mg を精秤し (例えば 298.7 mg), 水に溶かして, 100 mL とする (メスフラスコ使用)。分光光度計を用いて, 350 nm ~ 600 nm の範囲で吸光度を測定し, 横軸: **Wavelength / nm**, 縦軸: **Abs.** のグラフを作成せよ。その際, 日付, 測定した錯体名, 溶媒, セルの種類など必要な情報をその場で書き込んでおくこと。**Abs.** (吸光度) = ϵ (モル吸光係数 [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) $\times c$ (モル濃度 [M]) $\times l$ (セル光路長 [cm]) の関係を用いて, 吸収極大値の ϵ の値を計算せよ。レポート作成の際には, 横軸: **Wavelength / nm**, 縦軸: $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ のグラフを作成する (グラフの縦軸を **Abs.** から ϵ に書き換えるだけでよい)。

【2】**[Co(H₂O)(NH₃)₅](NO₃)₃ (ペンタアンミンアクアコバルト(III) 硝酸塩, pentaammineaquacobalt(III) nitrate) の合成** ※合成した錯体の収量を測定する際には, 上皿天秤を使用する。

◎合成はドラフトの中で行う。悪臭を実験室内に放出しないよう十分留意すること。

★《第2日目》

- 1) 第1日目に合成した **[CoCl(NH₃)₅]Cl₂** (4 g) を, 水 (100 mL) と濃アンモニア水 (10 mL) の混合液に加え, 完全に溶けるまでウォーターバス中で加熱する。ウォーターバスは, ドラフトに設置してある共用ウォーターバスを用いる。
- 2) 吸引ろ過して不溶物を取り除き, ろ液を氷で冷却し, 濃硝酸 (20 mL) を加える。濃硝酸は, 最初, 少量ずつよくかき混ぜながら加え, まず, アンモニアを中和してから (液の温度が中和熱のために上がるから, 10 °C を越さないよう冷やす), 残りの濃硝酸を一時に加えると, 淡朱色の結晶性粉末が析出する。
- 3) 沈殿を吸引ろ過し, 少量の冷水で素早く洗い, さらに, 氷冷した少量のメタノールで洗い, 風乾する (空気の流れて乾燥させる)。※参考データ: 収量 約 3 g, 溶解度 5.0 g / 100 g の水 (15 °C)。

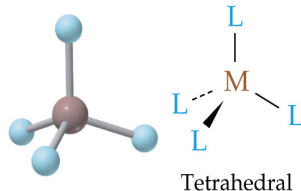
★《第3日目》

- 4) 合成した **[Co(H₂O)(NH₃)₅](NO₃)₃** の収量を精密天秤で測定し (有効数字は3桁), 収率を計算する。実験室に掲示してある表に収量, 収率を書き込んで他班の値と比較検討する。合成した錯体は, 第3日目の日報提出時に班単位でサンプル管 (20 mL) に入れて提出する (日付, 試料名, 班名, 収量, 収率をラベルに明確に記入すること。日付は月日のみでなく, 西暦で表記した年も記入すること)。錯体 (粉末 or 結晶) は必要に応じ拡大鏡 (ルーペ) で観察すると良い。拡大鏡は, ドラフトの前の机に置いてある。
- 5) 合成した錯体の吸収スペクトルを測定する。測定には, 10 mm プラスチックセルを用いる。約 300 mg を精秤し (例えば 298.7 mg), 水に溶かして 100 mL とする (メスフラスコ使用)。分光光度計を用いて, 350 nm ~ 600 nm の範囲で吸光度を測定し, 横軸: **Wavelength / nm**, 縦軸: **Abs.** のグラフを作成せよ。その際, 日付, 測定した錯体名, 溶媒, セルの種類など必要な情報をその場で書き込んでおくこと。**Abs.** (吸光度) = ϵ (モル吸光係数 [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) $\times c$ (モル濃度 [M]) $\times l$ (セル光路長 [cm]) の関係を用いて, 吸収極大値の ϵ の値を計算せよ。レポート作成の際には, 横軸: **Wavelength / nm**, 縦軸: $\epsilon / \text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ のグラフを作成する (グラフの縦軸を **Abs.** から ϵ に書き換えるだけでよい)。

【3】Co 金属, Co(II) 錯体, Co(III) 錯体の性質

★《第1日目》 ~Co 金属の性質 ~

- 1) Co 金属を一粒, 用意する。
- 2) 20 mL サンプル管に濃塩酸を約 10 mL 入れ, Co 金属を一粒加えて変化を観察・記録せよ。反応の際に気体が発生するので, 完全にフタを閉めてはいけない。また, Co 金属を直接手で触れてはいけない。なお, 濃い色がつくまでには時間を要する。完全にフタを閉めずに (フタをサンプル管の上に載せるだけ), 第2日目まで放置せよ。なお, サンプル管の中身は少量とはいえ濃塩酸であるから, 20 mL サンプル管を 100 mL ビーカー等に入れ, 不注意でサンプル管が転倒しないよう注意せよ (実験机の中央付近などがよい)。



★《第2日目》 ～ Co(III) 錯体の配位子交換速度, Co(II) 錯体の配位子交換反応 ～

- 3) 2 の溶液に十分に色が付いたことを確認した後 (もし、十分に濃い青色でなかった場合は、教員に相談せよ)、別のサンプル管(20 mL)にその溶液を約 2 mL とり、徐々に純水を滴下して色の変化を観察・記録せよ。実験終了後、未反応の金属 **Co** は回収し、指定の回収瓶または容器に入れること。
- 4) **[CoCl(NH₃)₅]Cl₂** (約 120 mg) を水約 40 mL に溶かす。^{*b)} この溶液を 4 本の 20 mL サンプル管に、それぞれ約 10 mL ずつ入れ、塩酸と **NaOH** 水溶液を利用してそれぞれ、①強酸性、②弱酸性、③中性、④弱塩基性にして (pH 試験紙により確認、溶液の色の変化や、変化する速度を観察・記録せよ。強酸性では赤紫色の沈殿が生じ、弱酸性では色に変化は見られず、中性では長時間 (数時間～数日) 放置すれば徐々に淡朱色～赤色に、弱塩基性では数分で赤色に変化するはずである。
- 5) 青ゲル (青色シリカゲル) を数粒、葉包紙の上に取り出し、空气中に放置して色の変化を観察する。
- 6) 2 g の塩化コバルト(II)六水和物 **CoCl₂·6H₂O** を 100 mL ビーカーに入れ、水 40 mL を加えて溶かす。
- 7) 6 の溶液 4 mL に 8 mL の濃塩酸を静かに注いで色の変化を記録せよ。さらに、水 8 mL を静かに注いで色の変化、温度の変化を観察・記録せよ。7～15 の実験には、20 mL サンプル管を用いよ。
- 8) 6 の溶液 8 mL にアセトン 8 mL を、溶液が混ざらないように静かに注ぐ。色の変化を観察・記録せよ。
- 9) 6 の溶液 4 mL に水 4 mL を加える。この溶液に 8 mL の濃塩酸を加えると溶液の色は紫色になる。もし溶液の色が青色なら、紫色になるまで水をゆっくり加える。この紫色の溶液を二つの 20 mL サンプル管にわけ、一方はドラフト内のウォーターバスにより加熱 (温湯程度から始めて様子を見ながら必要なら温度を上げていく)、もう一方はアイスバス (塩氷浴) により冷却し^{*c)}、色の変化を観察・記録せよ。^{*d)} 温湯につけたサンプル管の下半分を氷浴につけるとどうなるか。
- 10) **CoCl₂·6H₂O** (0.1 g) にメタノール 5 mL を加えて溶かす。温度変化による色の変化を観察せよ。^{*d)} まず、ドラフト内のウォーターバスにより加熱 (50 °C 程度)、次にアイスバス (塩氷浴) により冷却し^{*c)}、色の変化を観察・記録せよ。^{*e)} 微妙な色合い、色の濃さの変化を、よく観察・比較・記録すること。
- 11) **CoCl₂·6H₂O** (0.1 g) にエタノール 5 mL を加えて溶かす。10 と同様、サーモクロミズムの有無を確かめよ。
- 12) 10 の溶液を使って、ろ紙に筆で絵を描き、乾燥させる。次に、この乾燥したろ紙を実験室の乾燥器でさらに乾燥させる。これを湿度の高い空气中に放置する。色の変化を記録せよ。^{*f)}

★《第3日目》

- 13) 6 の溶液 4 mL に **NaCl** を溶けなくなるまで加えて溶かし、**NaCl** が飽和した状態での色の変化を記録せよ (**NaCl** が少し底に溶け残っている状態にする)。
- 14) **NaCl** の代わりに **CaCl₂**, **LiCl**, **KCl**, **SrCl₂** を用いて 13 と同様に、これらの塩が飽和した状態での色の変化を記録せよ (この時、これらの塩が溶け残り、少し底に残っている状態にする)。塩の溶解時、発熱する場合もあるので注意する。
- 15) 14 で **SrCl₂** を飽和させた液は、温湯で温めて色の変化を見よ。
- 16) 白金線 (もしくは、ステンレス製 Tongue でつかんだ鉄線の先) をガスバーナーの炎で色が付かなくなるまで焼き (多少橙色が残っていても構わない)、炎から出して冷やした後、白金線の先に 13 の実験の液を付着させ、ガスバーナーの炎に入れて炎色反応を観察、炎の色を記録せよ。
- 17) 16 の炎の色を、今度はコバルトガラスを通して観察、記録せよ。色はどう変わったか。
- 18) 14 の実験の液 (4 種類) を用い、16～17 と同様の実験を行ってそれぞれ観察・記録せよ。
- 19) 銅の棒 (バイルシュタイン試験棒) の先をガスバーナーで炎に色がつかなくなるまで焼き、炎から出してすぐに ①ハロゲンを含まないラップ(約 1 cm×1 cm)を棒の先に付着させて溶かし、再度炎の中に入れて炎の色を観察せよ。引き続いて棒の先を再度、炎に色がつかなくなるまで焼き、今度は ②ハロゲンを含むラップ(約 1 cm×1 cm)で同様に実験せよ。

～

^{*b)} 改めて調製せずとも、3-4 頁の **[CoCl(NH₃)₅]Cl₂** の合成 ★《第2日目》6) の溶液をそのまま約 40 mL 用いればよい。

^{*c)} 寒剤 (氷と塩類の混合物) として、塩化ナトリウム (塩の混合比 22.4 質量% のとき -21.2 °C) が用意してある。適宜用いよ。寒剤用の塩化ナトリウムは、試薬とは別に用意してある。試薬瓶の塩化ナトリウムは、寒剤には用いないこと。

^{*d)} 高温 (50 °C 程度の温湯)、室温、低温 (アイスバス (塩氷浴)) の 3 種類を試せばよい。メタノールの沸点は 64.7 °C である。サンプル管のフタを閉めていると、気化した有機溶媒の圧力でフタが飛んでしまう。安全のため、フタは完全に閉めないように。また、気化した有機溶媒への引火にも十分注意すること (ガスバーナーの火を消してから実験すること)。

- *e) 温度変化により溶液の色が可逆的に変化する。この現象は一般に、サーモクロミズム (thermochromism) と呼ばれる。
- *f) 乾燥器で乾燥させると、さきに描いた絵が青く浮かび上がり、きれいなあぶり出しが見られるはずである。これを比較的湿度の高い空气中に放置すると、色が消えるはずである。市販の試験紙に「塩化コバルト紙」というものがある。これは水分の検出に用いられる試験紙で、湿度が高いと薄いピンク色に、湿度が低く乾燥していると濃い青色になる試験紙である。小学校などの理科の気象の実験でもよく用いられている。

【4】常磁性 (paramagnetism) と反磁性 (diamagnetism)

- ◎この実験では強力な磁石を用いるので、心臓ペースメーカー、金属性人工骨などの医療機器を使用している方は、この実験には参加しないように（該当の方は磁石に近づいてはいけない）。
→該当の方は実験オリエンテーション後、実験開始日までに教員にその旨連絡して相談すること。
- ◎銀行カード、クレジットカードなどの磁気カード、時計などの電子機器、精密機器、いずれも磁石に近づけると壊れる恐れがあるので、決して磁石には近づけないように。
- ◎実験開始前に準備室の教員のところまで、各班、希土類磁石 rare earth magnet (Nd 磁石) 実験セット一式を借りに行く。実験終了後は、直ちに準備室に返却すること（危険防止のため）。

【ネオジム磁石実験セットの中身】・・・Nd 磁石（代表的な化学組成）： $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$
 ・立方体 Nd 磁石 5 個 ・1 円硬貨 ・消しゴム ・ガウス加速器実験装置
 ・アルミニウムレール ・球形の Nd 磁石 3 個 ・針(サンプル管入) ・アルミホイール
 ・パイプ（アクリル、銅、アルミニウム） ・球形の鋼球 3 個
 ・旧・50 円硬貨（ニッケル 100%）・MagIQup ・磁気ビュワシート ・磁性流体

- ◎立方体の Nd 磁石どうしをくっつけると、あまりの強さに指を挟んで血豆を作ってしまったたり、Nd 磁石が割れたりするなど、怪我や事故の原因となる。他班の Nd 磁石と近寄せないように注意する
 →球形の Nd 磁石は磁石どうしを衝突させる実験に用いる。以下、2～6 の指示に従って実験すること。

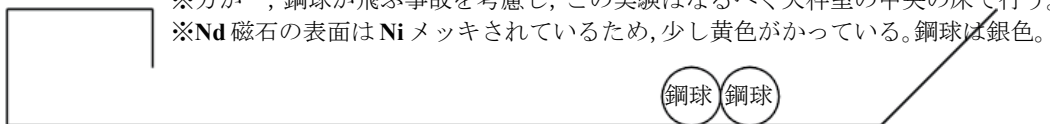
★《第 1 日目》 ネオジム(III)アクア錯体の吸収スペクトル

- 1) 0.1 g の塩化ネオジム(III) 六水和物 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 10 mm セルに入れ、水 3 mL を加えて溶かす。
 $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶は吸湿性である。使用後すぐに試薬瓶の蓋をすること。
 この溶液の吸収スペクトルを分光光度計を用いて、500 nm ～ 800 nm の範囲で測定し、横軸：Wavelength / nm, 縦軸：Abs. のグラフを作成せよ。Abs. (吸光度) = ϵ (モル吸光係数 [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]) $\times c$ (モル濃度 [M]) $\times l$ (セル光路長[cm]) の関係を用いて、主なピークの吸収極大値のモル吸光係数 ϵ を計算せよ（有効数字 1～2 桁の精度の概数 ϵ 値で構わない）。

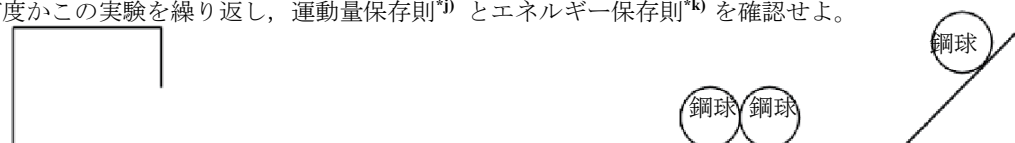
★《第 1 日目》 ～ ネオジム磁石の性質、電磁誘導、身近な常磁性物質と反磁性物質 ～

- 2) Nd 磁石がいかに強い磁石であるか確かめる。以下 2～13 の実験は、鋼球が実験の衝撃で飛び出して周囲のガラス器具を破壊する恐れがあるので、必ず「天秤室の床」で行うこと。決して大実験室の実験台の上で行ってはならない。

- 3) まず、床の上にレールを設置する。レールの上に鋼球を二つ置く。※斜面のないレールの場合もある
 ※万が一、鋼球が飛ぶ事故を考慮し、この実験はなるべく天秤室の中央の床で行う。
 ※Nd 磁石の表面は Ni メッキされているため、少し黄色がかっている。鋼球は銀色。



- 4) 斜面の上から鋼球を静かに落としてみよ。あるいは斜面を下りきった所から鋼球を転がしてみよ。
 何度かこの実験を繰り返し、運動量保存則^{*j)} とエネルギー保存則^{*k)} を確認せよ。



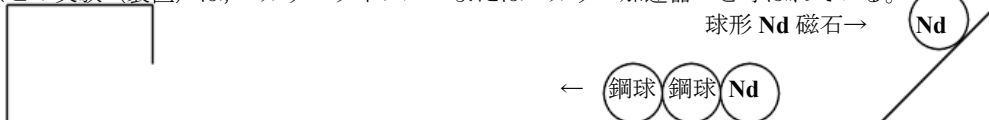
- 5) 今度は、レールの上に鋼球 1 個と Nd 磁石球 1 個を下図のように置く。

※Nd 磁石の表面は Ni メッキされているため、少し黄色がかった。鋼球は銀色。



- 6) 鋼球の左にさらに鋼球 1 個を接するように置き、斜面の上から Nd 磁石球を静かに落としてみよ。あるいは斜面の上からではなく、斜面を下りきった所からそっと Nd 磁石球を転がしてみよ。何度かこの実験を繰り返し、なぜこのような現象が起こるのか考察せよ。

※この実験（装置）は、“ガウスライフル”または“ガウス加速器”と呼ばれている。



- 7) アルミニウム製“コ”の字型レールを床に置き、片側を適当な台（例えば木の椅子など）で持ち上げよ（右図参照）。

- 8) “コ”の字型レールの上方に鋼球を置き、レールの下まで転がり落ちるのに要するおおよその時間を計測せよ。

- 9) “コ”の字型レールの上方に Nd 磁石球を置き、8 と同様に実験・計測せよ。

- 10) アクリルパイプを床に対して垂直に維持し、パイプの上端から Nd 磁石球を入れてみよ。

- 11) アルミニウムパイプを用いて、10 と同様に実験せよ。

- 12) 銅パイプを用いて、10 と同様に実験せよ。11 と 12 の実験は班員全員、一人ずつ自分自身で行うこと。11 と 12 の実験では、パイプの上から磁石球が落下していく様子を覗き込んで観察すると良い。

- 13) 机の上の 1 円玉の上に立方形 Nd 磁石をのせ、Nd 磁石を素早く急に上に持ち上げるとどうなるか。また、1 円玉を縦に立ててそのそばで Nd 磁石を素早く動かすとどうなるか。くれぐれも銀行カードなどの磁気カードを Nd 磁石に近づけないよう注意すること。

- 14) 消しゴムに立てた針の先端に、断面が逆 V 字型の細長いアルミホイルの中心部分をのせて（突き刺さず、のせるだけ）、僅かな力で（そよ風のような力でも）アルミホイルが滑らかに自由に回転できるようにさせてやる。この状態でアルミホイルの一端に Nd 磁石を近づけるとどうなるか。^{*)}

- 15) シャープ芯を水平な机の上に置き、その上にシャープ芯を十字にのせ、僅かな力で回転できるようにバランスをとり、上にのせた芯の一端に、横から立方形 Nd 磁石を近づけるとどう回転するか。

- 16) マジキャップ(MagIQuip)という Nd 磁石の玩具がある。この磁石プレートどうしはどのような向きでも結合し、決して反発することがない。どのような内部構造（仕組み）なのであろうか。磁気ビュウシート（シートに鉄鱗片を封入したマイクロカプセルを均一に加工したもの）によってプレートの磁界を確認し、この仕組みを推定せよ。この仕組みは「磁力構造接続体」という特許になっている。

- 17) プラスチック容器に入った磁性流体に、容器の底から立方形 Nd 磁石を近づけてみよ。Nd 磁石の距離を変えると、見られる現象の様子も変化する。スケッチして原理を議論せよ。

～．．．．．

*j) 運動量保存則 (law of conservation of momentum): ある種の条件のもとで、系の全運動量が不変に保たれるという法則。質点間にはたらく内力が作用反作用の法則に従う場合には、この系に外力が作用しないかぎり系の全運動量は保存される。

*k) エネルギー保存則 (law of conservation of energy): 全エネルギー（運動エネルギーと位置エネルギーの和）は一定である（保存される）。

*l) 部屋の中のわずかな気流で（実験者の手の動きによる気流の乱れもでも）動いてしまうので注意せよ。倉庫部屋や天秤室など、気流の静かな（気流が停止している）部屋が良い（エアコンや換気扇は一時的に停止する必要がある）。

V. 日報報告事項・・・吸収スペクトル等の図は日報提出時に教員に見せるだけで良く、提出する必要はない。

★《第1日目》

- ・【1】 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の合成結果（反応の様子、生成物の色など）
- ・【3】Co 金属を濃塩酸に加える実験の結果
- ・【4】Nd(III)アควア錯体の吸収スペクトル（縦軸は Abs.）， λ_{max} の ϵ 値（有効数字 1～2 桁）
- ・【4】Nd 磁石の実験結果

★《第2日目》

- ・【1】 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の収量(g)，収率(%)
- ・【1】 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ の吸収スペクトル（縦軸は Abs. で構わない），吸収極大の ϵ 値
- ・【2】 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ の合成結果（反応の様子、生成物の色など）
- ・【3】“Co 金属，Co(II)錯体，Co(III)錯体の性質”の実験結果

★《第3日目》

- ・【2】 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ の収量(g)，収率(%)
- ・【2】 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ の吸収スペクトル（縦軸は Abs. で構わない），吸収極大の ϵ 値
- ・【3】“Co 金属，Co(II)錯体，Co(III)錯体の性質”の実験の続きの結果
- ・【1】，【2】合成した錯体の提出（ $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ ， $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ ）

VI. 演習問題 ※自主的な学習のために掲載した演習問題であり、レポートに回答を書く必要はない。

- 1) $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ は $\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を出発原料として合成した。合成のどの段階で、コバルトの酸化数は+2 価から+3 価に変化したのだろうか。合成の過程で観察した色の変化、現象（発泡、発熱、沈殿の生成など）は、いったい何が起こったのであろうか。合成時に用いた試薬（濃アンモニア水、過酸化水素水など）や操作（加熱、攪拌、洗浄など）は、どのような役割をもっているのだろうか。
- 2) $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5](\text{NO}_3)_3$ は $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ を出発原料として合成した。合成のどの段階で、コバルトの配位子は塩化物イオンからアкваに変化したのだろうか。合成時に用いた試薬（アンモニア水、濃硝酸など）は、どのような役割をもっているのだろうか。
- 3) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ や $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ など錯体は、それぞれ特定の波長の光を吸収し、逆にそれ以外の波長の光は吸収しない。白色光を錯体に照射した場合、特定の波長の光が吸収される結果、吸収されなかった波長の光が我々の目に入るので、我々は錯体には色が着いていると感じる。錯体に吸収された光のエネルギーは、いったいどこへ消えたのであろうか。いや、消えるわけではない。光は錯体の中の何かが受け取り、そのエネルギーは何に使われ、そして、最後はどうなったのであろうか。
- 4) 槌田龍太郎の分光化学系列として知られている“分光化学系列 spectrochemical series”は、正八面体錯体における配位子場の強さ、すなわち d 軌道の分裂エネルギーの、配位子の種類の違いによる大小関係を並べたものであるが、配位子の種類を変えたとき、錯体の色、吸収極大波長は、具体的にはどう変化するのだろうか。d 軌道の分裂エネルギーと吸収極大波長の関係はどうなっているのか。長波長の光と短波長の光では、どちらのエネルギーが大きいのであろうか。具体的には例えば、 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の吸収極大波長は 534 nm であるが、d 軌道の分裂エネルギーは何 eV であろうか。
- 5) $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ の可視部吸収極大波長を比較したとき、それらは槌田の分光化学系列として知られている“分光化学系列 spectrochemical series”に従っているか。今回の一連の実験では、この2種類の錯体以外に分光化学系列で検討できる錯体が登場している（吸収スペクトルは測定していない）。その錯体とは Co 金属、Co(II)錯体、Co(III)錯体の性質★《第2日目》4 の④弱塩基性で生成した $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ であるが、予想される吸収極大波長はどれくらいだろうか。
- 6) 塩化コバルト水溶液はピンク色であるが、塩化ナトリウム水溶液、塩化カリウム水溶液、塩化リチウム水溶液、塩化ストロンチウム水溶液は無色である。それはなぜか。
- 7) 塩化ネオジム水溶液の吸収スペクトルは、なぜあのようにシャープな尖った形をしているのだろうか。コバルト錯体の吸収スペクトルとは明らかに特徴が違う。それはなぜだろうか。ネオジムとは周期表のどこにあるのか。ネオジムイオンと同じようにシャープな形の吸収スペクトルを示す金属イオンは他にあると思うか。ネオジムイオンのモル吸光係数が小さかったのはなぜだろうか。
- 8) “錯体化学”の分野では、歴史的に“Co(III)の化学”が研究されてきた。周期表に数ある遷移金属、数ある酸化数の中で、なぜ特に3 価のコバルトが選ばれて研究に用いられてきたのだろうか。Co(II)

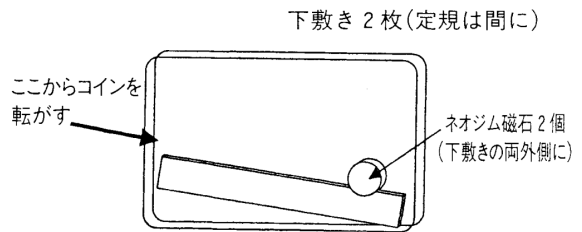
錯体、**Co(III)**錯体の配位子交換反応の速度は、自班の実験ではどのように違っていたか。

- 9) 濃青色の $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ は **Co** 金属を濃塩酸に溶かして合成した。**Co** 金属の酸化数はいくつか。
- 10) 濃青色の $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ 塩酸水溶液に水を加えていったとき、溶液の色は濃青色から薄いピンク色へと変化し、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が生成した。両者は同じ 2 価のコバルト錯体であるのに、クロリド錯体は濃青色、アクア錯体は薄いピンク色と、吸収する光の波長は全く異なり、色の濃さ（モル吸収係数）もかなり異なる（モル吸収係数は、50 倍以上違う）。3 価のコバルト錯体 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ の実験では、配位子をクロリド（塩化物イオン）からアクア（水）に交換した場合、分光化学系列に従って吸収極大波長は短波長側に 42 nm 程移動したが、モル吸収係数はそれほど大きな変化はなかった。なぜ 2 価のコバルト錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ と $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ の場合は、3 価のコバルト錯体 $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ と $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ と違って、配位子を塩化物イオンからアクアに交換した場合にモル吸収係数が約 50 倍以上も大きく異なったのか。
- 11) **Co** 金属, **Co(II)** 錯体, **Co(III)** 錯体の性質★《第3日目》13～14 の実験で、なぜ加える塩の種類によって溶液の色が異なるのであろうか。今回の実験では行っていないが、塩化アルミニウムを用いた場合は、何色になると予想できるだろうか。（IX. 参考データ(p. 3-18)を参照）
- 12) **Co** 金属, **Co(II)** 錯体, **Co(III)** 錯体の性質★《第3日目》15 の実験で、なぜ塩化ストロンチウムを飽和させた溶液については、温湯で温めると色が変わるのだろうか。
- 13) **Co** 金属, **Co(II)** 錯体, **Co(III)** 錯体の性質★《第2日目》4 の①強酸性で、赤紫色の沈殿が生じたのはなぜか。沈殿の正体は何か。
- 14) **Co** 金属, **Co(II)** 錯体, **Co(III)** 錯体の性質★《第2日目》8, 10～11 の実験で、なぜ溶媒の種類によって溶液の色が異なるのであろうか。さらに 9～11 では、なぜ温度の違いによって溶液の色が異なるのであろうか。
- 15) **Co** 金属, **Co(II)** 錯体, **Co(III)** 錯体の性質★《第3日目》16～18 の実験で、なぜ塩の種類によって炎色反応の色が異なるのか。ナトリウム塩、カリウム塩、リチウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩などの結晶または水溶液はいずれも白色（無色）であるのに、鮮やかな炎色反応を示す。一方、コバルト塩の結晶または水溶液は赤紫色など鮮やかな色であるのに、炎色反応は示さない。物質の色の原理と炎色反応の色の原理はどう異なるのだろうか。
- 16) 青色コバルトガラスは、家庭用の様々なガラス製品（コップ、皿、インテリア等）にも多用されている。炎色反応を観察する際、青色のコバルトガラスを通して炎の色を見る方法は一般的に良く用いられるが、どのような必要があって青色コバルトガラスを通して炎の色を見るのだろうか。
- 17) 乾燥剤としてよく用いられる塩化カルシウムは、寒剤（氷と塩類の混合物）としてもよく用いられる。塩の混合比 30.2 質量%のとき、 $-49.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで下げることができる。ところが **Co** 金属, **Co(II)** 錯体, **Co(III)** 錯体の性質★《第3日目》14 の実験では塩化カルシウムを加えて溶かしたとき、かなりの発熱が見られた。同じ塩化カルシウムに関する、これら二つの相反する現象は、どう理解したら良いのだろうか。
- 18) 同じ **Co(III)** 錯体でも、 $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$ は常磁性であるのに対し、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ は反磁性であるという。同じ三価のコバルト錯体ということは d 電子の数は同じであるはずなのに、なぜ両者は磁性が異なるのか。違いは配位子である。ということは、分光化学系列からこの事実が理解できないだろうか。
- 19) 世の中すべての物質は、磁場の中に置くと、その物質に多かれ少なかれ力が働くという。例えば、常磁性物質は磁石に引き寄せられ、反磁性物質は磁石から逃げようとする。物質が常磁性であるのか反磁性であるのか、またその強さはどれぐらいであるのかは、磁気天秤（最近では超伝導量子干渉素子(SQUID, Superconducting QUantum Interference Device)で磁化を測定すればわかるという。磁気天秤もしくは超伝導量子干渉素子(SQUID)とはどのような仕組みの装置なのであろうか、また磁化率と不対電子の数はどのような関係なのであろうか。
- 20) 酸素分子は常磁性、窒素分子は反磁性である。空気を構成するこれら二種類の等核二原子分子は、なぜ磁性が異なるのであろうか。ちなみに水素分子、水素分子、二酸化炭素分子、ベンゼン分子、ネオン原子（単原子分子）は反磁性、一酸化窒素分子は常磁性である。
- 21) 電磁調理器(IH ジャーなど) は、どのような原理で加熱されるのであろうか。電磁調理器に適した鍋の材質は何であるか。またその理由は何であるか。
- 22) 3-14 ページの磁化率グラフによると、**Fe** はとても強く磁石にくっつき、**Ni** も強くくっつく。**Cr** も弱いながらも常磁性である。ところが、**Fe**: 74%, **Cr**: 18%, **Ni**: 8%からなる“ステンレス”は、ほとんど

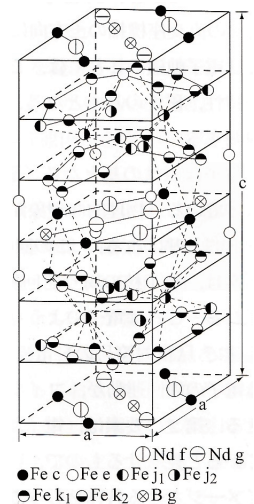
ど磁石にくっつかない。なぜか。

23) **Cu**: 71%, **Mn**: 20%, **Al**: 9%からなる“ホイスラー合金”は、とても強く磁石にくっつく合金である。しかし、磁化率グラフによれば主成分の **Cu** は反磁性である。**Mn** や **Al** も弱い常磁性である。なぜか。

24) 右図のように、透明な下敷き 2 枚の間に定規を斜めに挟んで入れ、外側から円板型 **Nd** 磁石を 2 個つける。この装置に硬貨を入れて転がすと、**Nd** 磁石のところでブレーキがかかる。ブレーキのかかり方は硬貨の材質や質量などで変わるため 硬貨を自動的に選別できる。硬貨の落とし方や 落ちる角度をうまく調整し、落ちる場所に 紙コップなどを置けば、硬貨選別器のモデルを作ることができる。なぜ **Nd** 磁石のところに硬貨が来るとブレーキがかかるのだろうか。**Al** や **Cu** 製丸パイプや“コ”の字型レールに **Nd** 磁石球を落としたり転がしたりした実験結果とどう関係するか。



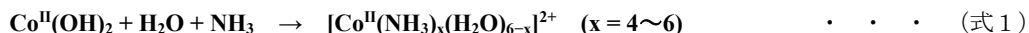
25) **Nd** 磁石は右図に示すように、一見すると複雑な結晶構造である。しかし、基本組成は、**Nd**, **Fe**, **B** の 3 元素が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 組成で規則的に混じり合ったものである。**Nd** の 4f 電子, **Fe** の 3d 電子, **B** の 2p 電子が関わる電子構造で、その物理的性質が発現する。つまり、なぜ強い永久磁石になるのかはそれらの電子の相互作用で説明できる。どのように説明できるか。



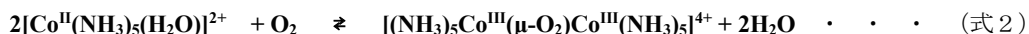
VII. 解説

今日では数百種類（あるいはそれ以上）におよぶ **Co(III)** 単核錯体が合成されている。その目的の多くは研究用で、錯体の立体構造や結合状態について詳しく研究するためである。なぜ **Co(III)** 錯体は多種類合成され、研究に用いられるのだろうか。その理由の一つは、**Co(III)** 錯体の配位子が入れ替わる反応が遅いことがあげられる。このような錯体は、**置換不活性錯体(inert complex)**と呼ばれる。逆に配位子置換が速く進む錯体は**置換活性錯体 (labile complex)**と呼ばれる。例えばアンモニア NH_3 6分子が配位した橙色の錯体 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 塩の中性水溶液は室温で何ヶ月も変化しない。アンモニア NH_3 1分子の代わりに塩化物イオンの入った赤紫色の $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 塩の水溶液は酸性では室温で何日も変化しないが、中性にすると数時間で赤色に変化していく。これは Cl^- の代わりに水が配位した錯体 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{NH}_3)_5]^{3+}$ になるためである。また、弱塩基性では数分で赤色の $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ となる。このように配位子の置換速度は錯体の種類や反応条件で変わるが、一般的に、**Co(III)** 単核錯体の配位子置換速度は著しく遅い。このことは塩化コバルト(II)のピンク色水溶液に濃塩酸を加えたとき、混ざるにつれて瞬間的に紫色→青紫色→青色と変化していく変化に比べて違いが大きい。この置換不活性が **Co(III)** 単核錯体の大きい特色である。他に置換不活性な錯体を与えるのは **Cr(III)** イオンのほか、白金族元素 (**Pt, Ir, Rh, Pd**) など小数のものにすぎない。水は強い配位子だから、金属元素イオンに配位しやすく、多くの金属錯体は水に溶かすと直ちにアクア錯体になってしまう。置換活性な錯体はいろいろな配位子をもつ錯体をつくりにくく、ことに混合配位子錯体は極めて得にくい。錯体に関する基礎研究には多種類の錯体を合成して、吸収スペクトルや磁化率その他の性質を調べることが必要だが、それには **Co(III)** 錯体が極めて便利である。また、**Co(III)** 錯体の色は配位子交換により顕著に変化することも重要である。すなわち、**Co(III)** 錯体は、人間の目に感ずる範囲（可視部）の波長をもつ光を吸収するので、配位子を変えると色が顕著に変わるが、同じ置換不活性錯体のうちでも白金族元素の錯体は、主に紫外光を吸収し、配位子が交換しても色の変化は僅かである。さらに、白金族元素は高価で研究に不便だったことも、錯体化学が歴史的に **Co(III)** 錯体を中心に研究が進められてきた理由である。今回の無機化学実験【錯体合成 I】では、限られた時間の中で代表的な **Co(III)** 錯体、**Co(II)** 錯体を自ら合成し、その基本的な性質を確かめる。配位子交換によって変化するコバルト錯体の、虹の七色のごとく変化に富んだ多種多様な色彩を楽しんでいただければ幸いである。

塩化コバルト(II)水溶液にアンモニア水を加えると、赤っぽいゼラチン状の沈殿 $\text{Co}^{II}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ を生ずるが、さらにアンモニア水を加えてゆくといったん生じた沈殿が溶けて橙色の溶液となる（ただし、このとき空気に触れないように注意して実験しないときれいな溶液は得られない）。これは **Co(II)** イオンの周りにアンモニアが並んだ錯イオンが生じたためである。アンモニアの濃度が十分に高いと6分子の NH_3 が **Co(II)** イオンの周りに並んだ $[\text{Co}^{II}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ができるが、それほど濃度が高くないときは NH_3 と H_2O と両方が **Co(II)** イオンの周りに並んだ錯イオン、 $[\text{Co}^{II}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ や $[\text{Co}^{II}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ などとなる。赤っぽいゼラチン状の沈殿をアンモニア水に溶かしたときに生じた橙色水溶液は、以下の式で表すと $x = 4 \sim 6$ の錯イオンを含む混合物の水溶液となっている。



こうしてつくった橙色溶液を空気と振り混ぜると、どんどん色が濃くなってきて濃褐色になってしまう。この酸素吸収反応はごく速やかに進行し、酸素か **Co(II)** 錯体かどちらかが反応し終わってしまうまで進んでしまう。橙色溶液は水溶液の組成や pH などの条件により 式1 における $x = 4 \sim 6$ の値をとるが、 $x = 5$ のときに酸素吸収が最も生じやすい。この時の反応式は以下の通りである。



この反応は平衡反応であり、右向きの反応と左向きの反応が同時に起こって、一定濃度の錯体を生じて釣り合っている。この平衡成立はきわめて速やかである。また、平衡は右側に著しく偏っており、ゆえに注射器中では、酸素吸収液に空気中の酸素はほとんど残りなく吸収されてしまう。

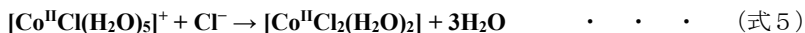
O_2^{2-} イオンで架橋された複核錯体に塩酸を加えて酸性にすると酸素が発生してくるのは、式2の左向き反応による。式2左辺の **Co(II)** 錯体は式1右辺のような平衡にあり、酸性溶液中では以下の式（式3）で表す平衡が右向きに進行して $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ を生じ、溶液の色はピンク色になる。



これは酸性溶液中では、アンモニア NH_3 は H^+ と結合してアンモニウムイオン NH_4^+ になってしまう（式4）からである。アンモニウムイオン NH_4^+ には **Co(II)** イオンへの配位能力はない。



“Co(II) 錯体の性質”の実験では、希薄な水溶液での化学種 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ が、塩化物イオン濃度の増加によって、最終的には $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ となる。 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ は正八面体(octahedron)型錯体 (O_h 対称) であり、藍色から黄緑色にかけての光 (430 nm~570 nm)を吸収し、その補色である赤色 (ピンク色) を示す。 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ は正四面体(tetrahedron) 型錯体 (T_d 対称) であり、赤から黄橙色の光 (580 ~740 nm)を吸収するので、その補色である青色に見える。最初、アクア錯体 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ のピンク色水溶液に、徐々に塩化物イオンを加えていったとき、まずは一目のアクア配位子が塩化物イオンに置き換わるが、その際に色はわずかにしか変化しない。次に、二目のアクア配位子が塩化物イオンに置き換わったときにコバルト(II)錯体は八面体配位から四面体配位へと変わり、青色になる。すなわち、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ は八面体構造をとりピンク色であるが、 $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$, $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ は四面体構造をとり青色である。“Co(II)錯体の性質”の実験で塩化物イオンの濃度を増加させていって色が変化する (ピンク色→青色) 際には、以下の式5のような反応が起こっていると考えられる。



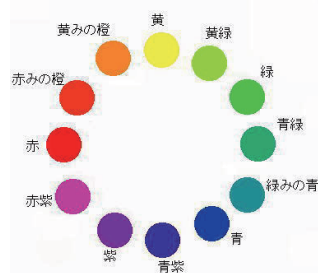
この反応は吸熱反応で温度を上昇させると有利に進行する。また、水の代わりに有機溶媒を用いても有利に進行する (有機溶媒を用いると水分子の1個かそれ以上の水分子が有機溶媒に置き換わる)。

水溶液中の四面体構造 (濃青色) $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ のモル吸光度は、八面体構造 (淡ピンク色) $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ のモル吸光度に比べて 50~100 倍大きい (右図)。モル吸光度が大きく違くと、色の変化は鋭くなる。すなわち、青色を完全に支配的にするには、10%以下のコバルト錯体が八面体型から四面体型へ変化すればよい。

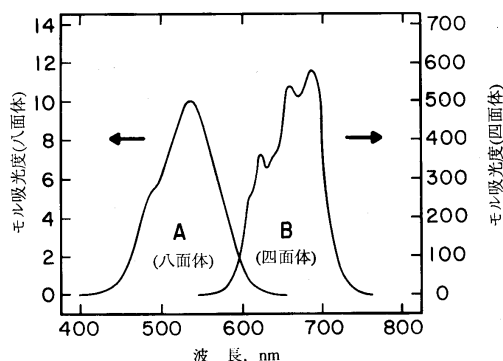
塩化コバルト(II)を水、メタノール、エタノール、アセトンに溶かす実験では、溶液の色には様々な変化が見られる。溶媒の極性や配位能を表わす経験的パラメータは溶媒パラメーターsolvent parameterと呼ばれ、様々な種類の溶媒パラメーターの中でも、ミクロな溶媒-溶質相互作用のパラメーターとして、溶媒の電子供与能力を表わすドナー数(donor number, DN), 溶媒の電子受容能力を表わすアクセプター数(acceptor number, AN)がよく使われる。ドナー数は溶媒と SbCl_5 との反応熱に基づき、アクセプター数は溶媒中のトリエチルホスフィンオキシドの ^{31}P -NMR の化学シフトを用いて決められており、通常、両者は1組のパラメーターとして利用される。ドナー数、アクセプター数は数字が大きいほどドナー性 (ルイス塩基性)、アクセプター性 (ルイス酸性) が大きい。

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を水、メタノール、エタノール、アセトンにそれぞれ溶かすと、ピンク色、青紫色、濃紺色とさまざまな色の溶液になる。この中でメタノール溶液は氷 (0℃) で冷やすとピンク色に変わり、お湯 (60℃) につけるとエタノール溶液と同じ濃紺色に変わる。エタノール溶液の色は氷 (0℃) では変化しないが、アセトン+ドライアイス (-80℃) ではピンク色に変わる。さらに面白いことには、アセトン溶液はいくら低温にしてもピンク色にはならず、わずかに青色が薄くなる程度で顕著なサーモクロミズムは観測できない。

次式で示す塩化コバルトが溶媒に溶ける反応は発熱反応で、低温では反応は右に、高温では左に傾く。

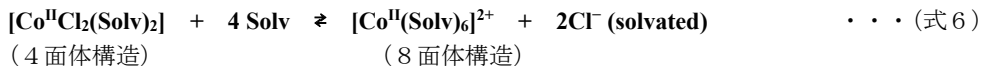


波 長 (nm)	色 相
380 ~ 430	青 紫
430 ~ 460	青
460 ~ 500	青 緑
500 ~ 570	緑
570 ~ 590	黄 緑
590 ~ 610	橙
610 ~ 780	赤

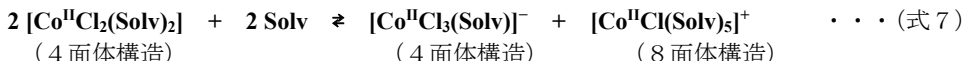


Co(H₂O)₆²⁺(曲線 A)とCoCl₄²⁻(曲線 B)の吸収スペクトル

溶媒	ドナー数	アクセプター数
アセトン	17.0	12.5
エタノール	-----	37.9
メタノール	19.1	41.5
水	16.4	54.8



ここで **Solv** は溶媒分子を、**solvated** は溶媒和を表す。この反応が右向きに進行するためには、左辺の塩化コバルトから遊離してくる塩化物イオンを、溶媒がどれだけ安定に溶媒和できるかという点が重要である。水のようなプロトン性溶媒では文句なく反応は右側に進むが、アセトンのような非プロトン性溶媒では、アクセプター数が極めて小さいため、塩化物イオンを溶媒和できない。そのため塩化物イオンはコバルトイオンに配位して安定化する。結局、アセトン溶液ではいくら低温にしたところで遊離の塩化物イオンはできず、2種類の **Cl⁻** が配位した **Co(II)** 錯体となる(不均一化する)しかない(式7)。



このとき四面体構造の $[\text{CoCl}_2(\text{Solv})_2]$ や $[\text{CoCl}_3(\text{Solv})]^-$ のモル吸光度は、八面体構造の $[\text{CoCl}(\text{Solv})_5]^{+}$ のモル吸光度に比べて約 100 倍大きく、多少ピンク色の $[\text{CoCl}(\text{Solv})_5]^{+}$ が生成しても、四面体構造の色（濃紺色）に隠されてしまう。ピンク色の塩化コバルト水溶液に、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化カルシウム、塩化ストロンチウムをそれぞれ溶けるだけ溶かした際、なぜ塩化リチウムと塩化カルシウムを加えた場合は濃青色になったのか、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化ストロンチウムを加えた場合は色調こそ変化すが、基本的にピンク色のままなのか、なぜ塩化ストロンチウムを加えた場合は加熱したら濃青色になったのか、3-16 ページの“無機化合物の溶解度”からそれぞれ無機塩の“飽和溶液 100 g に含まれる無水物の質量/g”を読み取り、その飽和溶液の密度を“無機化合物水溶液の密度（多項式近似）”で計算して求め飽和溶液における塩化物イオンの濃度（mol/L）を計算したうえで、式 5（3-12 ページ参照）とル・シャトリエの法則を考えるだけで容易に理解できよう。

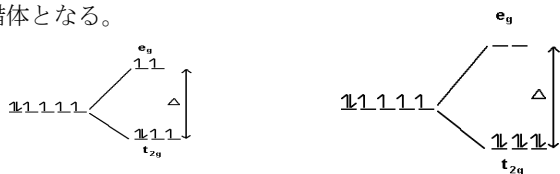
炎色反応 (flame reaction) で見える色の正体は、炎中の金属単原子気体の電子が励起された状態から基底状態に戻るときに放出する光である。金属元素の種類により、その金属固有の光を出す。例えば、ナトリウムは炎色反応としてオレンジイエロー(波長約 589 nm)の単色光 (D 線)を出す。この光色は視覚度が高く人の目に色収差を生じさせないので、明暗の差がはっきりし、物の形や凸凹などを正確に見極めることが出来る。また、可視光の中では波長が長いので霧や排気ガスなどで散乱されにくく、より遠くまで光が届く。そのような理由で高速道路のトンネルなどの照明に、低圧ナトリウムランプがよく使われている。このランプは真空管の中にナトリウムの蒸気が封入されたもので、放電させるとオレンジイエローの光を発する。ナトリウム原子の電子配置 (基底状態) は、 $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^1$ である。ところが炎の中では最外殻電子である 3s 軌道の 1 個の電子が、さらに外側の軌道である 3p 軌道に励起された原子が生じる。すなわち、その時の励起状態の電子配置は $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^0(3p)^1$ である。ナトリウムの炎色反応は、この励起された 3p 軌道の電子が基底状態の 3s 軌道に戻るときに放出されるエネルギーが発光として認められる現象である。すなわち、ナトリウムの炎色反応が示すオレンジイエローの光は、ナトリウムの 3s 軌道と 3p 軌道のエネルギー差に相当する。なお、ナトリウムの炎色反応はいわゆるナトリウムの D 線に相当し、よく見ると 2 本のスペクトルに分かれている(589.0nm, 589.6 nm)。これは p 軌道にある電子の軌道角運動量とスピン角運動量の相互作用により、3p 軌道のエネルギー準位がごくわずかに分裂しているためである。二つの励起状態 $^2P_{1/2}$ および $^2P_{3/2}$ と基底状態 2S のエネルギー差は、それぞれ 2.103 eV と 2.105 eV である。これを波長に換算してみると 589.0 nm と 589.6 nm となる。すなわち、ナトリウム原子を放電や炎のエネルギーで刺激してやると、その中の一定のエネルギー 2.103 eV と 2.105 eV のみを吸収して、 $^2P_{1/2}$ と $^2P_{3/2}$ という励起状態となるが、直ちにそのエネルギーを 589.0 nm と 589.6 nm の光として放出するということである。これがナトリウムランプあるいはナトリウムの炎色反応が黄色～オレンジイエローに光る原因である。ナトリウムランプの光も、ナトリウムの炎色反応も、本質的には同じものである。これら原子スペクトルは、白色光のような連続スペクトルと異なり、プリズムでも分光できない線状のスペクトル (線スペクトル) となっている。家庭用のガスコンロで味噌汁がふきこぼれでもすれば、たちまち炎が黄色くなるのはナトリウムの原子スペクトル、薪を燃やせば炎が赤紫に着色するのは植物中に含まれるカリウム塩に起因するカリウムの原子スペクトル、夏の夜空を彩る花火の色も様々な金属原子の原子スペクトルである。

バイルシュタイン試験 (Beilstein test)は、ロシアの有機化学者 Friedrich Konrad Beilstein (1838.2.17～1906.10.18) によって案出されたハロゲン検出法である。Beilstein は有機化合物の百科全書“バイルシュ

ティン・ハンドブック”(Beilsteins Handbuch der organischen Chemie)の著者としても有名である。強熱して表面に酸化銅(II)の被膜をつくった銅線に微量の試料をつけ、ブンゼンバーナーの酸化炎で加熱するとハロゲンの存在により青～青緑色の炎色が認められる。試料中に成分元素としてハロゲンがあった場合、酸化銅(II)とハロゲンが化合しハロゲン化銅イオンが生成する(塩素であれば塩化銅イオン CuCl^+ が生成する)。金属銅や酸化銅(II)はバーナーの炎の中の温度では昇華せず、炎色反応は示さない。しかし、ハロゲン化銅は、バーナーの炎の温度で昇華し、銅イオンの青色～青緑色の炎色反応を示すのである。操作法が簡単で、ハロゲンに対してきわめて感度が高いので、バイルシュタイン試験はハロゲン検出法として広く用いられている。なおチオ尿素、キノリノール、ピリジン誘導体なども炎色反応を起こすが、フッ素を含む化合物は炎色反応を起こさない。エミツヒ法 (Emich's method) の中にも有機物中ハロゲン簡易検出法がある。この方法では白金線で小さい輪をつくり、そこに粉末酸化銅と混ぜた有機物試料をのせて加熱する。試料中にハロゲンが含まれていれば緑色の炎が見える。

今回の“錯体合成 I”では、溶液中のコバルト(II)錯体は正 8 面体構造 (6 配位) の場合はピンク色、正 4 面体構造 (4 配位) の場合は濃青色となり、また正 8 面体構造 (6 配位) のコバルト(III)錯体、 $[\text{CoX}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ の場合は X の配位子の種類を変えていくと、配位子場の強さの大小により d 軌道の分裂の大きさが異なることから、黄色～橙色～紅色～紫色～青～緑と色が変化するなど、錯体の“形”や“配位子”の違いにより千差万別に色が変わることを学んだ。この錯体の色は、錯体の基底状態の最外殻電子 (d-d 遷移の場合は d 軌道の電子) が、さらに外側の空軌道 (d-d 遷移の場合は d 軌道) へ遷移することに原因がある。すなわち、錯体 (錯体の結晶、もしくは溶媒に溶解した錯体) に白色光を照射した場合、遷移元の軌道と遷移先の軌道のエネルギー差に相当するエネルギーをもつ波長の光のみが吸収される結果、その補色が色として感じられるのである。すなわち、錯体の色は、特定の波長の光の吸収による。一方、炎色反応は吸収ではなく、特定の波長の光の放出、すなわち、これは発光である。

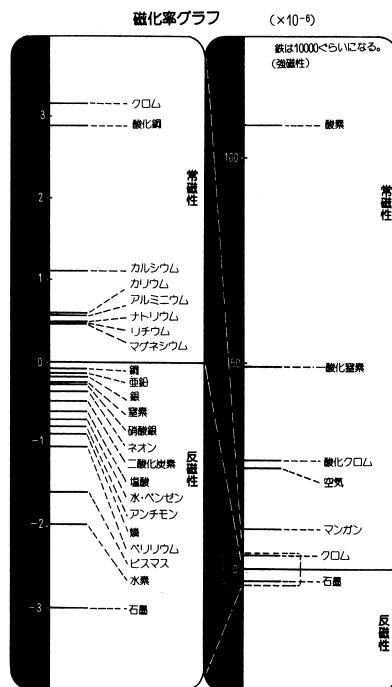
d 軌道が部分的に電子で満たされた d ブロック元素 (遷移金属元素) は、酸化されてイオンとなった場合は通常、水、アンモニア、塩化物イオンなど、何らかの配位子が配位して錯体となる。錯体の特徴は前述のようにその電子構造に起因して色がついていることであるが、もう一つの大きな特徴はその電子構造に起因して、様々な磁性が観測できることである。例えば、同じ Co(III) 錯体でも、 $\text{Na}_3[\text{CoF}_6]$ は常磁性であるのに対し、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ は反磁性である。これはアンモニアに比べて、フッ化物イオンの配位子場が小さいことに原因がある (3-17 ページの分光化学系列を参照せよ)。 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ はフッ化物イオンの配位子場が小さいので d 軌道の分裂は小さく、高スピン錯体となる。ところが $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ の場合は、 NH_3 の配位子場が大きいので d 軌道の分裂は大きく、低スピン錯体となる。



高スピン錯体

低スピン錯体

世の中すべての物質は磁場の中に置くと、その物質に多かれ少なかれ力が働く。すなわち、すべての物質は、常磁性 (磁石に引き寄せられる) か、反磁性 (磁石から逃げようとする) のどちらかである。今回の実験では、強力なネオジム磁石を用いて、身近な反磁性物質を探る。グラフアイトはとても強い反磁性物質であることが実感できるであろう (右表を参照せよ)。なお、Nd 磁石は Nd, Fe, B からなる成形焼結品 (例えば $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) で、日本で開発された強力な永久磁石である。マイク、スピーカー、パソコンのハードディスクなど、私たちの身のまわりの様々な場面で、この小形で強力な永久磁石は大活躍している。“錯体合成 I”では 1 日目にネオジムイオンの吸収スペクトルを測定したが、たいへんシャープな波形の吸収スペクトルであった。これは希土類元素イオンの水溶液に共通して見られる特徴である。d ブロック元素とは違った f ブロック元素の化学も、たいへん奥が深い。是非、専門書等で勉強していただきたい。



VIII. 参考文献

- 1) S. F. A. Kettle 著, “錯体の化学”, 培風館 1972.
- 2) 柴田村治著, “錯体化学入門”, 共立出版 1979.
- 3) 中原昭次, 山内修著, “入門生物無機化学”, 化学同人 1979.
- 4) 日本化学会編, 化学の原典 第 II 期, “1 錯体化学”, 学会出版センター 1983.
- 5) 松島美一, 高島良正著, “生命の無機化学”, 廣川書店 1984.
- 6) F. A. Cotton, G. Wilkinson 著, “原書第 4 版 無機化学 (上)・(下)”, 培風館 1988.
- 7) 齊藤一夫著, 日本化学会編, “新しい錯体の化学”, 大日本図書 1986.
- 8) 木田茂夫著, “無機化学”, 裳華房 1989.
- 9) 西田雄三著, “無機生体化学”, 裳華房 1994.
- 10) 水町邦彦, 福田豊著, “プログラム学習 錯体化学”, 講談社サイエンティフィク 1991.
- 11) 西本吉助他著, “色はどうして出るの—ミクロの世界の秘密—”, 裳華房 1991.
- 12) 桜井弘, 田中久著, “生物無機化学 第 2 版”, 廣川書店 1995.
- 13) 日本化学会編, “季刊 化学総説 24 生物無機化学の新展開”, 学会出版センター 1995.
- 14) 日本化学会編, “楽しい化学の実験室 II”, 東京化学同人 1995.
- 15) 福田豊, 海崎純男, 北川進, 伊藤翼編, “詳説 無機化学”, 講談社サイエンティフィク 1996.
- 16) 桜井弘編, “元素 1 1 1 の新知識 第 2 版 増補版”, 講談社ブルーバックス 2013.
- 17) 川邊岩夫著, “希土類の化学—量子論・熱力学・地球科学—”, 名古屋大学出版会 2015.
- 18) Theodore Gray 著, 若林文高監修, “世界で一番美しい元素図鑑”, 創元社 2010.
- 19) Dan Green 著, 坂根弦太監修, “元素のひみつ”, 小学館 2013.
- 20) 足立吟也著, “入門 レアアースの化学”, 化学同人 2015.
- 21) 蛋白質研究奨励会編, “タンパク質ものがたり 私たちの生命を支えるもの”, 化学同人 1998.
- 22) 飛田満彦著, “色彩科学 色素の色と化学構造”, 丸善 1998.
- 23) J. A. Cowan 著, “コーワン無機生化学”, 化学同人 1998.
- 24) 山崎一雄ほか著, “化学選書 錯体化学 改訂版”, 裳華房 1999.
- 25) 中原勝儼著, “化学の話シリーズ 9 色の科学 改訂版”, 培風館 1999.
- 26) 荻野博, 飛田博実, 岡崎雅明著, “基本無機化学 第 2 版”, 東京化学同人 2006.
- 27) 岩本振武他著, “大学院 錯体化学”, 講談社サイエンティフィク 2000.
- 28) D.F. Shriver 他著, “シュライバー・アトキンス無機化学 第 4 版(上)・(下)”, 東京化学同人 2008.
- 29) Simon Quellen Field, “Gonzo gizmos: projects & devices to channel your inner geek”, Chicago Review Press 2002.
- 30) G. L. Miessler, D. A. Tarr 著, “ミessler・Tarr 無機化学 II 錯体化学とその応用”, 丸善 2003.
- 31) 海崎純男著, “金属錯体の色と構造—電子スペクトルと機能物性の基礎”, 三共出版 2015.
- 32) 神山新一著, “磁性流体入門”, 産業図書 1989.
- 33) 山口博司著, “磁性流体”, 森北出版 2011.
- 34) 武富荒, 近角聡信著, “磁性流体—基礎と応用—”, 日刊工業新聞社 1988.
- 35) 佐川真人, 浜野正昭, 平林真編, “永久磁石—材料科学と応用—”, アグネ技術センター 2007.
- 36) 佐川真人監修, “ネオジム磁石のすべて—レアアースで地球を守ろう—”, アグネ技術センター 2011.
- 37) 佐川真人, 浜野正昭著, “図解 希土類磁石”, 日刊工業新聞社 2012.
- 38) 長谷川靖哉, 伊藤肇著, “錯体化学 基礎から応用まで”, 講談社 2014.
- 39) 寺西利治, 山田真実, 鳥本司著, “ナノコロイド: 合成・物性・機能”, 近代科学社 2014.
- 40) 桑嶋幹, 久保敬次著, “「機能性プラスチック」のキホン”, ソフトバンククリエイティブ 2011.
- 41) 尾上順著, “量子論の基礎から学べる量子化学”, 近代化学社 2012.

IX. 参考データ

1. Nd^{3+} の吸収極大波長とそのモル吸光係数^{*1,2)}

λ / nm	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	λ / nm	$\varepsilon / \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$
272.8	0.210	365.0	0.025	523.5	1.68
287.0	0.185	379.6	0.067	575.5	6.93
350.4	2.60	394.2	0.025	683.0	0.336
354.0	5.20	450.8	0.025	739.5	7.20
361.1	0.042	521.6	4.41	794.0	11.78

つちだ

2. 樋田龍太郎の分光化学系列(spectrochemical series)^{*3,4)}

Co(III) , Cr(III) 錯体において、第一、第二吸収帯は、配位子の次の順序に従って、低エネルギー側（長波長側）に移動する。言い換えると、この順序に従って、正八面体型錯体における配位子場の強さ、または d 軌道の分裂エネルギー（ Δ_o ）の大きさが小さくなる。

※ Δ_o の大きさの相対的順序は、中心金属を変えてもあまり変化しない（ Δ_o の値そのものは金属が変わると変わる）。

$\text{CN}^- > \text{C}_5\text{H}_5^- > \text{NO}_2^-$, $\text{SO}_3^{2-} > \text{bpy}$, $\text{phen} > \text{trien}$, dien , $\text{en} > \text{NH}_3$, $\text{py} > \text{gly}^- > \text{edta}^{4-} > \text{acac}^- > \text{ONO}^-$, H_2O , $\text{NCS}^- > \text{ox}^{2-} > \text{NO}_3^-$, $\text{SO}_4^{2-} > \text{RCO}_2^-$, OH^- , $\text{CO}_3^{2-} > \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{SCN}^- > \text{F}^- > (\text{RO})_2\text{PS}_2^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{Br}^- > \text{I}^-$

3. $[\text{Co}^{\text{III}}\text{X}(\text{NH}_3)_5]^{n+}$ 錯陽イオンの色と第一吸収帯

配位子 X	X の名称	配位 原子	錯体 の色	$\lambda (\varepsilon)^{*5)}$	配位子 X	X の名称	配位 原子	錯体 の色	$\lambda (\varepsilon)^{*5)}$
CN^-	cyanido	C	橙黄	441(57)	CH_3CO_2^-	acetato	O	赤	502(75)
SO_3^{2-}	sulfito	S	褐	456(150)	OH^-	hydroxido	O	赤	503(63)
NO_2^-	nitro	N	褐黄	458(100)	Hox^-	hydrogenoxalato	O	赤	505(73)
$\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_5^-$	benzenesulfinato	S	褐	465(204)	$\text{OCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	dimethylformamide	O	赤	506(78)
NCCH_3	acetonitrile	N	黄	467(63)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	thiosulfato	S	暗赤	510(66)
NH_3	ammine	N	橙	476(57)	SCN^-	thiocyanato	S	紫	512(74)
NCNH_2	cyanamide	N	橙	480(77)	F^-	fluorido	F	紫紅	514(47)
ONO^-	nitrito	O	紅	491(72)	$\text{OC}(\text{NH}_2)_2$	urea	O	紅	517(79)
H_2O	aqua	O	橙赤	492(48)	CH_3SO_3^-	methanesulfonato	O	紅	518(53)
NCSe^-	isoselenocyanato	N	赤橙	493(163)	$\text{OS}(\text{CH}_3)_2$	dimethylsulfoxide	O	赤紫	518(60)
NCS^-	isothiocyanato	N	橙紅	498(179)	N_3^-	azido	N	褐赤	519(260)
CH_3OH	methanol	O	紅	499(48)	SeO_3^{2-}	selenito	O	深赤	520(60)
NO_3^-	nitrate	O	紅	500(59)	Cl^-	chlorido	Cl	紫赤	534(50)
NCO^-	isocyanato	N	赤	500(114)	Br^-	bromido	Br	青紫	552(58)
Hgly	glycine	O	橙赤	500(69)	I^-	iodido	I	黄緑	584(80)

4. 水に対する無機化合物の溶解度^{*6,7)}

化合物	0 °C	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	80 °C	100 °C
塩化カリウム	21.92	23.8	25.5	26.4	27.1	28.6	30.0	31.4	33.9	36.0
塩化ナトリウム	26.3	26.31	26.38	26.43	26.50	26.65	26.83	27.05	27.54	28.2
塩化ストロンチウム	30.3	32.3	34.6	35.7	36.9	39.4	42.3	46.6	48.2	50.3
塩化アルミニウム	30.5	31.7	31.8	31.9	32.0	32.1	32.2	32.3	32.7	33.3
塩化カルシウム	37.3	39.3	42.7	45.3	50.0	53.4	56.6	57.8	59.5	61.4
塩化リチウム	40.9	42.7	45.35	45.85	46.3	47.3	48.3	49.6	52.8	56.1

5. 無機化合物水溶液の密度 (多項式近似) ^{*7, 8)}

化合物	温度	$\alpha/10^{-8}$	$\beta/10^{-6}$	$\gamma/10^{-5}$	$\delta/10^{-2}$	ε
塩化カリウム	25 °C		0.300027	1.31029	0.629819	0.997123
塩化ナトリウム	25 °C		0.339931	1.39329	0.699864	0.997062
塩化ストロンチウム	25 °C	4.37721	-2.46018	11.6710	0.833898	0.997909
塩化アルミニウム	18 °C		0.789032	2.42028	0.881359	0.998673
塩化カルシウム	25 °C		0.0660589	4.55456	0.795074	0.997606
塩化リチウム	25 °C	-0.423002	0.879299	-1.55400	0.580771	0.997130

～ . ～ .

*1) C. V. Banks, D. W. Klingman, *Anal. Chim. Acta*, **15**, 356(1956).

*2) E. I. Onstott. C. J. Brown, *Anal. Chem.*, **30**, 172(1958).

*3) R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **13**, 388(1938).

*4) Y. Shimura, R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 311(1956).

*5) 波長 λ / nm (モル吸光係数 ε / $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)

*6) 飽和溶液 100g 中に含まれる無水物の質量/g (質量%).

*7) 日本化学会編, “改訂 4 版 化学便覧 基礎編”, 丸善 1996.

*8) 密度 $\rho/\text{g cm}^{-3} = \alpha c^4 + \beta c^3 + \gamma c^2 + \delta c + \varepsilon$, 組成 c / 質量%.

【錯体合成 I】で扱う試薬，化合物の化学物質名（日本語，英語），化学式，分子量（式量）

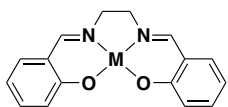
化合物名	化学式, [CAS RN]	f.w.
ペンタアンミンクロリドコバルト(Ⅲ)塩化物 pentaamminechloridocobalt (Ⅲ) chloride	[CoCl(NH ₃) ₅]Cl ₂ [CoCl(NH ₃) ₅] ²⁺ : [14970-14-0]	250.44
ペンタアンミンアクアコバルト(Ⅲ)硝酸塩 pentaammineaquacobalt (Ⅲ) nitrate	[Co(H ₂ O)(NH ₃) ₅](NO ₃) ₃ [Co(H ₂ O)(NH ₃) ₅] ³⁺ : [14403-82-8]	348.12
塩化コバルト六水和物 cobalt (Ⅱ) chloride hexahydrate	CoCl ₂ ·6H ₂ O [7791-13-1]	237.93
ヘキサアンミンコバルト(Ⅱ)塩化物 hexaamminecobalt (Ⅱ) chloride	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₂ [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ : [15365-75-0]	232.02
塩化アンモニウム ammonium chloride	NH ₄ Cl [12125-02-9]	53.491
塩化ネオジム六水和物 neodymium chloride hexahydrate	NdCl ₃ ·6H ₂ O [13477-89-9]	358.69
塩化カルシウム二水和物 calcium chloride dihydrate	CaCl ₂ ·2H ₂ O [10035-04-8]	147.01
塩化カリウム potassium chloride	KCl [7447-40-7]	74.551
塩化リチウム（無水） lithium chloride, anhydrous	LiCl [7447-41-8]	42.394
塩化ナトリウム sodium chloride	NaCl [7647-14-5]	58.443
塩化ストロンチウム六水和物 strontium chloride hexahydrate	SrCl ₂ ·6H ₂ O [10025-70-4]	266.62
コバルト（粒状） cobalt, granular	Co [7440-48-4]	58.933
水酸化ナトリウム sodium hydroxide	NaOH [1310-73-2]	39.997
アンモニア水（28%） ammonia solution (28%)	NH ₃ [1336-21-6]	17.031
過酸化水素水（30%） hydrogen peroxide (30%)	H ₂ O ₂ [7722-84-1]	34.015
塩酸（35%） hydrochloric acid (35%)	HCl [7647-01-0]	36.461
硝酸（比重 1.38, 60%） nitric acid (S. G. = 1.38, 60%)	HNO ₃ [7697-37-2]	63.013
メタノール methanol	CH ₃ OH [67-56-1]	32.042
エタノール（99.5V%） ethanol (99.5V%)	C ₂ H ₅ OH [64-17-5]	46.068
アセトン acetone	CH ₃ COCH ₃ [67-64-1]	58.079
水 water	H ₂ O [7732-18-5]	18.015
青色シリカゲル silica gel = シリカゲル（青色，球状，大粒，塩化コバルト付）	SiO ₂ ·nH ₂ O, CoCl ₂ silica gel: [7631-86-9]	

【錯体合成Ⅱ】

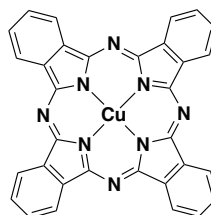
金属サレン錯体と金属フタロシアニン錯体の合成と機能性・酸素運搬モデル錯体

I. 目的

金属錯体は、錯体合成Ⅰで合成した $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ のように無機物が配位子したものばかりでなく、配位子として有機物が配位することも可能である。金属イオンと有機配位子の組み合わせは無限大であり、これらを適切に組み合わせることによって、様々な機能・物性を発現できる。この錯体合成Ⅱでは、機能性金属錯体の例として、金属イオンがコバルト(Ⅱ)と亜鉛(Ⅱ)の金属(Ⅱ)-サレン錯体と銅(Ⅱ)-フタロシアニン錯体を取り上げ、有機配位子と金属錯体の合成法とこれらの錯体の機能性について学ぶ。



金属(Ⅱ)-サレン錯体



銅(Ⅱ)-フタロシアニン錯体

① 錯体合成Ⅱでは、まず、有機配位子であるサレン配位子 (H_2salen) を合成する。サレンとは、エチレンジアミンと2当量のサリチルアルデヒドが脱水縮合した Schiff 塩基 (イミン) 配位子 N,N' -ビス(サリチリデン)エチレンジアミン (H_2salen) であり、サリチルの「sal」とエチレンジアミンの略称「en」を合わせたものである。このサレン配位子を用いて、ヘモグロビンのモデルとなる酸素運搬錯体として知られているコバルト(Ⅱ)-サレン錯体 $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ を窒素ガス雰囲気下で合成する。この錯体を用いて O_2 分子の吸着・脱着反応を行う。さらに、発光性金属錯体として知られている亜鉛(Ⅱ)-サレン錯体 $[\text{Zn}(\text{salen})]$ を合成し、発光特性を調べ、発光 (ルミネセンス) についても理解を深める。

② 機能性色素フタロシアニン(phthalocyanine, pc と略記)を実際に合成することにより、化学工業的にも生物化学的にも重要なフタロシアニンとポルフィリンの化学について理解を深める。

・尿素、無水フタル酸、塩化銅(Ⅰ) およびホウ酸をよく混合し、融解することによりフタロシアニン銅(Ⅱ) 錯体 (Cu-pc) を合成する。

・ Cu-pc の結晶は紫青色、乾いた粉末は 光沢のある青色であり、キノリンなどの高沸点有機溶媒に可溶で、熱にも安定で、昇華精製でき、強アルカリにも強酸にも安定である。光に対してもきわめて安定である。水や通常の有機溶媒に不溶、ビリジン、キノリンなど軸方向に配位しやすい分子をもつ液体に溶け、高温で1-クロロナフタレン、濃硫酸に溶ける。リン酸、クロロ硫酸などにも溶ける。

・pc 化合物は、大環状 π 電子系の中心に金属イオンが配位した構造であり、中心金属を変えることにより、その特性を変化させることができる。

・今回の Cu-pc の合成は、Wyer 法を用いている。Wyer 法は、無水フタル酸を大過剰の尿素の存在下、金属塩と高温 (200°C 前後) で反応させる方法である。実際に代表的青色顔料である Cu-pc は、この方法により工業的に大量生産されている。尿素は窒素源となるだけではなく、溶媒、脱水剤として重要な役割を果たしており、例えば、尿素の代わりに窒素源としてアンモニアを実験に用いた場合には、フタロシアニン錯体は生成しにくい。Wyer 法における pc 骨格の形成は、本質的には脱水縮合反応である。なお、Wyer 法では、ルイス酸を反応の触媒として用いている。

II. 器具および試薬

◎注意事項は【錯体合成 I】に準ずる。

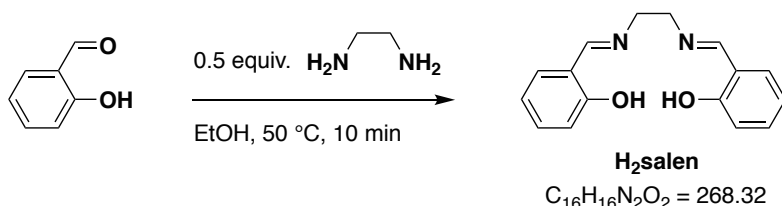
【器具】マグネティックスターラー（二班あたり一台）、ウォーターバス（二班あたり一台）、アイスバス（ウォーターバス）、アスピレーター、ヌッチェ×3、吸引びん、ビーカー(100 mL)×4、ビーカー(200 mL)×2、ビーカー(300 mL)×1、三角フラスコ(50 mL)×2、三角フラスコ(100 mL)×2、三角フラスコ(200 mL)×2、100 mL 二口ナスフラスコ×1、テフロンコック付き三方コック×1、平栓×1、攪拌子（フットボール型 1 個、棒状 2 個）、メスシリンダー(100 mL)、駒込ピペット(10 mL)、目盛なしピペット×2、ピッペ、スポイト(シリコン帽)、サンプル管(20 mL)×5、ガラス棒×2、洗瓶(100 mL)×2、洗瓶(500 mL)×1、葉さじ、スパチュラ、ピンセット、カセロール、乳鉢乳棒、トング

【試薬】サリチルアルデヒド、エチレンジアミン、酢酸コバルト(II)四水和物、酢酸亜鉛(II)二水和物、尿素、無水フタル酸、塩化銅(I)、ホウ酸、塩酸、水酸化ナトリウム、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド(DMSO)、クロロホルム

III. 実験操作

【1】 N,N' -ビス(サリチリデン)エチレンジアミン
(N,N' -Bis(salicylidene)ethylenediamine, H_2salen) の合成

★《第 1 日目》



1. サリチルアルデヒド(3.66 g, 30.0 mmol) を 100 mL 三角フラスコに量り取り、攪拌子を入れ、エタノール 20 mL を加え、50 °C の水浴で加熱・攪拌する。
2. エチレンジアミン(0.90g, 15.0 mmol) を 50 mL 三角フラスコに量り取り、エタノール 15 mL を加える。
3. 駒込ピペットを用いて、エチレンジアミンのエタノール溶液を 50 °C の水浴で加熱・攪拌しているサリチルアルデヒドのエタノール溶液に滴下して加える。エチレンジアミンを滴下していくと、鮮やかな黄色のフレーク状結晶が析出してくる。
4. エチレンジアミンの入っていた 50 mL 三角フラスコに、エタノール 5 mL を加え、フラスコ内を洗浄した後、サリチルアルデヒドが入った三角フラスコに加える。
5. 反応混合物を 50 °C の水浴で 10 分間加熱・攪拌した後、室温に戻してから氷水浴で冷却する。
6. 析出した結晶をブフナーローで吸引ろ過し、あらかじめ氷水浴で冷やしたエタノールで洗浄後、デシケーター内で真空乾燥する。

★《第 2 日目》

H_2salen の収量を求め、収率を計算しなさい。

★《第 3 日目》

教員、または TA, SA の指示に従って IR スペクトルを測定する。また、以下の条件で H_2salen のクロロホルム溶液をあらかじめ調製し用意している。この溶液の吸収スペクトルを測定し、主なピークのモル吸光係数を求めなさい。

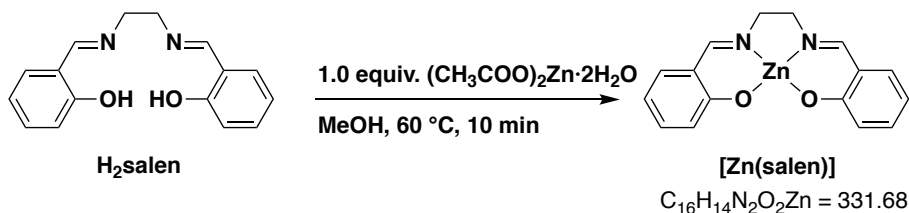
H_2salen 66.64 mg を 100 mL メスフラスコに量り取り、クロロホルムを加えて溶かし、全量を 100.0 mL とした。この溶液を 4mL ホールピペットで 4.00 mL 量り取り、100 mL メスフラスコに入れ、

クロロホルムを加えて全量を 100.0 mL とし、H₂salen のクロロホルム溶液を調製した。

H₂salen の分子量 268.32

【2】 *N,N'*-ビス（サリチリデン）エチレンジアミナト亜鉛(II) (*N,N'*-bis(salicylidene)ethylenediaminatozinc(II), [Zn(salen)]) の合成

★《第2日目》



1. H₂salen (1.34 g, 5.00 mmol)を 100 mL 三角フラスコに量り取り、攪拌子とメタノール 70 mL を入れ、60 °C の水浴で加熱しながら攪拌し、H₂salen を溶かす。
2. 酢酸亜鉛(II)二水和物 (1.10 g, 5.00 mmol) を 50 mL 三角フラスコに量り取り、メタノール 10 mL を入れ、60 °C の水浴で加熱しながら攪拌して溶かす。
3. 駒込ピペットを用いて、酢酸亜鉛(II)のメタノール溶液を攪拌している H₂salen のメタノール溶液に滴下して加える。残った酢酸亜鉛(II)を全て移すために、50 mL 三角フラスコにメタノール 2 mL を入れ、H₂salen の溶液に加える。酢酸亜鉛(II)を加えていくと、淡黄色の粉末が析出する。60 °C の水浴で加熱しながら 10 分間攪拌する。
4. 室温まで冷やしてから、析出した結晶を吸引ろ過し、氷水で冷やしたメタノールで洗浄後、デシケーター内で真空乾燥する。

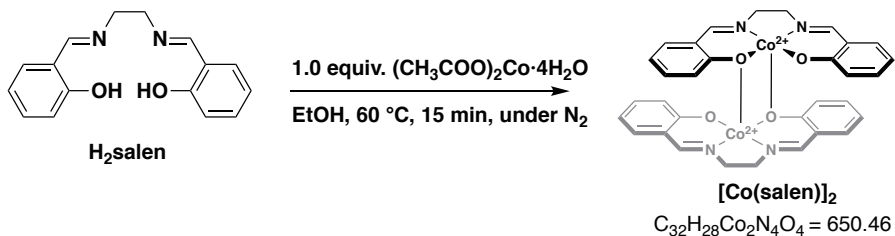
★《第3日目》

[Zn(salen)]の収量を求め、収率を計算しなさい。教員、または TA, SA の指示に従って、[Zn(salen)]の IR スペクトルを測定する。また、以下の条件で、[Zn(salen)]の *N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液をあらかじめ調製し用意している。この溶液の吸収スペクトルを測定し、主なピークのモル吸光係数を求めなさい。

[Zn(salen)] 41.91 mg を 50 mL メスフラスコに量り取り、*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を加えて溶かし、全量を 50.0 mL とした。この溶液を 2 mL ホールピペットで 2.00 mL 量り取り、100 mL メスフラスコに入れ、DMF を加えて全量を 100.0 mL とし、[Zn(salen)]の DMF 溶液を調製した。
[Zn(salen)]の分子量 331.68

【3】 *N,N'*-ビス（サリチリデン）エチレンジアミナトコバルト(II) (*N,N'*-bis(salicylidene)ethylenediaminocobalt(II), [Co(salen)]₂) の合成

★《第2日目》



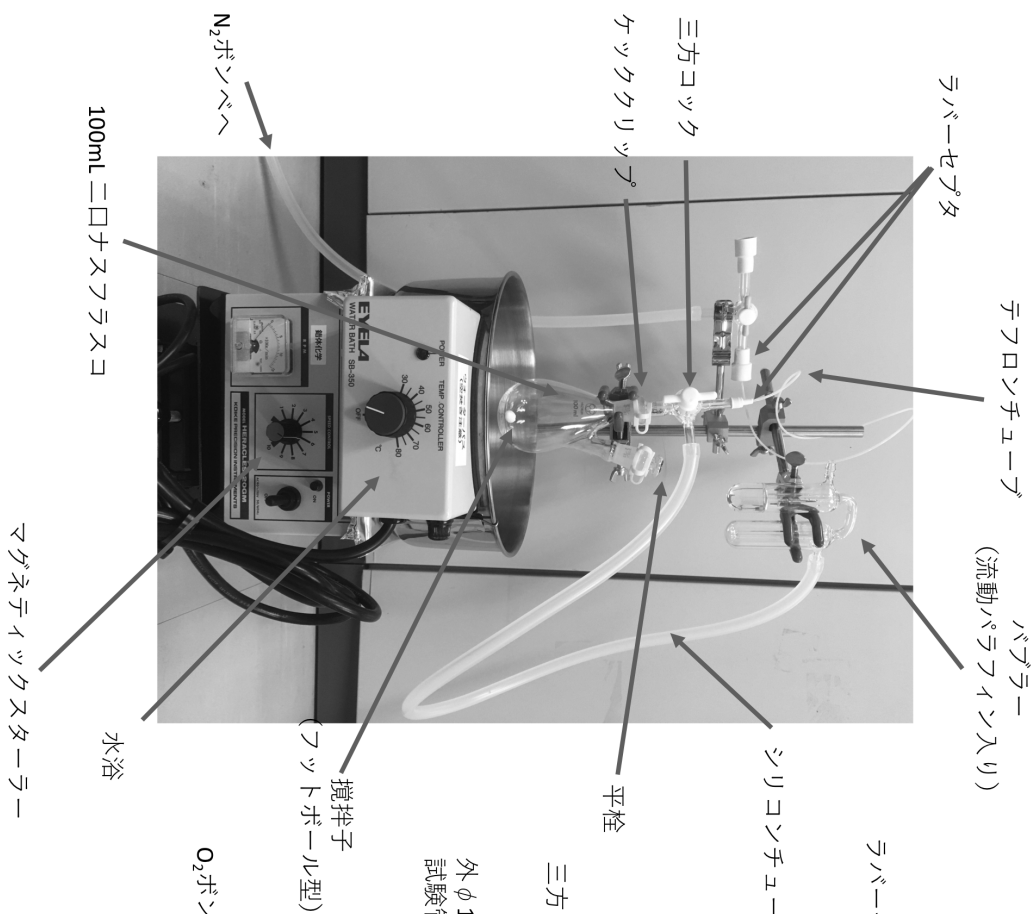
1. H_2salen (1.34 g, 5.00 mmol) を 100 mL 二口フラスコに量り取り、攪拌子とエタノール 60 mL を入れ、60 °C の水浴で加熱しながら攪拌し、 H_2salen を溶かす。
2. 二口フラスコのそれぞれの口に、三方コックと平栓を取り付け、三方コックの横方向のガラス管に流動パラフィンの入ったバブラーに繋いだシリコンチューブを取り付ける (3-24 ページの $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ 合成実験器具参照)。
3. 三方コックの縦方向のガラス管にラバーセプタを取り付け、三方コックを三方とも空けた状態で、窒素ボンベに取り付けたテフロンチューブをラバーセプタに空けた穴からフラスコ内に差し込み、窒素ガスを 10 分程度バブリングして、フラスコ内を脱気する。※ 危険なので、窒素ボンベの操作は、教員または TA, SA が行います。
4. 酢酸コバルト(II)四水和物 (1.25 g, 5.00 mmol) を 50 mL 三角フラスコに量り取り、エタノール 15 mL を入れ、60 °C の水浴で加熱しながら攪拌すると、いったん溶けて濃い赤紫色の溶液となった後、濃いパープルの懸濁液へ変化する。
5. 窒素ガスをバブリングした状態で二口フラスコの平栓を外し、駒込ピペットを使って酢酸コバルト(II)の懸濁液を 60 °C で加熱・攪拌している H_2salen の懸濁に滴下して加える。さらに、酢酸コバルト(II)の 50 mL 三角フラスコにエタノール 3 mL を加えて、三角フラスコに残った酢酸コバルトを二口フラスコに加え、再び平栓で蓋をする。
6. 窒素ガスをバブリングしながら、60 °C の水浴で 15 分間加熱・攪拌する。焦げ茶色の懸濁液となり、焦げ茶色の微結晶が生じる。懐中電灯の光を当て、焦げ茶色の微結晶を確認する。
7. テフロンチューブを少し引き抜いてチューブの先端を液面から上げ、引き続き窒素ガスを流す。
8. 攪拌を止め、二口ナスフラスコを水浴から外し、室温に戻してから氷水浴で冷却する。析出した結晶を吸引ろ過し、氷水で冷やしたエタノールで洗浄後、デシケーター内で真空乾燥する。

★《第3日目》

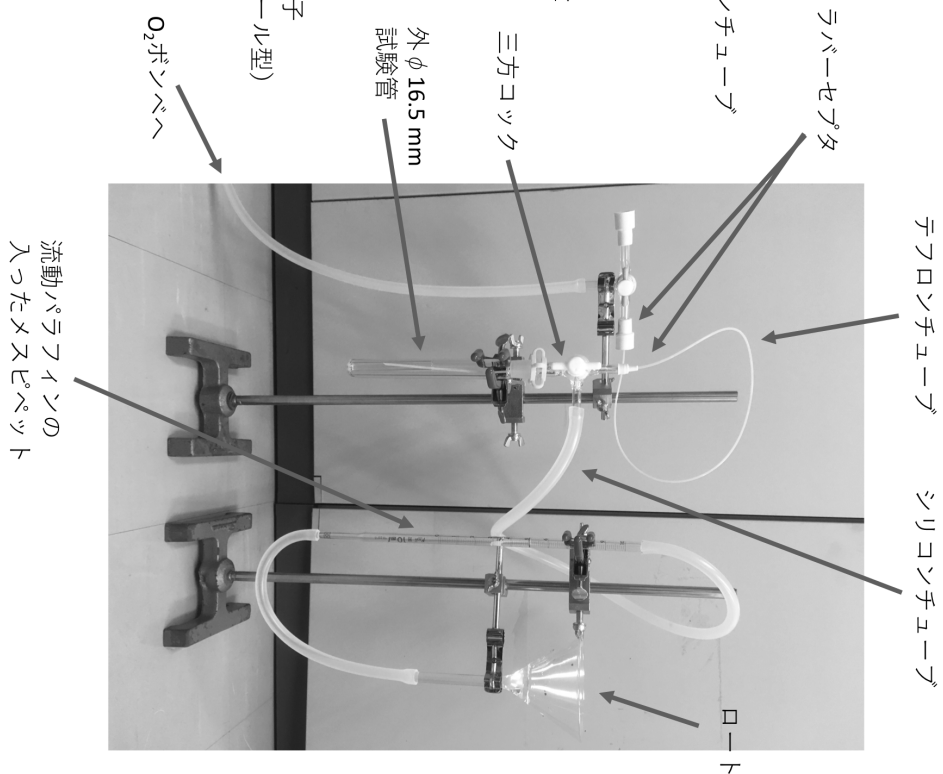
$[\text{Co}(\text{salen})]_2$ の収量を求め、収率を計算しなさい。教員、または TA, SA の指示に従って、 $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ の IR スペクトルを測定する。また、以下の条件で、 $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ のクロロホルム溶液をあらかじめ調製し用意している。この溶液の吸収スペクトルを測定し、主なピークのモル吸光係数を求めなさい。

$[\text{Co}(\text{salen})]_2$ 43.99 mg を 50 mL メスフラスコに量り取り、クロロホルムを加えて溶かし、全量を 50.0 mL とした。この溶液を 2 mL ホールピペットで 2.00 mL 量り取り、50 mL メスフラスコに入れ、クロロホルムを加えて全量を 50.0 mL とし、 $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ のクロロホルム溶液を調製した。
 $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ の分子量 650.47

[Co(salen)]₂ 合成実験器具

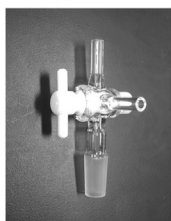


O₂分子付加反応実験器具





100 mL二口ナスフラスコ



三方コック



バブラー
(流動パラフィン入り)



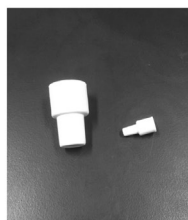
テフロンチューブ



ケッククリップ



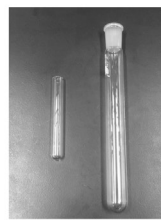
攪拌子
左：スタンダード型
(三角フラスコ用)
右：フットボール型
(二口ナスフラスコ用)



ラバーセプタ



平栓



左：外φ10 mmガラス管
右：外φ16.5 mm試験管



シリコンチューブ

【4】[Co(salen)]によるO₂分子の吸着・脱着反応

★《第3日目》

1. 装置のセットアップ

1. [Co(salen)]₂ 0.100 g を薬包紙に量り取り、外 φ 16.5 mm の試験管に入れる。
2. 外 φ 10mm のガラス管にジメチルスルホキシド(DMSO) 3mL を加え、これをピンセットで [Co(salen)]₂ の入った試験管に入れ、三方コックを取り付ける。接続部にパラフィルムを巻き、シールする。さらに、接続部を黄色のケッククリップで固定する。この三方コックの摺り合わせの反対側のガラス管には、ラバーセプタを取り付ける。

※ 注意 DMSO 自体の毒性は低いが、皮膚への浸透性が高い。DMSO に他の物質が混入している場合、他物質が皮膚へ浸透するので、手袋を着用して取り扱い、DMSO が絶対に皮膚につかないように注意して扱う。

3. 三方コックの横方向のガラス管に、流動パラフィンの入ったメスピペットのシリコンチューブを取り付ける (3-23 ページの O₂ 分子付加反応実験装置参照)。
4. 酸素ポンベに取り付けたテフロンチューブをラバーセプタに空けた穴から試験管内の DMSO に差し込み、酸素ガスを 10 分程度バブリングし、装置内を酸素ガスで置換する。導入した酸素はメスピペットに取り付けたロートから放出されるので、勢いよく酸素ガスを流し過ぎると、外 φ 10mm のガラス管から DMSO が溢れ、[Co(salen)]₂ と反応するので注意する。※ ポンベの操作は慣れていないと危険なので、酸素ポンベの操作は、教員または TA, SA が行います。
5. 酸素ガス置換が終了したら、酸素ガスを止め、テフロンチューブを三方コックから取り外し、三方コックをラバーセプタ側だけ閉めた後、セプタを取り外す。
6. 流動パラフィンの両端の液面の高さを揃えるために、三方コックを開けて一部の酸素ガスを装置内から逃し、両端の高さを揃える。できれば、メスピペット内のオイルの液面の高さを 2mL の目盛りくらいに合わせておく。
7. メスピペット内のオイルの液面の目盛りの値を記録する。

2. O₂分子の吸収反応

1. 試験管をそっと傾け、DMSO を試験管内に流し出し、[Co(salen)]₂ を溶かす。
2. シリコンチューブが抜けないように注意しながら、試験管を穏やかに振り混ぜ、[Co(salen)]と酸素を反応させる。勢いよく振り過ぎると、中のガラス管が試験管を突き破る可能性もあるので、注意して振り混ぜる。注意深く色の変化を観察する。
3. メスピペット内が減圧にならないようにするため、流動パラフィンの両端の液面の高さが同じになるようにロートの高さを適宜調整する。
4. 酸素ガスの吸収が終わったと判断したら、メスピペット内のオイルの液面の目盛りの値を記録し、吸収された酸素ガスの体積を求める。

3. O₂分子の放出反応

1. 三方コックを取り外し、外 φ 10 mm ガラス管をピンセットで取り出し、実験台を汚さないように、ビーカーなどの上に置く。
2. 試験管内の懸濁液を駒込ピペットで吸い取り、ブフナーロートで吸引ろ過する。
3. ろ紙上の生成物をスパチュラに取り、スパチュラごとクロロホルム 3 mL の入ったサンプル管に静かに入れ、起こる変化を観察する。**※クロロホルムの廃液は、錯体合成Ⅱの廃液タンクに捨て、使った器具もメタノールで洗浄し、洗浄液もすべて廃液タンクに廃棄すること。他の廃液と同様に、流しには絶対に流してはならない。**

【5】フタロシアニン銅(Ⅱ)錯体 (Cu-pc) の合成

★《第1日目》

◎合成はドラフトの中で行う。悪臭を実験室に放出しないよう、十分留意すること。また、くれぐれも火傷もしないように。

1. 尿素 5.0 g, 無水フタル酸 3.3 g, 塩化銅(Ⅰ) 0.5 g, ホウ酸 0.2 g をカセロールに入れてよく混合し、ドラフト中で加熱する。
2. 温度が 150 °C 付近になるとアンモニア臭のするガスが盛んに発生し、融解液は粘性を増してくる。さらに 200 °C くらいまで温度を上げて反応を完結させる。反応の終わり頃には金属に似た反射色を示す紫がかった深青色の固体となる。加熱時間が必要以上に長すぎると、器の底が所々赤く点火したようになり、生成物が黒い粉末に変化してしまう。
3. 反応が完結した後放冷し、生じた塊を乳鉢で細かく砕きヌッチェに移して、温めた約 2 M の NaOH 水溶液、温めた約 2 M の HCl で洗った後、水でよく洗って風乾する（空気の流れて乾燥させる）。

★《第2日目》

4. 得られた錯体の質量を測定し、純度を 100 % と仮定して収率を求めよ。*a)
5. 得られた錯体はサンプル管に入れ、ラベルに必要な情報（年月日、班名、錯体名、収量）を記入して3日目の日報提出時に教員に提出せよ。
6. カセロールの汚れは、トイレットペーパー等で拭き取るだけでよい。拭き取った紙等は、指定の薬品付着ゴミ入れに廃棄すること。通常の燃えるゴミとして捨ててはいけない。

～．

*a) 収率 (yield) とは、化学反応で出発物から目的物が理論的に生成する量に対して、実際に生じた目的物の量の割合を%で示した値のことである。錯体合成において配位子が過剰な場合は金属元素に着目し、金属元素を含む原料からの収率を求める。すなわち、原料の金属元素がすべて目的錯体になったときに収率 100%である。

IV. 日報報告事項

吸収スペクトル等の図は日報提出時に教員に見せるだけで良く、提出する必要はない。

- 《第1日目》
- ・【1】 H_2salen の合成結果（反応の様子，生成物の色など）
 - ・【5】 フタロシアニン銅錯体の合成結果
- 《第2日目》
- ・【1】 H_2salen の収量 (g)，収率 (%)
 - ・【5】 フタロシアニン銅（II）錯体（ Cu-pc ）の収量 (g)，収率 (%)
 - ・【2】 $[\text{Zn}(\text{salen})]$ の合成結果（反応の様子，生成物の色など）
 - ・【3】 $[\text{Co}(\text{salen})]$ の合成結果（反応の様子，生成物の色など）
- 《第3日目》
- ・【2】 $[\text{Zn}(\text{salen})]$ の収量 (g)，収率 (%)
 - ・【3】 $[\text{Co}(\text{salen})]$ の収量 (g)，収率 (%)
 - ・【1】 H_2salen の吸収スペクトル測定，IR スペクトル測定結果
 - ・【2】 $[\text{Zn}(\text{salen})]$ の吸収スペクトル測定，IR スペクトル測定結果，
フォトルミネセンスの観測結果
 - ・【3】 $[\text{Co}(\text{salen})]$ の吸収スペクトル測定，IR スペクトル測定結果
 - ・【4】 $[\text{Co}(\text{salen})]$ による O_2 分子の吸着・脱着反応の実験結果
 - ・【1】【2】【3】 合成した配位子，錯体（ H_2salen ，
 $[\text{Zn}(\text{salen})]$ ， $[\text{Co}(\text{salen})]$ ， Cu-pc ）の提出

V. レポート課題

1. H_2salen ， $[\text{Zn}(\text{salen})]$ ， $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ の色と収量・収率を報告しなさい。
2. シッフ塩基の反応機構について説明しなさい。
3. $[\text{Zn}(\text{salen})]$ と $[\text{Co}(\text{salen})]$ の合成では，金属(II)イオンの硝酸塩や塩化物を用いず，酢酸塩を用いたが，この理由について答えよ。
4. DMSO は，どのようにして不活性型 $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ を酸素付加に対して活性化するか答えなさい。
5. O_2 分子の吸収反応に用いた $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ の重量と物質質量，吸収された酸素ガスの体積を報告しなさい。また，3-31 ページの（1）式を用いて，吸収された O_2 分子の物質質量を求めなさい。これにより，吸収反応における $[\text{Co}(\text{salen})]$ と O_2 分子の化学量論（ $[\text{Co}(\text{salen})]$ と O_2 分子の比）を求めなさい。また， O_2 分子の付加によって生じる酸素付加錯体の構造を書きなさい。
6. H_2salen ， $[\text{Zn}(\text{salen})]$ ， $[\text{Co}(\text{salen})]$ の IR スペクトルを提出しない（コピー可）。
7. $[\text{Zn}(\text{salen})]$ のメタノール溶液に，254 nm の紫外線を照射するとどのような色のフォトルミネセンスを示すか答えなさい。この発光はどのような遷移を起源とするのか答えなさい。
8. フォトルミネセンス（PL）には，蛍光と燐光があるがこれらの違いについて調べ，答えなさい。
9. 金属錯体の電子遷移にはどのようなものがあるか答えなさい。
10. O_2 付加錯体におけるコバルトの酸化数，電子配置，スピン状態を答えなさい。
11. IR スペクトルにおいて，以下の特性吸収がどのような波数領域に現れるか答えなさい。

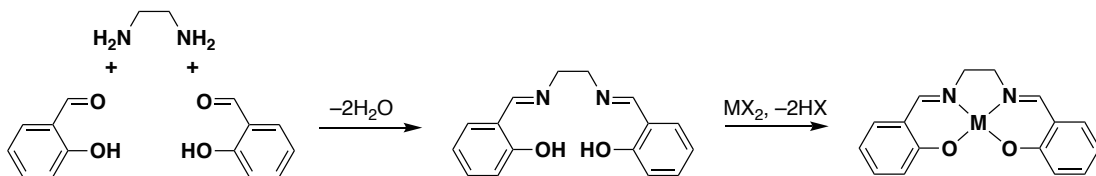
アルカン C-H 伸縮	芳香族 C-H 伸縮
芳香族 C=C 伸縮	アルコール O-H 伸縮
アルコール C-O 伸縮	カルボン酸 C=O 伸縮
カルボン酸 C-O 伸縮	イミン C=N 伸縮

VI. 解説

1. サレン配位子とサレン錯体

サリチルアルデヒド二分子とエチレンジアミン一分子から脱水縮合により得られる化合物は通称「サレン」と呼ばれ，アルカリ，アルカリ土類，一部の希土類金属を除くほぼ全ての金属イオン

がサレン錯体を形成することが知られている（スキーム 1）。



スキーム 1. 金属-サレン錯体の合成経路

錯体合成 II では、まずサレン錯体を合成した後、金属イオンの酢酸塩と反応させることによってサレン金属錯体を合成したが、サリチルアルデヒド：エチレンジアミン：金属塩 = 1 : 2 : 1 で反応させることによってでも合成できる。このように、サレン錯体の魅力の一つはその合成法の簡便さにあり、各種ジアミン誘導体、サリチルアルデヒド誘導体、および金属イオンを組み合わせることによって、自在に目的にあった機能性金属錯体の構築が可能であることである。さらに、熱安定性にも優れている。

サレン金属錯体の歴史は古く、[Co(salen)]の O_2 分子と可逆的な反応は、妻木博士によって 1938 年に報告され、サレン金属錯体が一躍脚光を浴びた¹。また、サレン金属錯体は、サレン配位子の置換基や中心金属イオンを適切に選ぶことによって、キラリティを持たせることや、電子的、立体的な性質を制御することが可能である。このような特徴を利用して、クロム、コバルト、マンガン錯体などでは、相当する 3 価の金属イオン錯体が触媒として広く用いられている。特に、キラルなマンガン(III)-サレン錯体を触媒として、*cis*-アルケンの不斉エポキシ化を行う反応はジェイコブセン・香月エポキシ化反応として広く知られている^{2,3}。また、平面 4 配位構造をとる金属(II)のサレン錯体では、架橋配位子で繋げることによって、配位高分子を構築することが可能であり、これを利用して、様々な機能性を持つ超分子錯体や分子性磁性体の開発が行われている。さらに、亜鉛(II)、マグネシウム(II)、白金(II)のサレン錯体では、以下で説明するフォトルミネセンス (PL, 光ルミネセンス) 挙動を示すことが知られていた、近年、これらの錯体の誘導体は、有機エレクトロルミネセンス (有機 electroluminescence, 有機 EL と略) 用発光材料として注目されている⁴。

2. ヘモグロビンのモデルとなる酸素運搬コバルト(II)サレン錯体

コバルト(II)サレン錯体[Co(salen)]は 4 配位錯体であり、さらに配位子が容易に付加し、5 あるいは 6 配位を取ることができる。[Co(salen)]の固体状態では、合成に用いた溶媒に依存して結晶多形（同一分子でありながら結晶中での分子の配列の仕方が異なるもの）が存在する。両多形とも[Co(salen)]のダイマー（二量体）ユニットから構成されている。これらの錯体のうち、酸素分子の付加反応が起こるものと起こらないものがあり、その違いは結晶構造に依存している。固体状態で酸素付加が起こらない不活性化型結晶[Co(salen)]₂ (**1**) は暗赤色であり、付加が起こる活性化型結晶[Co(salen)]₂ (**2**)は茶色である（図 1）。この酸素付加能力の違いは、 O_2 分子が結晶内を浸透することができる隙間の存在と関係していることが単結晶 X 線結晶構造解析によって明らかにされている（図 2）。活性化型 **2** では、コバルト原子どうしが弱く相互作用しダイマーを形成している。ダイマー間には O_2 分子がコバルト原子と反応できる隙間があるので、活性型 **2** は固体状態で O_2 分子と反応する。一方、不活性型 **1** では、一方の分子のコバルト原子にもう一方の分子のフェノール酸素が軸位から互いに配位したダイマーユニット[Co(salen)]₂ から構成されている。ダイマー内の二つの[Co(salen)]ユニットは活性化型 **2** と比べて互いに非常に近く、また、ダイマー間の隙間も狭く、 O_2 分子と反応できない。その結果、固体状態の不活性化型 **1** は空气中で安定である。[Co(salen)]が酸素分子と反応して[Co(salen)]·1/2 O_2 を形成することは、妻木博士によって 1938 年に報告されている¹。さらに、第二次世界大戦中、アメリカ海軍は[Co(salen)]を潜水艦用の酸素貯蔵材料として注目していたことが知られている。

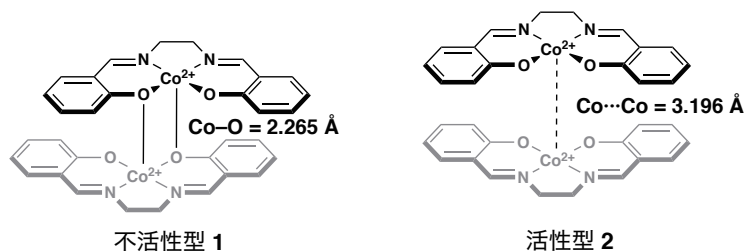


図 1. $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ の不活性型 1 と活性型 2

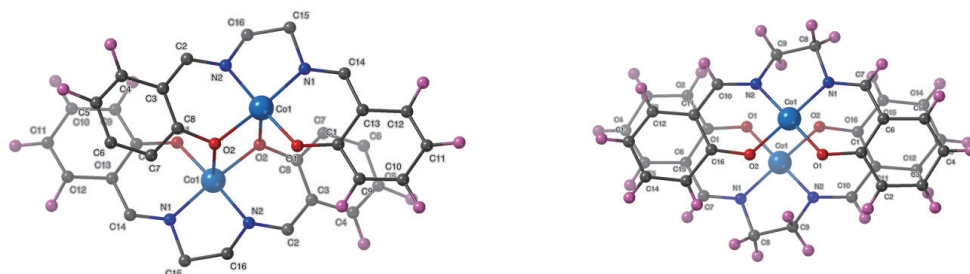


図 2. $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ の不活性型 1 (左) と活性型 2 (右) の結晶構造^{5,6}

不活性型 1 は、結晶状態で O_2 分子と反応しないが、ダイマーユニットを分裂させ、酸素付加錯体 $[\text{L}(\text{salen})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2^{2-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})\text{L}]$ (L: 配位性溶媒分子) を安定化するジメチルスルホキシド (DMSO) のような配位性溶媒中で O_2 分子と反応できる。また、不活性型 1 は窒素雰囲気での単離が必要ないので、容易に扱うことができる。したがって、本実験では、不活性型 1 を合成し、DMSO 存在下で、この錯体と O_2 分子との反応について実験を行う。

嫌気的条件下では、コバルト(II)は溶媒に依存して、4, 5, 6 配位を取っている。例えば、ピリジンのように強く配位する溶媒中では、 $[\text{Co}(\text{salen})(\text{py})]$ と $[\text{Co}(\text{salen})(\text{py})_2]$ の両方が存在する。一方、クロロホルム中では、 $[\text{Co}(\text{salen})]$ だけが存在する。5 あるいは 6 配位した化学種が存在できる溶液の中では、酸素分子は $[\text{Co}(\text{salen})]$ に配位し、 $[\text{Co}(\text{salen})]$ と O_2 の比は、1:1 または 2:1 である (図 3)。この場合、酸素分子は 6 番目の配位子として 5 配位錯体に結合する、あるいは、配位子している溶媒分子の一つを置換すると考えられる。最終的な生成物は、6 配位した $[\text{Co}(\text{salen})]:\text{O}_2 = 2:1$ の錯体、あるいは、6 配位した $[\text{Co}(\text{salen})]:\text{O}_2 = 1:1$ の錯体のいずれかである。この O_2 付加体の生成過程は、 $\text{Co}(\text{II})$ イオンへの酸素分子の酸化的付加過程であり、酸素原子が $\text{Co}(\text{II})$ イオンに配位する際に、 $\text{Co}(\text{II})$ イオンは酸素原子によって 1 電子酸化され、 $\text{Co}(\text{III})$ イオンへと変化する。一方、2:1 錯体と 1:1 錯体の酸素分子は、それぞれペルオキシド (O_2^{2-})、スーパーオキシド (O_2^-) へ還元されている。本実験では、不活性化型 $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ (1) は、DMSO 中で O_2 分子と反応し、図 4 に示す $[\text{Co}(\text{salen})]:\text{O}_2 = 2:1$ の錯体 $[(\text{DMSO})(\text{salen})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2^{2-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{DMSO})]$ を与える。

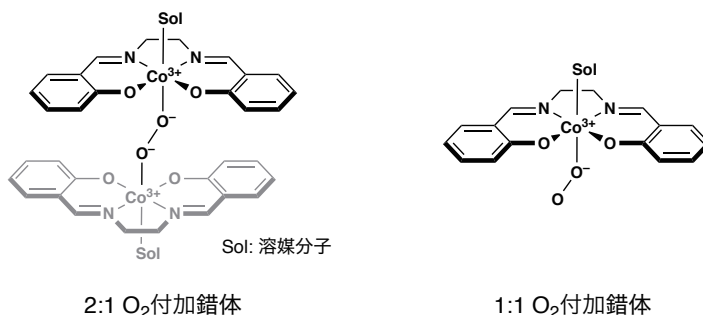


図 3. 2:1 O_2 付加錯体と 1:1 O_2 付加錯体

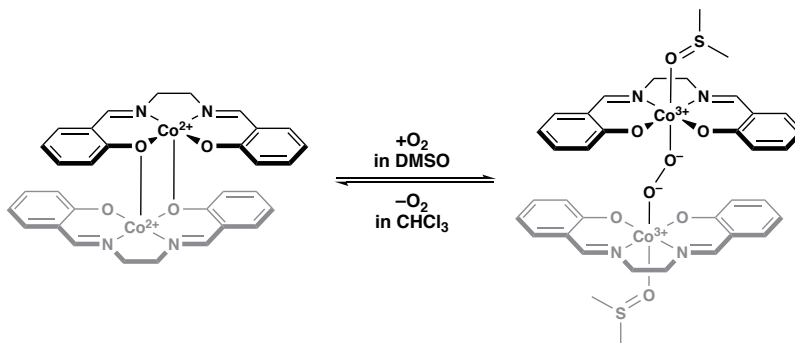


図4. $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ における O_2 分子の可逆な付加脱離反応

この実験では、DMSO 存在下、不活性 $[\text{Co}(\text{salen})]_2$ と O_2 分子との反応における $[\text{Co}(\text{salen})]$ と O_2 の比を O_2 分子の消費量を測定することによって実験的に求める。そこで、 O_2 の物質量を計算するために、理想気体の状態方程式 (式1) を用いる。

$$PV = nRT \quad (1)$$

P = 圧力, V = 理想気体が占める体積, n = 物質量, R = モル気体定数, T = 温度

さらに、生じた $[(\text{DMSO})(\text{salen})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2)\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{DMSO})]$ をクロロホルム(CHCl_3)に曝すことによって、 O_2 付加の可逆性について検討を行う。クロロホルムのような非配位性溶媒は $[(\text{DMSO})(\text{salen})\text{Co}^{\text{III}}(\mu\text{-O}_2^{2-})\text{Co}^{\text{III}}(\text{salen})(\text{DMSO})]$ を安定化できない。クロロホルムを加えると、DMSO の濃度が減少するので、ルシャトリエの原理にしたがって、DMSO 濃度が減少するにつれ図4の平衡が反応物側へ傾き、結果として酸素の発生が起こる。

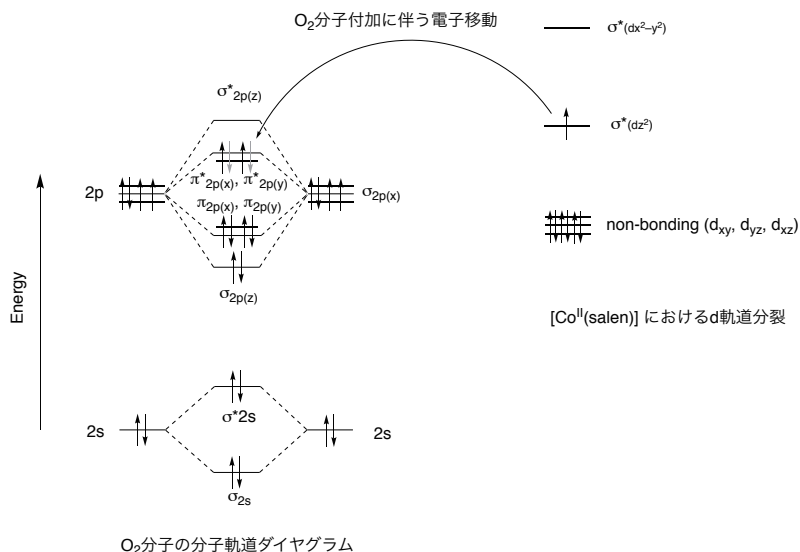


図5. O_2 分子の分子軌道ダイアグラムと $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ における d 軌道の分裂の様子

ここで、 $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{salen})]$ と O_2 分子によってどうして $[\text{Co}(\text{salen})]:\text{O}_2 = 2:1$ の付加物が形成されるかを分子軌道ダイアグラムから考えてみる。図5に示すように、 O_2 分子は、二つの π^* 軌道のそれぞれに不対電子を有する三重項基底状態を示す。 $[\text{Co}(\text{salen})]$ の $\text{Co}(\text{II})$ イオンは d^7 電子配置であり、 dz^2 軌道に一つの不対電子がある。 O_2 分子が $[\text{Co}(\text{salen})]$ へ結合することによって、二つの $[\text{Co}(\text{salen})]$ 分子の dz^2 軌道の不対電子が O_2 分子へ移動し、二つの $\text{Co}(\text{II})$ イオンはそれぞれ+3 価に、 O_2 分子は二電子還元されペルオキシド(O_2^{2-})となる。

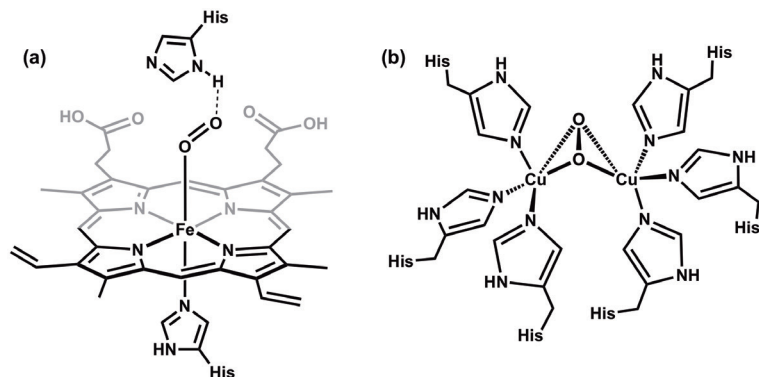


図 6. ヘモグロビンの活性中心. (a), ヘモシアニンの活性中心. (b)

全ての脊椎動物では、赤血球中に存在する金属タンパク質であるヘモグロビンで酸素を呼吸器官および他の組織に輸送している。このヘモグロビンにおいて、酸素はポルフィリンと呼ばれる複素環に配位した Fe 中心に可逆的に結合する (図 6 a)。このヘモグロビンは唯一の酸素運搬および蓄積金属タンパク質ではなく、例えば、軟体動物はヘモシアニンと呼ばれるタンパク質を保有し、これは酸素輸送を担う銅の複核からなる活性部位をもつ (図 6 b)。

3. 光機能性材料として働く亜鉛(II)-サレン錯体

ルミネセンス (luminescence) とは、物質が光の照射や電場の印加などによってエネルギーを受け取って励起されたのち、基底状態に戻るときに発光する現象、およびその光のことである。フォトルミネセンス (PL, 光ルミネセンス) とは、光エネルギーを吸収して励起された電子が励起状態から基底状態に戻るときに発光する現象であり、一方、エレクトロルミネセンス (EL, 電界発光) とは、厚さ 100 nm 程度の発光性材料の薄膜を電極 (少なくとも一方は透明) ではさみ、数 V の直流電圧を印加することによって電気エネルギーで励起された電子が励起状態から基底状態に戻るときに発光する現象をいう。近年、液晶テレビよりも機能的な次世代の薄型ディスプレイ (flat panel display: FPD) として、有機エレクトロルミネセンス (有機 electroluminescence, 有機 EL と略) を利用したディスプレイが実用化されている。省電力化の観点より、電気から光への変換効率の向上が求められている。

8-キノリノールが配位したトリス (8-キノリノラト) アルミニウム(III)錯体 $[\text{Al}(\text{qn})_3]$ (Alq_3 と略) は、520 nm に発光極大を示す発光性金属錯体である。1987 年、イーストマンコダック社の C. W. Tang らは、この錯体が緑色発光有機 EL 素子の発光材料として有効であることを報告した⁷。この報告によって、有機 EL 素子の実用化への道が一気に拓けた。この素子は、p 型特性を有する有機分子 (芳香族ジアミン・ホール輸送材料) と n 型特性を有する有機金属錯体 (Alq_3 , 電子輸送材料) のアモルファス薄膜を真空蒸着によって積層したものであり、電圧印加によって Alq_3 の緑色発光が得られる。図 7 に有機 EL 素子のデバイス構造を示す。この素子は、発光ダイオード (light-emitting diode: LED) とよく似た構造であり、有機 EL 素子は有機発光ダイオード (organic light-emitting diode: OLED) とも呼ばれる。したがって、フォトルミネセンス (PL) を示し、安定な物質は、OLED やセンサーへの応用の観点から非常に注目されている⁸。

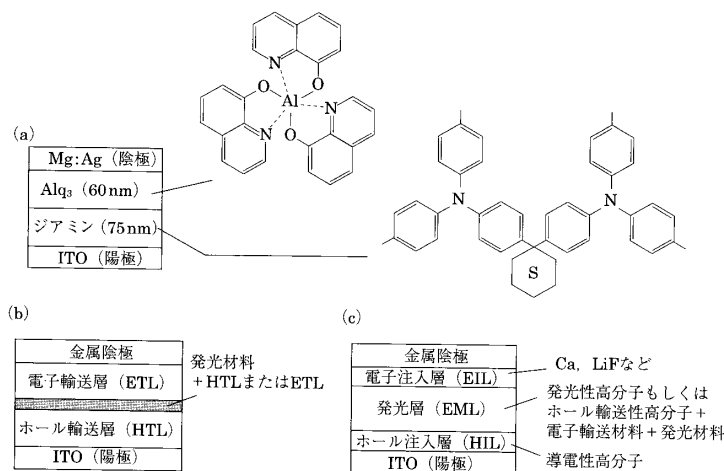


図7. 有機 EL 素子の構造⁸

(a) Tang らによる積層型素子, (b) 発光材料をドーピングした積層型素子, (c) 高分子材料を用いた溶液塗布型素子. ETL: electron-transporting layer, HTL: hole-transporting layer, EIL: electron-injecting layer, HIL: hole-injecting layer, EML: emission layer.

有機 EL 用発光材料は、大きく分けて蛍光材料と燐光材料に分類される⁸。図8に有機発光材料の光物理過程を示す。発光材料の溶液や薄膜にブラックライトなどの光源を照射した場合、観測される発光は光励起によるものであり、通常一重項状態(S_1)を経由して起こる。蛍光材料では、 S_1 状態からの放射失活によって発光が得られ、燐光材料であれば項間交差（異なるスピン多重度をもつ量子状態の間で起こる無放射遷移のこと）を経て三重項状態(T_1)からの放射失活によって発光が得られる。有機 EL はこれまで絶縁性と考えられていた有機物に電界を印加することによって注入された正と負のキャリア（電子とホール）が、有機分子上で再結合して励起子を生成し、その輻射失活によって発光するという現象である。しかし、有機 EL のようなキャリア再結合による励起子生成（電界励起）の場合（図8）， S_1 と T_1 がそれぞれのスピン関数（スピンの状態）の数に従って、1:3 の割合（スピン統計則）で生成する。そのため、励起子生成効率 β は蛍光材料では高々0.25 であるが、燐光材料を用いれば項間交差も考慮すると最大1となる。したがって、高効率デバイスを得るには、燐光材料を用いる方が一般的に有利である。

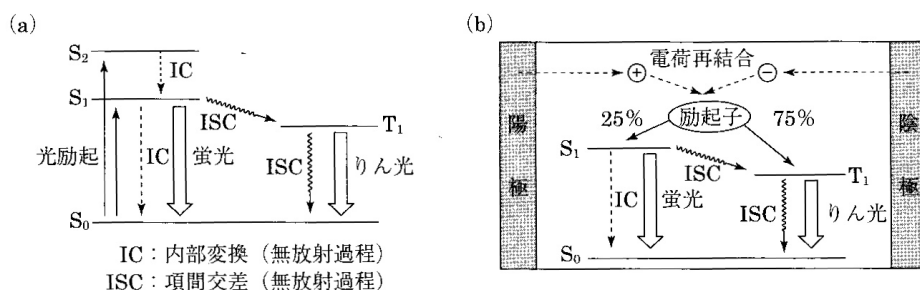
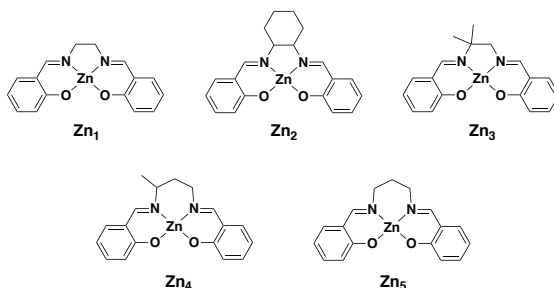


図8. 有機色素の発光メカニズム

(a) 光源からの光励起による発光, (b) 有機 EL 素子での電界励起による発光⁸.

IC: internal conversion, ISC: intersystem crossing.

化学修飾した亜鉛(II)－サレン錯体は、良好なフォトルミネッセンス (PL)，およびエレクトロルミネッセンス特性を示すことが知られている。以下に、Dumur によって報告されている化学修飾した亜鉛(II)－サレン錯体の白色 OLED の研究例を紹介する⁴。この研究では、スキーム2に示す五つの亜鉛(II)－サレン錯体が研究されている。



スキーム 2. 研究対象とされた五つの亜鉛(II)–サレン錯体

図 9 に DMSO (ジメチルスルホキシド) 溶液中で測定された **Zn1**～**Zn5** の紫外可視吸収スペクトルを示す⁴。260 nm 付近を中心とする吸収は, salen 誘導体の芳香環由来の吸収に帰属される。一方, 340–430 nm の領域に観測される吸収は錯体分子全体で起こる金属 d から配位子の π^* への電荷移動吸収(MLCT)に帰属される。

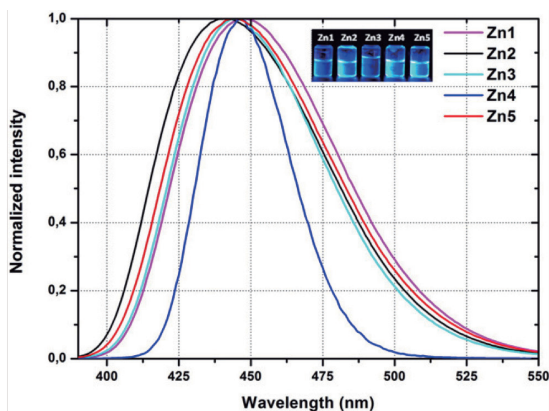


図 9. **Zn1**～**Zn5** の DMSO 溶液中での紫外可視吸収スペクトル, 298 K, $c = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

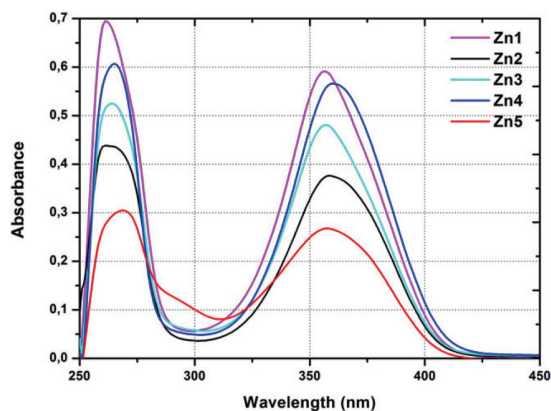


図 10. **Zn1**～**Zn5** の DMSO 溶液中での PL スペクトル, 励起波長 $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$

フォトルミネセンス (PL) 特性が, 溶液状態と固体状態で調べられている⁴。図 10 に示す DMSO 溶液中での PL スペクトルでは, いずれの錯体も発光極大波長 λ_{em} が **Zn2** の 441 nm から **Zn1** と **Zn5** の 447 nm の範囲にある明るい青色発光を示す。MLCT バンドの位置から外挿で求めたこれらの錯体の光学的バンドギャップは, **Zn2** と **Zn4** では 3.44 eV, **Zn5** では 3.47 eV, **Zn1** と **Zn3** では 3.48 eV である。また, 時間依存密度汎関数法に基づく分子軌道計算によって求められたフロンティア軌道(最高被占軌道(HOMO)と最低空軌道(LUMO))と HOMO–LUMO ギャップの値を図 11 に示す⁴。MLCT バンドは, HOMO–LUMO 間での遷移に相当する。

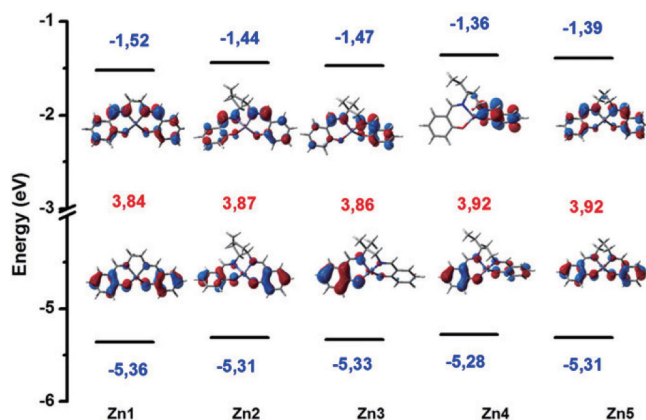


図 11. フロンティア軌道 (HOMO と LUMO) と HOMO–LUMO ギャップの値

最後に、発光層に $\text{Zn}_1 \sim \text{Zn}_4$ のみを用いて作製されたデバイスのエレクトロルミネセンス (EL) スペクトルを図 1 2 に示す⁴。淡黄色 (Zn_1)、淡緑色 (Zn_2)、空色 (Zn_3)、深青色 (Zn_4) の発光を示すことが報告されている。

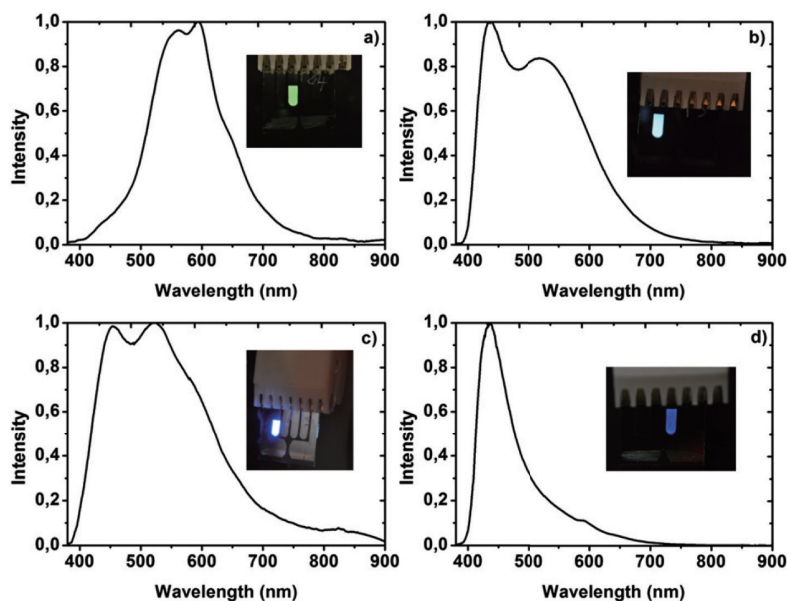


図 1 2. $\text{Zn}_1 \sim \text{Zn}_4$ のみを用いて作製された OLED デバイスの EL スペクトル

VII. 参考文献

1. T. Tsumaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1938**, 13, 252–260.
2. W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 2801–2803.
3. R. Irie, K. Noda, Y. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1055–1058.
4. F. Dumur, L. Beouch, M.-A. Tehfe, E. Contal, M. Lepeltier, G. Wantz, B. Graff, F. Goubard, C. R. Mayer, J. Lalevée, D. Gigmes, *Thin Solid Films*, **2014**, 564, 351–360.
5. S. L. Holt, R. DeIasi, B. Post, *Inorg. Chem.*, **1971**, 10, 1498–1500.
6. W.-B. Yuan, H.-Y. Wang, J.-F. Du, S.-W. Chen, Q. Zhang, *Acta Cryst.*, **2006**, E62, m3504–m3505.
7. C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, **1987**, 51, 913–915.
8. 中澄博行編, “機能性色素の科学 色素の基本から合成・反応, 実際の応用まで”, 化学同人 **2013**.

金属イオンの混成軌道と錯体の形，配位子の置換反応について

分子を構成する原子またはフラグメントは，その電子配置に応じて結合形成に使用できる原子価軌道および価電子をもっている．原子価結合法では，原子またはフラグメントが互いに接近し，原子価軌道どうしが互いに重なり合い，電子対を共有することによって二中心二電子結合が形成されると考える．

Pauling は，同一原子上のいくつかの原子軌道を混合して新しい軌道をつくる概念を見出し，この軌道を混成軌道といい，原子軌道の線形結合として表される．用いた原子軌道と同数の混成軌道が形成され，それらは全て等価である．

sp^3 混成軌道：四つの混成軌道は正四面体の四つの頂点方向を向いている．

sp^2 混成軌道：三つの混成軌道は同一平面内にあり，互いに 120° ずつずれた方向を向いている．

sp 混成軌道：二つの混成軌道は互いに 180° 方向，すなわち正反対の方向に向いている．

金属錯体においては，配位子からの孤立電子対を収容し配位結合をつくるために，中心金属イオンの幾つかの空の原子軌道が混成軌道を形成する．

sp^3 , d^3s	4 配位	正四面体
dsp^2	4 配位	平面四角形
dsp^3	5 配位	四角錐形，または三方両錐形
sp^3d^2	6 配位	正八面体
d^2sp^3	6 配位	正八面体

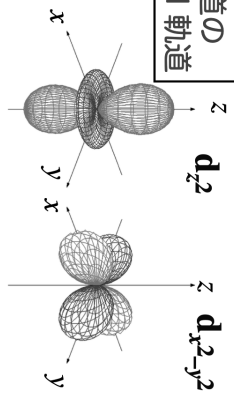
正八面体錯体では， sp^3d^2 混成軌道はイオン性錯体（外軌道錯体）， d^2sp^3 混成軌道は共有結合性錯体（内軌道錯体）とよばれる．括弧内の名称は，結合に関与する d 軌道が，内部 d 軌道であるか，外部 d 軌道であるかによって決まる． $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ や $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ のように，Co (II) の八面体型錯体では外軌道錯体であり，置換活性錯体である．また， $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ や $[\text{Co}^{\text{II}}\text{Cl}_4]^{2-}$ などのような Co (II) の四面体型錯体でも混成軌道は $4s$ ， $4p$ 軌道から成り，置換活性錯体である．一方， $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ や $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Cl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ などの Co (III) の八面体型錯体は内軌道錯体であるので，置換不活性錯体である．

	3d	4s	4p	4d	不対電子数
Co^{2+}					3
正四面体, sp^3					3
正八面体, sp^3d^2 外軌道錯体（イオン性錯体）					3
Co^{3+}					4
正八面体, sp^3d^2 外軌道錯体（イオン性錯体）					4
正八面体, d^2sp^3 内軌道錯体（共有結合性錯体）					0

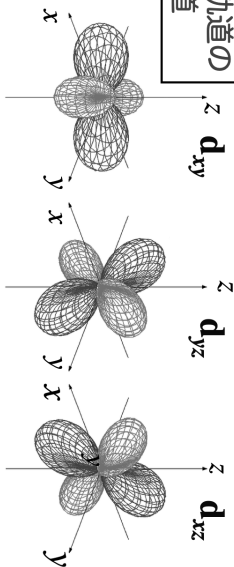
↑ ↓ : Coイオンの非結合電子
↑↓ : 配位子の結合電子

結晶場理論とd軌道の分裂

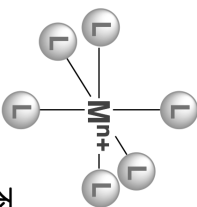
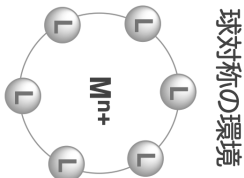
軸方向への軌道の
広がりをもちd軌道



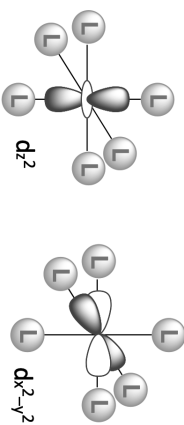
軸の間の方向への軌道の
広がりをもちd軌道



八面体結晶場中



結合軸方向へのd軌道の広がりが
配位子の孤立電子対との反発大



自由イオン
 Mn^{n+}

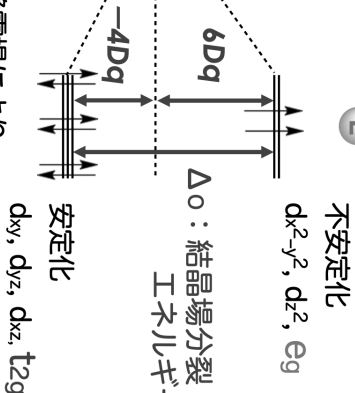
配位子(L)の静電場による
平均的不安定化

孤立した
金属イオンのd軌道
 $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$



五つのd軌道の
エネルギーはすべて等しい
(縮重している)

配位子(L)による静電場により
縮重が解け、
二種類の軌道に分裂



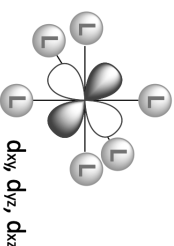
不安定化
 $d_{x^2-y^2}, d_{z^2}, e_g$

安定化
 $d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, t_{2g}$

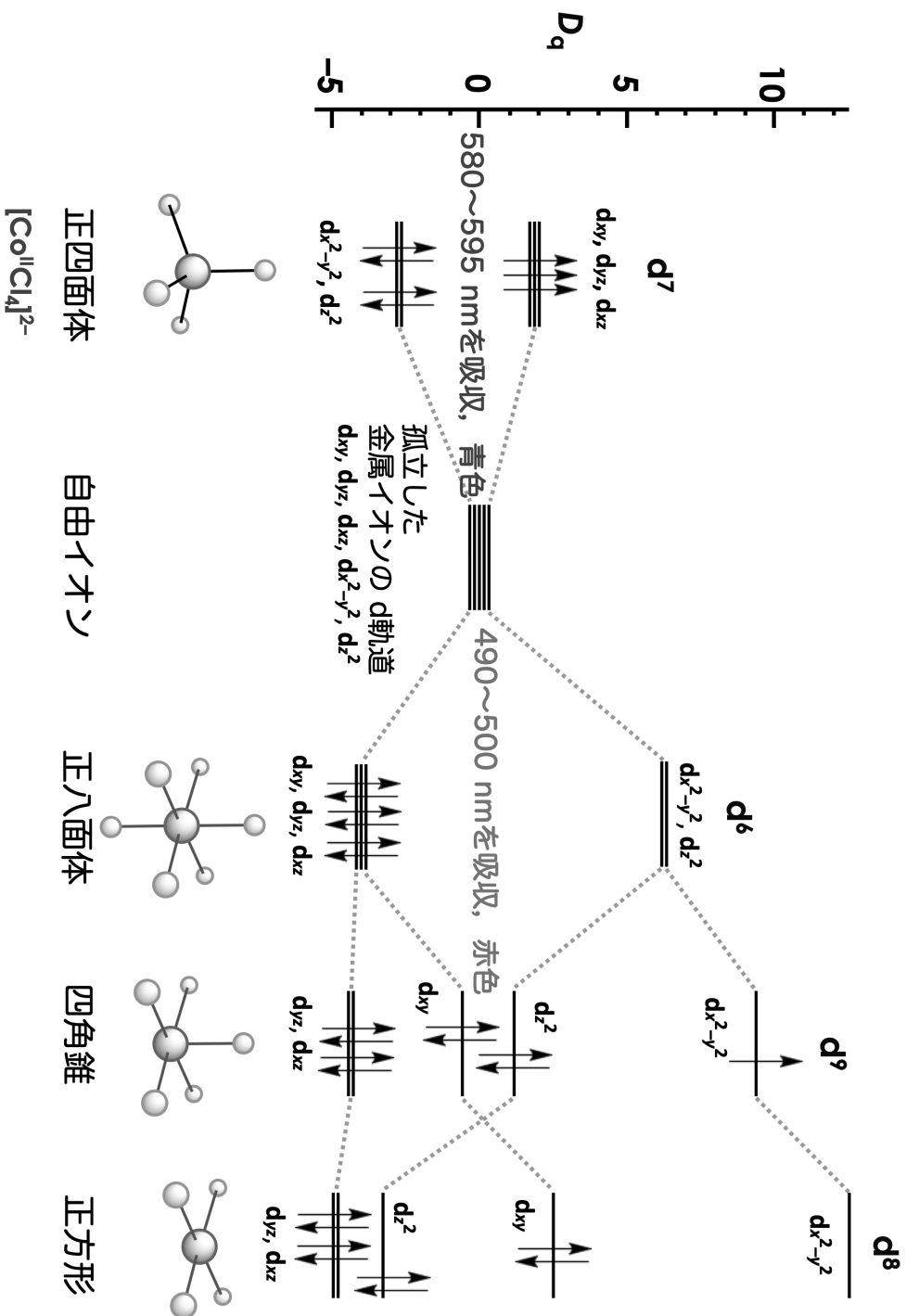
Δ_o : 結晶場分裂
エネルギー(単位 Dq)

$+6Dq \times 2 - 4Dq \times 6$
 $= -12Dq$ 安定化する
 6 配位8面体型構造をとる

結合軸の間へのd軌道の広がりが
配位子の孤立電子対との反発小



様々な配位形態におけるd軌道のエネルギー準位図



[illegible]

無機化学実験で扱ういくつかの器具（分かりにくいもの）



ピッペ

※指の押さえによるゴムの
で変形がバルブとなります



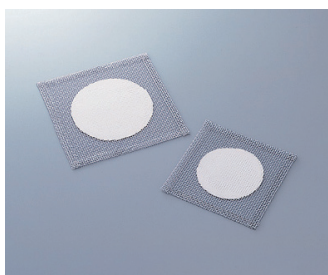
ミクロスパーテル

※スパチュラ, あるいは
スパチラとも呼びます



プラサジ

※プラスチック (ABS 樹脂)
できている薬さじです



ニューセラミック金網

※石綿（アスベスト）は使わ
れていません



三脚台



ガスバーナー

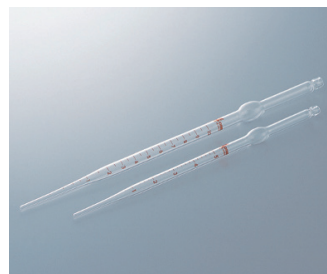


トング(または Tongues)

※ルツボ挟みとも呼びます



サンプル管瓶



駒込ピペット



メスピペット



メスシリンダー



吸引ろ過瓶
※単に吸引瓶とも呼びます



水流ポンプ（金属製）

※アスピレーターとも呼びます



水流ポンプ（テフロン製）



洗浄瓶

※単に洗瓶とも呼びます

バイルシュタイン塩素検査棒
※銅線の先に試料（塩素系ラップフィルム等）をつけ、炎の中に入れるだけです。ハロゲンが含まれていれば銅の炎色反応である鮮やかな緑色を観察することができます。

カッセロール



UV（紫外線）ランプ

※上に向けてはいけません No.2: 保留粒子径 $5\mu\text{m}$, 定性用 No.5C: 保留粒子径 $1\mu\text{m}$, 定量用



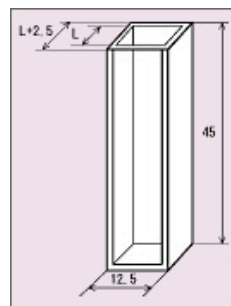
pH 試験紙

ブフナー型漏斗

磁製乳鉢（乳棒付）

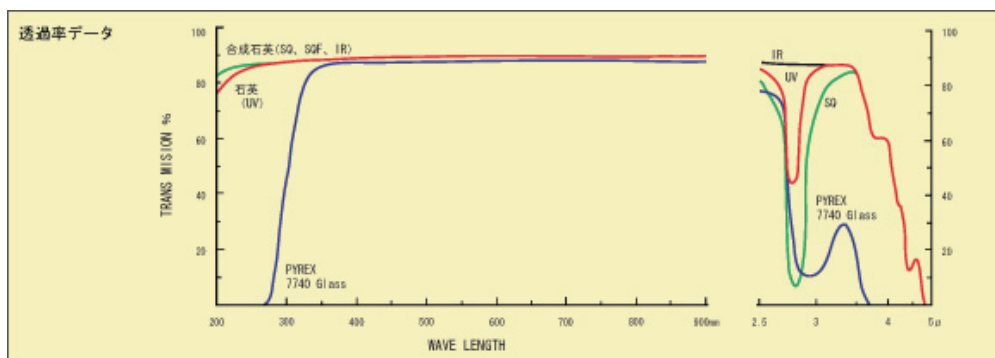
※pH 測定範囲：1～11

※スッチェとも呼びます



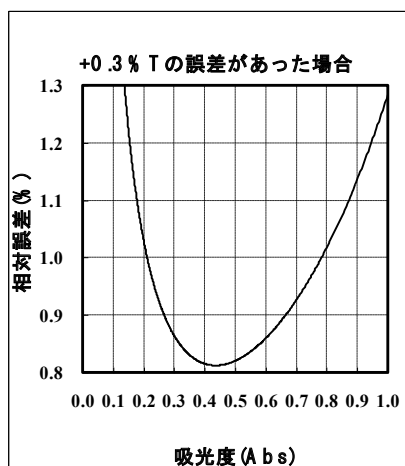
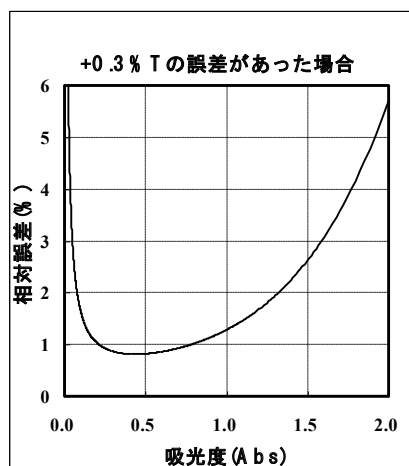
日立ダブルビーム分光光度計
U-2000 (自記分光光度計)

石英ガラスセル



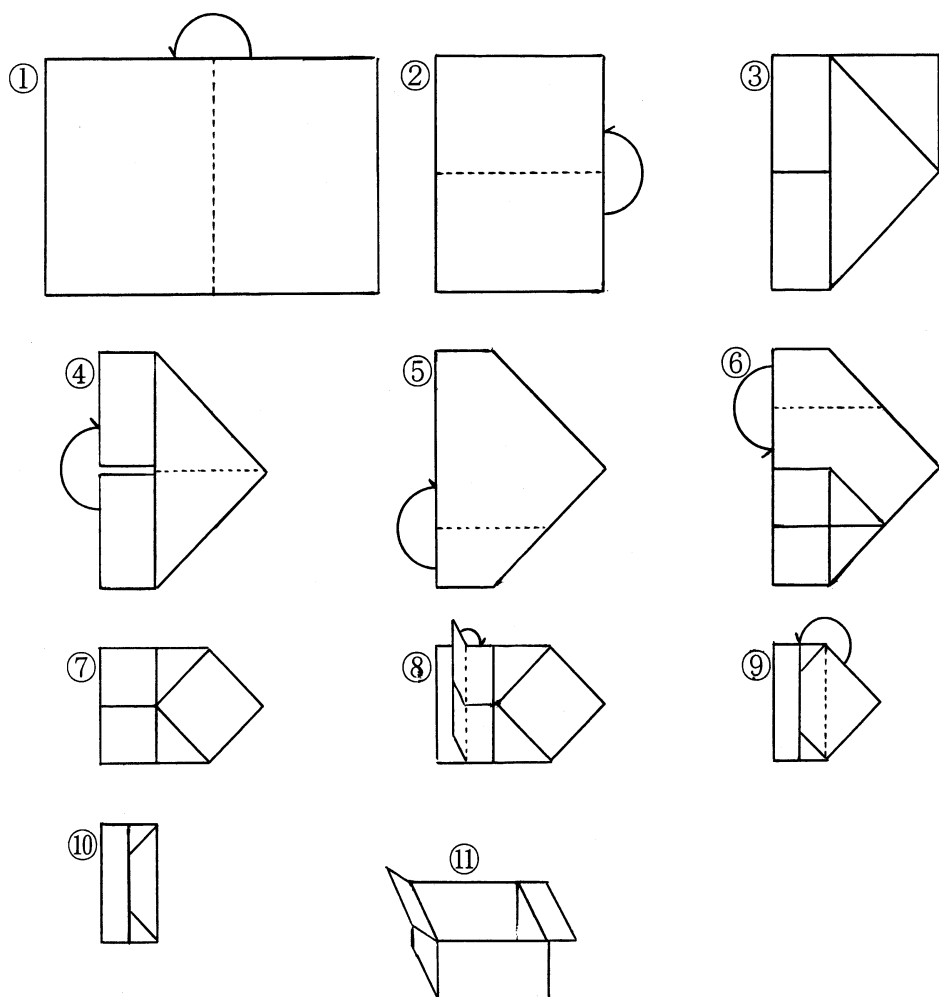
記号	材質名	特性
G	パイレックスガラス	主に可視域で使用し320nm～2.0 μmで使用できます
UV	石英ガラス	光学用石英ガラスで200nmの紫外域から2.5 μmの近赤外域で使用できます
SQ	合成石英ガラス	高純度合成石英ガラスで紫外光の透過に優れ180nmの遠紫外域から2.5 μmの近赤外域まで使用でき蛍光の少ない材質です
SQF	無蛍光石英ガラス	SQ(合成石英)よりさらに蛍光の少ない最高級合成石英ガラスで微量分析および高感度分析ができます
B	ブラック石英ガラス	セルの側面に使用する材質で側面に当たる光をカットし光の透過及び散乱などを防ぎます マイクロセルなどマスクなしで使用できます(光透過面は、SQを採用しています)
IR	赤外用合成石英ガラス	高純度無水合成石英ガラスで180nmの遠紫外から3.5 μmの赤外域まで使用できる材質で蛍光の少ない材質です

材質	波長	200nm	220nm	240nm	340nm	400nm	800nm
G	パイレックス	—	—	—	80 %以上	84 %以上	86 %以上
UV	石英	70 %以上	80 %以上	83 %以上	—	—	88 %以上
SQ・SQF	合成石英	80 %以上	82 %以上	83 %以上	—	—	88 %以上
IR	赤外用合成石英	80 %以上	82 %以上	83 %以上	—	—	88 %以上

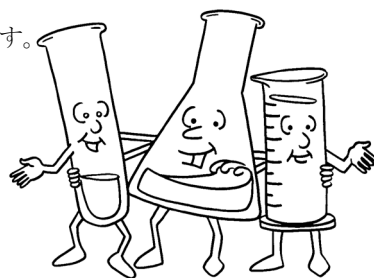


上皿天秤で大量の薬品をはかるときに便利な「薬置箱」の作り方

※ 下宿でピーナッツの殻やみかんの食べかすを捨てる簡易ゴミ箱としても使えます。



- ① 紙のきれいな面(印刷のない面)を内側にして、二つ折りにします。
- ② さらに二つ折りにします。
- ③ 開いて三角に折ります。
- ④ 反対側も三角に折ったら、開く向きを変えます。
- ⑤ 端を折り返します。
- ⑥ 反対側の端も折り返します。
- ⑦ 裏側も含め、四カ所すべての端を折り返します。
- ⑧ 端を巻くように二回折ります。
- ⑨ 裏側も同じように折ったら、反対側を折り返します。
- ⑩ 完成！ 使うときまでこの状態で保存します。
- ⑪ 使用時には広げて箱の状態にします。潮解性のある薬品には用いてはいけません。



1996年(平成8年)6月8日(土)	坂根弦太	作成
2014年(平成26年)8月25日(月)	坂根弦太	改定
2015年(平成27年)8月25日(火)	坂根弦太	改定
2016年(平成28年)8月31日(水)	満身 稔	改定
2018年(平成30年)8月22日(水)	満身 稔	改定
2019年(令和元年)9月3日(火)	満身 稔	改定
2020年(令和2年)9月8日(火)	満身 稔	改定

超伝導セラミックスの合成と評価

1. はじめに

セラミックスとは、結晶質および非晶質（ガラスなど）の非金属の無機固体材料を指し、我々の生活の中でも数多く使用されている。窓ガラスやレンガ、陶磁器などは、古くから使われてきたセラミックス材料である。これに対して、近年の科学技術の発展に合わせて、電気・光学・機械的に優れた特性を示すセラミックス材料が発見され、応用されている。代表的な材料としては、高い誘電特性を示す PZT ($\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 系) や BaTiO_3 、優れた磁気特性をもつ Mn ならびに Zn フェライト群、機械的特性に優れた YSZ (Y ドープ ZrO_2 : 安定化ジルコニア) などが挙げられる。また、エネルギー問題を解決する上で実用化が有望視されている超伝導技術においても、セラミックス材料である銅系酸化物群が発見され、その実用化が進められている。

一般にセラミックス材料の作製は、固相間の拡散現象を利用した固相反応法が用いられており、高純度原料粉末同士を混合し、高温下で焼成し反応させることで行われている。そのため、合成には焼成時の温度や雰囲気、原料の性質（物質、純度、粒径など）などが大きく関係してくる。上記の挙げた材料の多くもこの方法により作製されている。本実験では固相反応法を用いた無機固体材料の合成方法を取り上げ、代表的な超伝導セラミックス材料である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) を作製すると共に、得られた試料の特性評価を行う。

2. 理論

① セラミックス試料の合成

一般的にセラミックス試料の合成は、原料粉末同士を機械的に混合した上で、混合粉末を高温で焼成することで達成される。例えば、図 1 のように、 ABO_3 の生成は、原料 AO と原料 BO_2 との間の固相反応が担う。まず、乳鉢などを用いて原料粉末である AO と BO_2 を機械的に混合し、両原料の粒子が接触した状況にする（図 1 の左）。続いて、この状態のまま、高温（通常 1000°C 以上）下で原料粉末を焼成する。この際、両粒子の接触点から反応が始まり、構成金属イオンが生成相 ABO_3 （図 1 右の黒塗りの部分）を通過して内部拡散することで連続的に進行していく。この際、最初の反応は拡散距離が短いため速く進行するが、生成相の成長とともに拡散距離が長くなると、反応の進行は遅くなる。このような固相反応法は、単純かつ試料を得るに簡便な方法であるが、原料粉末の性質や形状によっては未反応の原料の残留や目的外の組成を持つ物質の生成も生じる（図 1 の右）。このため、反応を完結させるために、このため、一度反応させた粉末について、粉碎と高温での熱処理を何度か繰り返す必要がある。しかしながら、このような操作によっても完全に均一な拡散の実現は困難であり、しかも得られる粉末は粒径が荒く、サイズ及び形状が不均一なため焼結性が悪い、高温焼成による成分の揮発のため化学量論比の制御が困難等様々な問題が出てくる。銅系酸化物超伝導体を構成する金属は多種に渡り、またその組成も複雑であるため、固相反応法によっては高純度で均一な試料の合成は至難な場合がある。よって、均一性を向上させ成分間の反応を速やかにするためには、原料粉末を微細にし、金属成分の拡散距離が短くて済むようにすることが必要になる。このため、均一沈殿法やゾル・ゲル法に代表される化学的プロセスを重視した溶液法も利用されている。

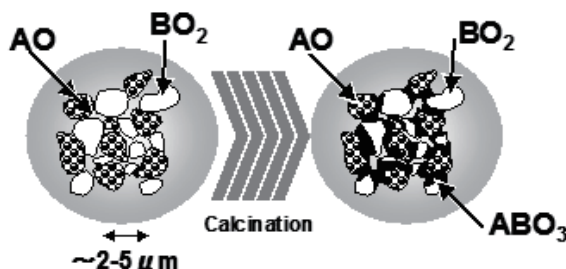


図 1 原料 AO と BO_2 を用いて、 ABO_3 を合成する際の固相反応法の概要図

② 超伝導特性

超伝導は、特定の物質がある温度(超伝導転移点: T_c)を境にして電気抵抗がゼロとなり、その温度の状態では物質内を流れる電流は減衰することなく永久に流れ続ける現象である(図 2(a))。Ti、V、Nb、Mo などの遷移金属や Pb、Hg などが超伝導を示す。この機構は一般に BCS 理論で説明されている。この理論によると、超伝導は伝導を担うキャリア(電子または正孔)が2つで対を作り(クーパー対と呼ばれている)、それらが格子振動をしている原子の間をすり抜けてゆくような現象と考えるとよい。また、超伝導体は T_c 以下では完全反磁性となり、超伝導体に外部から磁場をかけても、超伝導体内部に磁力線は入ることはできない(図 2(b))。この現象をマイスナー効果という。1986 年に J. G. Bednorz と K. A. Müller によって、従来の超伝導体に比べて高い T_c を示す銅酸化物が発見され、さらに 1987 年に C. W. Chu らによって発見された $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) は、窒素の液化温度 (77 K、 -196°C) を上回る高い T_c を示す代表的な酸化物超伝導体 (90 K、 -183°C) である。

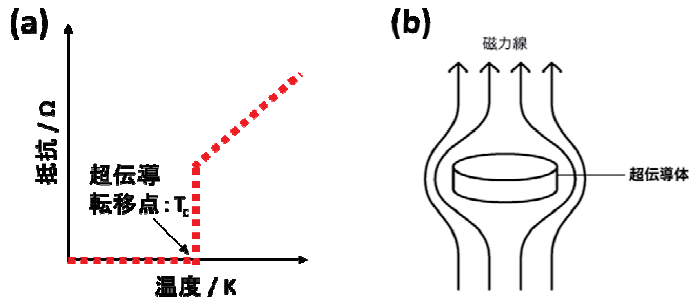


図 2: (a) 超伝導体の電気抵抗の温度依存性 (T_c 以下では電気抵抗はゼロになる)、(b) マイスナー効果 (T_c 以下では完全反磁性となり、超伝導体内部に外部の磁力線は入り込めない)

③ $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ (YBCO) の結晶学的特徴と超伝導特性

YBCO が属する銅系酸化物超伝導体に共通する結晶学的特徴は、1枚もしくは複数枚の CuO_2 面が単独あるいはグループで存在し、各々の CuO_2 面は種々多様な枚数の挿入層によって互いに隔てられていることである。今回取り上げる YBCO も図 3 に示すようにイットリウム原子をはさんだ2枚の CuO_2 面(伝導層)を含み、更に、この2枚の CuO_2 面どうしを隔てている2枚の BaO 面と1枚の Cu-O_y 面(挿入層: 電荷貯蔵層)を含んでいる。

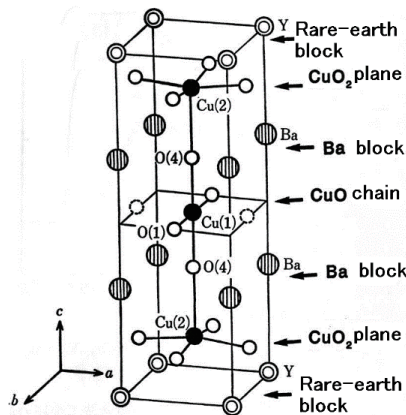


図 3 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$ の結晶構造

YBCO の CuO_2 面(伝導層)に対して、他の挿入層が超伝導現象に占める役割についてこれまで多くの議論がなされてきた。最も単純なモデルは、YBCO の挿入層が電荷貯蔵層として働き、超伝導の舞台と考えら

れている CuO₂ 面へキャリアを供給するというものである。このようなモデルは電荷移動モデルとして知られている。電荷移動モデルによれば、酸素量の増加に伴い、初め鎖をつくる銅原子の酸化数が増加し、次に電荷貯蔵層から伝導層へとホールが移動し、伝導層の正電荷のキャリア濃度すなわち伝導面内の銅原子のみかけの酸化数が増加し、結果として T_c が 92 K 程度まで増加する。なお、YBCO では、CuO_y 鎖面内の酸素の化学量論に応じて、結晶構造は $y=0.6$ 付近で正方晶から直方(斜方)晶へ転移する。

④ X 線回折法

X 線は、原子内の電子によって散乱される。この性質を利用して、原子または原子集団が作る周期的秩序性のもの(つまり、結晶)に X 線を入射させた場合、散乱光は回折を起こす。具体的には、面間隔 d の格子面に波長 λ の X 線が θ_B (入射角と格子面がなす角を指す)で入射すると、光学的反射の法則により、格子面と θ_B をなす角度に反射光が出てくる。その中で特に各散乱波の位相はそろった場合、波は干渉し互いに強め合う。この強い反射光が現れる条件は、隣り合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta_B$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい場合である(図 4)。このことを表す式を以下に示す。

$$2d\sin\theta_B = n\lambda$$

これは**ブラッグ(Bragg)の式**と呼ばれている。ここで、 d は格子間の距離、 θ_B をブラッグ角(回折角)、 n をブラッグの反射次数(通常は $n=1$)、 λ は X 線の波長である。この関係式を用いることで、X 線回折から得られたある結晶での回折ピークの角度 θ_B を使い、その結晶面の面間隔 d を実験的に求めることができる。X 線回折法は、結晶構造を明らかにする手段として汎用的な手法である。その中でも $\theta-2\theta$ 法は、最もよく使われる方法である。この方法は、試料が θ 回転しているため、回折を起こす結晶面は表面に常に平行であり、 2θ によって変化しない。そのため、配向の著しい試料ではその結晶面の回折線の強度のみが著しく大きくなる。**X 線回折法の原理と特徴(特にブラッグの式の意味)については、第 2 日目までにしっかりと理解しておくこと。**

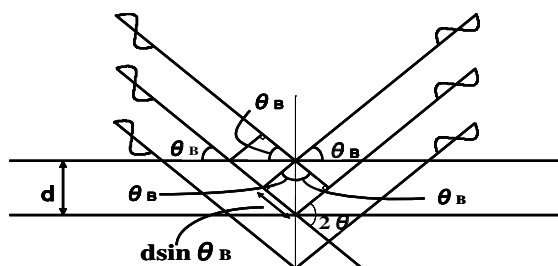


図 4 Bragg の回折条件についての説明

⑤ 電気抵抗測定

a) 電気抵抗・電気抵抗率とは

超伝導体や金属といった電気をよく流す試料については、図 5 に示す 4 端子法を用いることで、試料の電気抵抗率を正確に求めることができる。試料に一定の電流を I (アンペア)を流し、距離 L で隔てた 2 端子間の電圧 V (ボルト)を測定することで、試料の電気抵抗(R : オーム)を算出できる。

$$R = V / I \quad (1)$$

また、 R と電気抵抗率(ρ : ロー、比抵抗)とは以下の関係になる。

$$R = (\rho \cdot L) / S \quad (2)$$

ここで、 S は電流が流れる断面積である。 R はサンプルの種類だけでなく形状によっても異なるが、 ρ は物質に固有の値である。通常の金属の室温における ρ は、 $10^{-4} \sim 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ である。

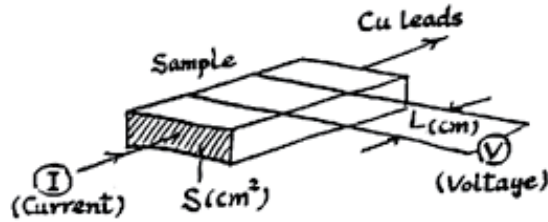


図 5 4 端子法による電気抵抗率の決定方法

b) 金属・半導体・超伝導体

物質を電気抵抗率の大きさから分類すると、電気的不良導体である**絶縁体**と良導体である**金属**とに大別できる。絶縁体の中には、低温では絶縁体であるが、室温である程度小さな電気抵抗率をもつ物質もある。このような物質は、一般に**半導体**と呼ばれる。また、金属の中には、前述のように低温で電気抵抗率が完全にゼロになる**超伝導体**がある。半導体、金属、超伝導体の電気抵抗率の温度変化の様子を図6に示す。物質の電気抵抗率は、キャリアと呼ばれる電気伝導を担う粒子の数に依存する。絶縁体では、キャリアは自由電子であり、その数は僅かにしか存在しないので抵抗率は高い。また、半導体ではキャリアとなる電子または正孔が熱励起により発生するため導電性を示すが、温度を下げると減少するため、生成するキャリアは減少し、絶縁体のように抵抗率が高くなる。一方、金属にはきわめて多くの自由電子が存在する。温度を下げて金属中の自由電子の数はほぼ一定であるが、結晶格子の熱振動が減少する分だけ自由電子は動きやすくなり、抵抗率は減少する。低温における金属の抵抗率は金属中に含まれる不純物の量によってほぼ決まり、温度によらず一定となる。これを残留抵抗といい、純粋な金属ほど残留抵抗が小さくなる。超伝導は、低温において伝導を担うキャリア(例えば、電子や正孔)がクーパー対といわれる超伝導状態をつくることによって起こる。この現象が出現する温度が先に述べた T_c である。

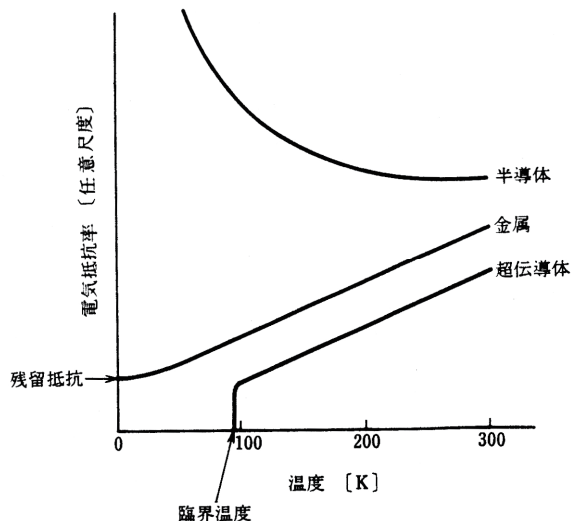


図 6 金属・半導体・超伝導における電気抵抗率の温度変化

3. 実験手順

① 原料の混合と仮焼成

YBCO 試料の作製は、図 7 に示す手順で進める。

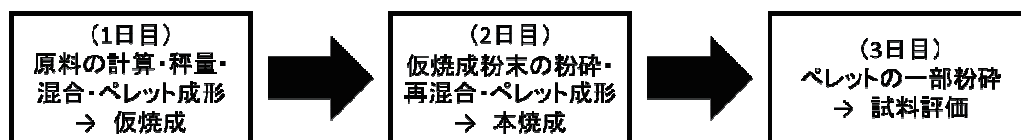


図 7 試料作製のスケジュール

[器具]

電卓(各自持参すること)、薬包紙、薬さじ、スパチュラ、ポリマーシート、電子天秤、アルミナ乳鉢、アルミナボート、電気炉、トンクス、ペレット成型器

[試薬]

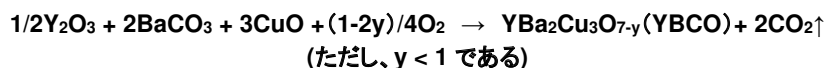
酸化イットリウム、炭酸バリウム、酸化銅(II)

[準備]

秤量を正確に行うため、予め電子天秤の電源を入れておく(30 分程度放置)。

[計算]

原料である酸化イットリウム、炭酸バリウム、酸化銅(II)を高温下で焼成すると、大気中の酸素も含めて以下の式に示す反応が起こり、YBCO が生成する。



上記の反応式から $Y_2O_3:BaCO_3:CuO$ のモル比率は、 $1/2:2:3$ となる。このことを考慮して原料の採取重量を求める。実験前に**原料の総重量は実験までに伝える**ので、それに基づき各原料の採取量を 1mg の桁まで計算する。**各原料の分子量は予め各自で調べておくこと。**

(ポイント 1 → 高温下での焼成では、酸素は原料だけでなく、大気から断続的に供給されると考える)

[秤量]

採取重量を算出した後、電子天秤を用いて各原料粉末を採取する。採取方法は、まず、薬包紙を秤量皿にのせた状態で天秤の重量表示をゼロにし、それから各原料粉末を秤量する。この際、天秤皿上や周囲に原料粉末をこぼさないように注意する。こぼしてしまった場合には、各自責任をもってきれいにふき取る。薬包紙は原料毎に必ず新しいものを使用しなければならない。秤量した原料は、こぼさないように注意しながらアルミナ乳鉢へ入れていく。

(ポイント 2 → 原料粉末の純度を確認すること)

[原料の混合]

乳棒、乳鉢、OHP シート、スパチュラをエタノールで拭き、秤量した原料粉末を乳鉢の中へ入れ、外へ飛び散らさないように注意しながら混ぜていく。混ぜて行くに連れ原料粉末は乳鉢全体に広がってしまうので、ある程度混ぜた後に OHP シートを使い、原料粉末を乳鉢の中心へ戻す。この操作を繰り返しながら、混合粉末の色が均一になるまで混合する。

混合粉末の色が均一になったら、少量のエタノールを入れ、粉末になるまで混合する(二回以上行う)。

(ポイント 3 → 必ずマスクを着用すること)

[仮焼成の準備]

OHP シートを使い、混合した原料粉末を対角線上の折り目をつけた薬包紙上へ採取する。そして、SA の方で用意したアルミナるつぼのふたの中に混合粉末を入れる。この際、粉末はるつぼのふたの中で均等に平たんによう入る。仮焼成は TA の方で行うため、所定の場所に班名を書いて置いておくこと。電気炉で焼成する。

(ポイント 4 → 混合した粉末を「山」のようにして積むと、焼成の際に粉末の中で温度勾配ができ、未反応な部分ができてしまう。)

[仮焼成→ TA が行う]

焼成条件は以下のスケジュールで行う。YBCO の溶融分解温度は、960~1000℃ の間にあるので、その温度よりも低めの温度で焼成を行う。

ステップ 1 → 室温から 920℃まで 10℃/分で昇温する。

ステップ 2 → 920℃で大気中 8 時間保持する。

ステップ 3 → 920℃から室温まで自然放冷する。

(ポイント 5 → ステップ 1 において昇温速度を遅くする理由はなぜか？考えてみよう。)

[アルミナ乳鉢・ペレット成形器の洗浄]

混合した原料粉末を電気炉へ移した後、アルミナ乳鉢の洗浄を行う。残った混合した原料があれば、アルミナ乳鉢から取り、所定のビーカーに入れる。次に TA から希塩酸を受け取り、アルミナ乳鉢に入れ、何度か乳鉢棒で攪拌する。このとき、残留していた原料粉末は希塩酸により溶解する。十分攪拌し残留物が確認されなくなったら、希塩酸を廃液用ビーカーに入れ、さらに数回ほど水でアルミナ乳鉢内部を洗浄する。洗浄液は、同じ廃液ビーカーに入れる。その後、スポンジと水で十分洗い流した後、純水で置換させる。最後にエタノールを浸したキムワイプで全体をふき、所定の位置で乾燥させる。マスクは二日目以降も使用するので捨てずに保管しておくこと。一方、ペレット成形器については、TA の指示の元に塩酸とクレンザーを用いて付着物を除去した後、純水の中で超音波洗浄する。洗浄後、エタノールでしっかりと水分をふき取り、所定のデシケーターに保管する。

② 抵抗値測定の前準備と確認

3 日目に行う超伝導体の電気抵抗測定では、4端子法を用いる。4端子法は、2端子法に比べて、低い抵抗値を有する試料の電気抵抗を正確に測定できる。ここでは、超伝導体の測定に備えて、電源およびマルチメータの使い方をマスターすると共に、銅線の抵抗の温度依存性測定を行い、予め操作手順を確認する。

[4端子法による測定]

電源、電圧計、電流計を用いて抵抗値を測定する場合、図 8 のように結線する。4端子法の結線も基本的にこれと同じであるが、電圧測定用の端子を試料に直接取り付け点(図 4 参照)に特徴がある。図 8 のような配線で測定を行うとすると、マルチメータは電圧測定用と電流測定用の 2 台必要となる。具体的な手順は以下の通りである。

- ① まず参考として、2 端子による測定を行う。0.1Ω 抵抗素子の両端とマルチメータの+極と-極に接続する。
- ② この状態で、マルチメータの測定モードを 2 端子抵抗にすると、抵抗値が表示される。これを記録する。
- ③ 次に、4 端子で測定するため、図 8 のように結線する。このとき 2 台のマルチメータは電圧計および電流計として使用する。それぞれマルチメータの電圧端子と電流端子を間違えないこと。配線が終わったら、教員もしくは TA に必ずチェックしてもらうこと。また、許可なく電流の電源を入れないこと(重要:感電の恐れがある!!)。

- ④ 両方のマルチメータのパワーを ON にする。マルチメータのレンジは必ず **AUTO** にしておく。マルチメータの **AVERAGE** のランプがついている場合は消しておく。
- ⑤ 端子の接触がないことを確認してから、定電流電源のパワーを ON にする。電圧のダイヤルを数回まわしたのち、電流のダイヤルをゆっくり慎重にまわしていき、 0.1Ω 抵抗素子に **100 mA 程度**の電流を流す。
- ⑥ 電流値と電圧値を測定する。測定中は電源が定電流(CC)モードで作動しているか常にチェックする。負荷が変わると、自動的に CC モードから定電圧(CV)モードに変わることがある。
- ⑦ 測定した電流値と電圧値から 4 端子法で測定した抵抗値を計算する。

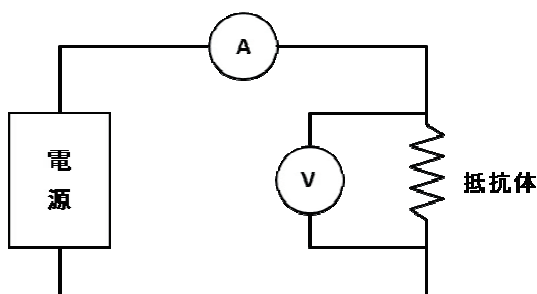


図 8 電流計、電圧計を使った 4 端子法での抵抗測定回路

（注意点） 直流電源を用いて一定量の電流を流すので、感電には十分注意する。特に電源をONにしている状態で、絶対に電源やマルチメータの端子に触れないこと！！

（1 日目の実験はここで終了）

③ 仮焼成粉末の再混合と本焼成（→ 2 日目の実験はここからスタート）

[仮焼成粉末の粉碎と再混合]

仮焼成した粉末を電気炉から取り出す。この際、試料粉末の色を確認する（原料粉末が化学量論通りに反応していれば、黒色粉末のはずである）。続いて、YBCO 試料の結晶相の確認は、粉末 X 線回折法を用いて行う。乳棒、乳鉢、OHP シート、スパチュラをエタノールで拭き、次にマスクを着用し、仮焼成した粉末を乳鉢の中へ入れ、外へ飛び散らないように注意しながら粉碎する。この際、乳棒でゴリゴリ押し当てながらゆっくり粉碎していく。粉碎後、少量のエタノールを入れ、粉末を第 1 日目の要領で再度混合していく。乳鉢全体に広がってしまうので、ある程度混ぜた後に OHP シートを使い、粉末を乳鉢の中心へと戻すこと。なお、試料が十分に粉末化されていないと、X 線回折装置にセットする際、ガラスホルダーからこぼれてしまう恐れがある。そのため、試料はしっかり粉末にすること。

（ポイント 6 → この段階で仮焼成粉末を再混合する理由を考えてみよう。）

[仮焼成粉末の結晶相同定]

まず、試料粉末を専用のガラスホルダーにセットする。0.5 グラム程度の試料粉末をエタノールできれいに拭いたガラスホルダーの落とし込みの部分（すりガラス状の箇所）に載せる。次に同じくきれいた平らなガラス板を仮焼成粉末の上に置き、ガラス板を上下（また左右）に動かし、仮焼成粉末を慣らししていく。このように試料を慣らすことで、余分な粉末は取り除かれ、落とし込みの部分に仮焼成粉末が固定される。そして、試料ホルダーを TA に渡す。そして、測定資格のある TA が X 線回折装置にセットし、 $2\theta/\theta: 10\sim 70^\circ$ を $10^\circ/\text{分}$ の走査速度で回折パターンを測定する。得られた回折パターンの紙を TA から受け取ったら、出現したピークの 2θ 位置と強度から International Centre for Diffraction Data (ICDD) を用いて、仮焼成粉末の結晶相を同定する。解析手順は、“化学実験・無機化学”の X 線回折の項目を参照のこと、また YBCO を含む複数の物質の ICDD データを補足資料として記載しているので参照のこと。なお、同定の際、YBCO に該当しないピークがあれば、次に予想される不純物 (Y_2BaCuO_5 , BaCuO_2) や原料 (BaCO_3 , CuO , Y_2O_3) の ICDD カードを参照し、残りのピーク

の帰属を行う。本実験が大きく失敗しなければ、試料の主相は YBCO であるので、不純物の量は YBCO よりも少ないことになる。よって、YBCO 以外の不純物を調べる場合、不純物の XRD の一番目または二番目に強いピークの 2θ 値を調べると効率的である。帰属したピークを物質毎にまとめ、それぞれの物質の ICDD データを比較し、試料内の結晶相を同定する。

[ペレット成型] (→ 2 日目の実験後に TA が行う。操作方法を確認しておくこと)

X 線回折測定後、仮焼成粉末を乳鉢の中に戻し、再度混合する。続いて、OHP シートを使い粉末すべてを対角線上の折り目をつけた薬包紙上へ採取する。次にエタノールできれいに洗浄した加圧成型筒の中へ移す。粉末を入れた後、軽く成型器をゆすり、粉末を均一に詰まるようにする。そして、成型筒に試料を加圧するためのダイスを慎重にセットする。このときダイスは、必ず真っ直ぐに入れなければならない(傾いた状態で入れると、加圧した際、成型筒内部をダイスが削ってしまう恐れがある)。加圧器に成型筒をセットした後、油圧ポンプを用いて慎重に約 400kg/cm³ まで加圧し、10 分間ほど放置する。放置後、さらに 600kg/cm³ まで徐々に加圧していき、到達後 30 分間ほど放置する(この条件については、当日の湿度や粉末の状態によって変更するので、予め教員や TA に確認すること)。放置後、成型筒への加圧を止め、成型筒から円状に成型した試料(ペレット)を取り出す。ペレットは非常に脆いためピンセットを使い慎重に取り出し、アルミナボート(またはるつぼのふた)に乗せ、電気炉で焼成する。

[本焼成] (→ 2 日目の実験後に TA が行う。操作方法を確認しておくこと)

本焼成は、以下のステップ 1~5 で行う。

- ステップ 1 → 室温から 920℃まで約 1 時間かけてゆっくり昇温する。
- ステップ 2 → 920℃で大気中 8 時間保持する。
- ステップ 3 → 920℃から 400℃まで 1℃/分で放冷させる。
- ステップ 4 → その後 400℃で 10 時間保持する(アニール処理)。
- ステップ 5 → 400℃から室温まで自然放冷する。

(ポイント 7 → ステップ 4 において長時間アニール処理を行うのはなぜか?)

④ 透明導電膜の抵抗率の温度依存性測定

1 日目で準備した抵抗値測定装置を用いて、透明導電膜である SnO₂ 薄膜の抵抗率を 4 端子法で測定する。抵抗率測定に必要な膜の断面積および電圧端子間の距離はノギスで測定する(ノギスの使用方法がわからない時は TA に聞くこと)。なお、膜厚は 150nm とする。なお、参考までに SnO₂ 薄膜の抵抗率の文献値は 5~10×10⁻⁴ Ω・cm である。

次に試料の測定装置へのセッティング方法について説明する。

- (1) 絶縁のため試料設置部分の銅板をテフロンテープで巻く。
- (2) 教員または TA を呼び、透明導電膜とクリップとの間での導通が十分に取れているかを確認する。
- (3) 試料基板をワニ口クリップ 4 本で挟み、リード線に接続する。クリップ 4 本のうち内側 2 本が電圧測定用、外側 2 本が電流供給用である。基板をクリップで挟むときは、接触抵抗を小さくするためにできるだけ深く挟む。また、クリップが隣のクリップに接触しないように注意する。
- (4) クリップを挟んだ時点で一度抵抗を測る(マルチメータの抵抗測定モードで)。もし kΩ オーダーの抵抗があれば、接触不良になっていると考えられるので、挟み直す。
- (5) 試料をワニ口クリップごとテフロンテープで銅板に巻き付けて固定する。この時同時に熱電対を基板の裏側(ガラスなので絶縁)にしっかりと接触させて、それをテープに巻き込んで固定する。熱電対と試料の導電面が電氣的に接触しないように注意する。
- (6) 電気抵抗測定装置をスタンドに固定し、必要な配線を行なう。このとき電気抵抗測定器のリード線の被覆が十分むけていないと、接触不良の原因になるので注意。
- (7) 熱電対線、ゼロ接点用容器、マルチメータ(温度測定用)の接続を行う。接続後、製氷機から氷を取り、ゼロ接点容器の中に少量の水と一緒に入れる。この際、容器のガラス管を破損しないように注意すること。
- (8) デュワーの中に寒剤である液体窒素を入れる。液体窒素が直接皮膚につくと低温やけどを起こすので

十分注意する。液体窒素のくみ出しとデュワーのセッティングは教員または TA が行うので申し出ること。

続いて、透明導電膜の電気抵抗率の温度依存性測定を行う。

- (1) 接続を再度確認した後、電源の電流出力を 50mA 程度に調整する(教員か TA に確認してもらうこと)。
- (2) 測定温度は熱電対の起電力(V)から見積もる。つまり、所望の測定温度に対する起電力を補足資料の換算表の中から見つけ、マルチメータに表示される起電力になるようにジャッキの高さを調整する。
- (3) 図 9 に示すように、ジャッキを徐々に上げていきながら試料の温度を制御する。
- (4) 測定温度は、以下の通りである。なお、下記の温度を基準に $\pm 0.1\text{mV}$ 以内の誤差になるように温度調整してみる。なお、 -196°C は試料を液体窒素に完全に付けた状態である。

(ステップ) 室温(25°C) $\rightarrow 0^\circ\text{C} \rightarrow -30^\circ\text{C} \rightarrow -60^\circ\text{C} \rightarrow -90^\circ\text{C} \rightarrow -120^\circ\text{C} \rightarrow -150^\circ\text{C} \rightarrow -180^\circ\text{C} \rightarrow -196^\circ\text{C}$

- (5) 液体窒素温度(-196°C)まで測定した後、ジャッキを下げて試料を室温まで戻す。この際、試料に霜がついているので、ジャッキを下げた後、教員または TA を呼び、デュワーを取り除いてもらう。
- (6) 霜が完全に取れるまで試料を放置しておく(試料の回収は TA が行う)。また、電気抵抗測定装置は線がからまないようにしてスタンドに固定しておくこと。

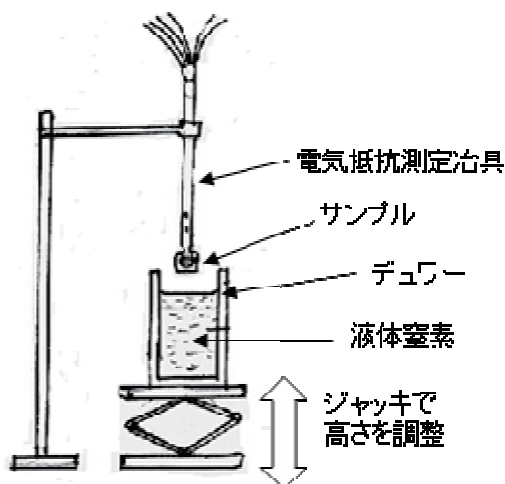


図 9 試料の抵抗率測定装置のセッティング

(2 日目の実験は、ここで終了)

⑤ 超伝導セラミックスの評価（→ 3 日目の実験は、ここから開始）

[結晶相の同定]

焼成したペレットを電気炉からトンクスを使い慎重に取り出す。このとき、試料粉末の色を確認する（YBCO であれば黒色の粉末であるが、緑色が混ざった場合は不純物の可能性がある）。作製した YBCO 試料の結晶相の確認は、仮焼成時の評価方法と同様に行う。まず、ペレット試料をアルミナ乳鉢内で粉碎し、その 1/2 程度を微粉末にする。残りの 1/2 は、電気抵抗測定に用いるので絶対に粉碎しないこと。以下の手順は、2 日目のページを参照すること。

見積もった YBCO のピークの 2θ 位置とそれに対応する面指数から YBCO の格子定数を Bragg の式を用いて算出してみる。YBCO の結晶構造は斜方晶であり、同定した YBCO のピークから算出した面間隔 d を使い、格子定数を求める。Bragg の式については、各自、予め理解して実験に臨むこと。

[評価: 電気抵抗測定]

a) 試料の測定装置へのセッティング

- (1) 絶縁のため試料設置部分の銅板をテフロンテープで巻く。
- (2) 超伝導試料とクリップとの接触をよくするため、超伝導試料に Au 電極をつける。まず、超伝導ペレットの表面を目の細かい紙やすりで軽くこする。続いて、TA の指示のもとに Au ペーストを超伝導体の表面に塗る。電極は 4 端子法用に電極測定用 2 箇所と電流用 2 箇所である。ペーストを付けた後、ドライヤーもしくは乾燥器 (80°C) で乾燥させる。
- (3) 試料をワニ口クリップ 4 本で挟み、リード線に接続する。クリップ 4 本のうち内側 2 本が電圧測定用、外側 2 本が電流供給用である。ペレットをクリップで挟むときは、接触抵抗を小さくするためにできるだけ深く挟む。また、クリップが隣のクリップに接触しないように注意する。
- (4) クリップを挟んだ時点で一度抵抗を測る（マルチメータの抵抗測定モードで）。もし $k\Omega \sim M\Omega$ オーダーの抵抗があれば、接触不良になっていると考えられるので挟み直す。
- (5) 試料をワニ口クリップごとテフロンテープで銅板に巻き付けて固定する。この時同時に熱電対をテープに巻き込んで固定する。熱電対が試料と電氣的に接触しないように注意する。
- (6) 電気抵抗測定装置をスタンドに固定し、透明導電膜の時と同様に必要な配線を行なう。
- (7) 製氷機から氷を取り、少量の水とゼロ接点容器の中に一緒に入れる。
- (8) デュワーに液体窒素を入れ、セッティングする（教員または TA に申し出でセッティングまで行ってもらふこと）。
- (9) 測定の準備が完了したら、実際の測定に入る前に TA もしくは教員に配線等をチェックしてもらうこと。

b) 電気抵抗率の温度依存性測定

- (1) 抵抗値の測定方法は 4 端子法で行う。電流の値は 100 mA とする。
- (2) 透明導電膜の測定と同様に、ジャッキを調整し室温から温度を下げながら、試料の電気抵抗率、その時の温度を測定する（図 9 も参照のこと）。
- (3) 測定方法は、以下の通りである。ステップ 1 では室温から -150°C までを約 -30°C 刻みで測定していき、ステップ 2 では超伝導状態を観察するため、-5~-6°C 刻みで細かく測定していく。
(ステップ 1) 室温 (25°C) → 0°C → 30°C → 60°C → 90°C → 120°C → 150°C
(ステップ 2) -170°C → -175°C → 180°C → 185°C → 190°C → -196°C
- (4) 液体窒素温度 (-196°C) まで測定した後、逆に温度を上げていきながら同様の測定をする（時間がなければ省略するので、測定前に教員や TA に確認すること）。
- (5) 測定終了後、ジャッキを下げて試料を室温まで戻す。この際、試料に霜がついているので、ジャッキを下げた後、教員または TA を呼び、デュワーを取り除いてもらう。
- (6) 霜が完全に取れるまで試料を放置しておく（試料の回収は TA が行う）。また、電気抵抗測定装置は線がからまないようにしてスタンドに固定しておく。

[評価:マイスナー効果の観察]

液体窒素は室温に比べてはるかに低温であり、非常に危険である。よって、この箇所は取扱になれた教員が行い、学生はその様子を観察する。まず粉碎した試料の欠片をピンセットでつまみ、シャーレの中に入れる。次に市販の永久磁石(強力なものが良い)もシャーレの中に入れる。次に用意した液体窒素を注意しながら、シャーレの中の試料と磁石を冷却する。両方が十分に冷えたことを確認した後、手袋をした状態でピンセットを使い、試料片を磁石の上に載せる。もし試料中に YBCO 相が含まれていれば、試料は超伝導状態となり磁石から磁場を排除する(完全反磁性を示す)ので、結果として試料片は磁石上で浮く。

4. レポートについて

レポートの構成は、①結言→②実験方法→③結果→④考察→⑤まとめの順で作成していくとよい。以下に、本実験に関する「結果」と「考察」の箇所での記述内容について説明する。

[結果の内容]

「結果」のパートでは、以下のような事柄を記述するとよい。

- (1) 作製した YBCO 試料粉末の X 線回折パターンに出現するピークの位置と強度から、試料に含まれている物質を同定する。縮尺した X 線回折パターンをレポートに張り、同定した物質名は表を用いてわかりやすくまとめる。
- (2) 試料中に含まれる YBCO の格子定数を算出する。YBCO は直方(斜方)晶であるので、下記の式を用いて格子定数を計算すること。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

- (3) 超伝導試料の電気抵抗測定について、横軸に絶対温度、縦軸に電気抵抗率をとり測定結果をグラフ化する。 T_c を決定する。
- (4) 作製した試料のマイスナー効果観察の結果を記述する(持ち込んだデジカメで撮影してもよい)。
- (5) 2 日目で測定した透明導電膜(ITO)の抵抗率の温度測定データについても超伝導試料の場合と同様にグラフ化し、付録としてレポートにつけること。

[考察の内容]

「結果」を踏まえて、「考察」のパートでは以下の事柄に基づいて記述する。「考察」の内容は、レポート評価に大きく影響するので、必ず記述すること。なお、考察に必要な資料は、以下のホームページにリンクを貼っておくので、各自でダウンロードして参考(URL: <http://www.chem.ous.ac.jp/~satoy/>)。

- (1) 実験結果より、本実験で目的とした物質(YBCO)が作製できた理由、または作製できなかった(もしくは不純物と混相になった)理由について述べる。試料の作製方法(固相反応法)上での問題点(原料粉末の粒径、混合度合い、焼成温度など)をポイントして考えて、A4紙1枚程度にまとめてみる(勿論、1枚以上でも構わない)。仮焼成後の粉末と本焼成後の粉末のX線回折パターンの違いや試料の色からも上記の点を考察することができる。
- (2) ①で述べた問題から、更に高純度の YBCO 試料を作製するにはどのような方法があるか? 固相反応法での欠点とその欠点を克服するためにはどのような方法があるか、考えてみるとよい。
- (3) 電気抵抗測定から試料の T_c と文献値との比較・検討してみる。
- (4) YBCO で観察されたマイスナー効果について、さらに詳しく調べてみよう(例えば、なぜ超伝導状態の時に、磁石の上で YBCO は“固定”された状態でいられるのか?)。
- (5) 透明導電膜(ITO)の抵抗率の温度依存性から、ITO の電気的性質を検討してみる。

5. 演習問題

- (1) 2 端子法と 4 端子法で異なる抵抗値が得られる原因を考えよ。

- (2) 電気抵抗と電気抵抗率との違いを述べよ(ヒント:2-⑤で示した2つの式を参考にして説明せよ)。
- (3) 金属、半導体、超伝導の違いを電気抵抗の温度依存性から説明せよ。
- (4) 代表的な超伝導物質とその T_c を列挙せよ(ヒント:金属系、セラミックス系、有機系など)。
- (5) 一般的なセラミックス材料の特徴(電気・機械的性質など)を、金属やプラスチックなどの材料と比較せよ。
- (6) 固相反応法以外のセラミックスの合成法を2つ取り上げ、その特徴を簡単に述べよ。

6. 参考資料

(全般的な無機固体物質に関する参考書)

- ① 平尾一之ら著「無機化学 –その現代的アプローチ–」東京化学同人

(セラミックス材料に関して)

- ① 平尾一之ら訳「入門 固体化学」化学同人
- ② 柳田博明著「セラミックスの化学 第2版」丸善
- ③ 曾我直弘著「初級セラミックス学」アグネ

(固相反応に関して)

- ① 東京工業大学工学部無機材料工学科著「セラミックス実験 無機材料工学科3年次学生実験テキスト」内田老鶴園
- ② 日本セラミックス協会編「セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形—」日本セラミックス協会
- ③ 水田進ら編「固体電気化学 実験法入門」講談社
- ④ 小松和蔵ら訳「セラミックス材料科学入門 基礎編・応用編」内田老鶴園

(X線回折に関して)

- ① 松村源太郎訳「カリティ・新版 X線回折要論」アグネ承風社
- ② 加藤範夫著「X線回折と構造評価」朝倉書店
- ③ 加藤誠軌著「X線回折分析」内田老鶴園

(高温超伝導材料に関して)

- ① 立木晶ら編「高温超伝導の科学」裳華房
- ② 恒藤敏彦著「超伝導体の化学と物理」三共出版
- ③ 村上雅人著「高温超伝導の材料科学：応用への礎として」内田老鶴園

(作成・改訂履歴)

- ・2017年6月・第1校作成 (佐藤)
- ・2017年8月・第1校改訂 (佐藤)
- ・2018年8月・第1校改訂 (佐藤)
- ・2019年9月・第1校改訂 (佐藤)
- ・2021年9月・第1校改訂 (佐藤)

補足資料①:クロメル・アルメルの規準熱起電力表

クロメル-アルメルの規準熱起電力表 (JIS C1602-1981)

Chromel - Alumel

単位 μV

温度 (°C)	0	-1	-2	-3	-4	-5	-6	-7	-8	-9	温度 (°C)
-270	-6458										-270
-260	-6441	-6444	-6446	-6448	-6450	-6452	-6453	-6455	-6456	-6457	-260
-250	-6404	-6408	-6413	-6417	-6421	-6425	-6429	-6432	-6435	-6438	-250
-240	-6344	-6351	-6358	-6364	-6371	-6377	-6382	-6388	-6394	-6399	-240
-230	-6262	-6271	-6280	-6289	-6297	-6306	-6314	-6322	-6329	-6337	-230
-220	-6158	-6170	-6181	-6192	-6202	-6213	-6223	-6233	-6243	-6253	-220
-210	-6035	-6048	-6061	-6074	-6087	-6099	-6111	-6123	-6135	-6147	-210
-200	-5891	-5907	-5922	-5936	-5951	-5965	-5980	-5994	-6007	-6021	-200
-190	-5730	-5747	-5763	-5780	-5796	-5813	-5829	-5845	-5860	-5876	-190
-180	-5550	-5569	-5587	-5606	-5624	-5642	-5660	-5678	-5695	-5712	-180
-170	-5354	-5374	-5394	-5414	-5434	-5454	-5474	-5493	-5512	-5531	-170
-160	-5141	-5163	-5185	-5207	-5228	-5249	-5271	-5292	-5313	-5333	-160
-150	-4912	-4936	-4959	-4983	-5006	-5029	-5051	-5074	-5097	-5119	-150
-140	-4669	-4694	-4719	-4743	-4768	-4792	-4817	-4841	-4865	-4889	-140
-130	-4410	-4437	-4463	-4489	-4515	-4541	-4567	-4593	-4618	-4644	-130
-120	-4138	-4166	-4193	-4221	-4248	-4276	-4303	-4330	-4357	-4384	-120
-110	-3852	-3881	-3910	-3939	-3968	-3997	-4025	-4053	-4082	-4110	-110
-100	-3553	-3584	-3614	-3644	-3674	-3704	-3734	-3764	-3793	-3823	-100
-90	-3242	-3274	-3305	-3337	-3368	-3399	-3430	-3461	-3492	-3523	-90
-80	-2920	-2953	-2985	-3018	-3050	-3082	-3115	-3147	-3179	-3211	-80
-70	-2586	-2620	-2654	-2687	-2721	-2754	-2788	-2821	-2854	-2887	-70
-60	-2243	-2277	-2312	-2347	-2381	-2416	-2450	-2484	-2518	-2552	-60
-50	-1889	-1925	-1961	-1996	-2032	-2067	-2102	-2137	-2173	-2208	-50
-40	-1527	-1563	-1600	-1636	-1673	-1709	-1745	-1781	-1817	-1853	-40
-30	-1156	-1193	-1231	-1268	-1305	-1342	-1379	-1416	-1453	-1490	-30
-20	-777	-816	-854	-892	-930	-968	-1005	-1043	-1081	-1118	-20
-10	-392	-431	-469	-508	-547	-585	-624	-662	-701	-739	-10
0	0	-39	-79	-118	-157	-197	-236	-275	-314	-353	0
温度 (°C)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	温度 (°C)
0	0	39	79	119	158	198	238	277	317	357	0
10	397	437	477	517	557	597	637	677	718	758	10
20	798	838	879	919	960	1000	1041	1081	1122	1162	20
30	1203	1244	1285	1325	1366	1407	1448	1489	1529	1570	30
40	1611	1652	1693	1734	1776	1817	1858	1899	1940	1981	40
50	2022	2064	2105	2146	2188	2229	2270	2312	2353	2394	50
60	2436	2477	2519	2560	2601	2643	2684	2726	2767	2809	60
70	2850	2892	2933	2975	3016	3058	3100	3141	3183	3224	70
80	3266	3307	3349	3390	3432	3473	3515	3556	3598	3639	80
90	3681	3722	3764	3805	3847	3888	3930	3971	4012	4054	90
100	4095	4137	4178	4219	4261	4302	4343	4384	4426	4467	100
110	4508	4549	4590	4632	4673	4714	4755	4796	4837	4878	110
120	4919	4960	5001	5042	5083	5124	5164	5205	5246	5287	120
130	5327	5368	5409	5450	5490	5531	5571	5612	5652	5693	130
140	5733	5774	5814	5855	5895	5936	5976	6016	6057	6097	140

補足資料②:ICDD データ(YBa₂Cu₃O_{7-y})

No:01-079-0494 (CSD:065423)

Reference:Hewat A.W., Capponi J.J., Chailbut C.,Marezib, M., Hewat E.A., Solid State Comm un. 64

Quality:C

Chem icalForm ula:YBa₂Cu₃O_{6.85}

CrystalSystem :Orthorhombic

Space Group:P m m m (47)

CellParameters (Å): (a) 3.8300, (b) 3.8950, (c) 11.7370, (α) 90.000, (β) 90.000, (γ) 90.000

Volume (Å³): 175.091

Radiation:CuK α , λ (Å):1.54060

2theta	d (Å)	I	(h,k,l)	2theta	d (Å)	I	(h,k,l)
7.53	11.737	2.6	(0,0,1)	51.28	1.780	3.8	(1,1,5)
15.08	5.869	2.9	(0,0,2)	52.29	1.748	1.2	(0,1,6)
22.71	3.912	6.4	(0,0,3)	52.44	1.743	2.0	(0,2,3)
22.81	3.895	8.7	(0,1,0)	52.68	1.736	1.2	(1,2,0)
23.21	3.830	4.3	(1,0,0)	53.26	1.719	1.9	(2,1,0)
24.05	3.697	0.6	(0,1,1)	53.87	1.700	0.1	(2,1,1)
24.43	3.641	0.1	(1,0,1)	54.7	1.677	1.2	(0,0,7)
27.46	3.245	3.7	(0,1,2)	55.13	1.665	1.5	(1,2,2)
27.79	3.207	6.5	(1,0,2)	55.69	1.649	1	(2,1,2)
30.44	2.934	0.5	(0,0,4)	56.68	1.623	0.1	(0,2,4)
32.41	2.760	59.0	(0,1,3)	57.41	1.604	0.3	(2,0,4)
32.69	2.737	77.1	(1,0,3)	57.94	1.59	16.2	(1,1,6)
32.77	2.731	100.0	(1,1,0)	58.08	1.587	25.4	(1,2,3)
33.67	2.660	1.5	(1,1,1)	58.62	1.573	15.8	(2,1,3)
36.25	2.476	3.1	(1,1,2)	60.02	1.54	0.4	(0,1,7)
38.31	2.347	8.0	(0,0,5)	60.2	1.536	0.7	(1,0,7)
38.38	2.344	7.3	(0,1,4)	61.85	1.499	2.4	(0,2,5)
38.62	2.329	2.7	(1,0,4)	62.07	1.494	1.7	(1,2,4)
40.24	2.239	16.0	(1,1,3)	62.55	1.484	2.9	(2,0,5)
45.05	2.011	0.6	(0,1,5)	63.34	1.467	0.1	(0,0,8)
45.33	1.999	0.6	(1,0,5)	65.24	1.429	1.5	(1,1,7)
46.38	1.956	9.6	(0,0,6)	66.99	1.396	0.3	(1,2,5)
46.6	1.948	17.3	(0,2,0)	67.49	1.387	0.4	(2,1,5)
47.44	1.915	15.4	(2,0,0)	67.85	1.38	4.3	(0,2,6)
48.1	1.890	0.1	(2,0,1)	68.25	1.373	2.1	(0,1,8)
49.26	1.848	0.3	(0,2,2)	68.51	1.368	5.1	(2,0,6)
50.06	1.821	0.3	(2,0,2)	68.68	1.365	9.3	(2,2,0)

補足資料③:ICDD データ(Y₂BaCuO₅)

No: 01-080-0770 (ICSD: 068575)

Reference: Hunter et al., Physica C: Superconductivity 161 (1989) 594.

Quality: C

Chemical Formula: YBaCuO₅

Crystal System: Orthorhombic

Space Group: P b n m (62)

Cell Parameters (Å): (a) 7.1220 (b) 12.1650 (c) 5.6540, (α) 90.000, (β) 90.000, (γ) 90.000

Volume (Å³): 489.858

Radiation: CuK α_1 , λ (Å): 1.54059

2theta	d (Å)	I	(h, k, l)	2theta	d (Å)	I	(h, k, l)
14.4	6.146	3.1	(1, 1, 0)	51.12	1.785	7.7	(1, 5, 2)
14.55	6.083	0.8	(0, 2, 0)	51.27	1.781	7.9	(4, 0, 0)
19.17	4.625	0.3	(1, 2, 0)	51.39	1.777	4.4	(3, 4, 1)
20.03	4.428	0.1	(1, 0, 1)	51.85	1.762	6.7	(2, 6, 0)
21.34	4.161	1.0	(1, 1, 1)	52.49	1.742	14.5	(3, 2, 2)
21.44	4.141	1.5	(0, 2, 1)	53.58	1.709	0.1	(4, 2, 0)
24.85	3.580	0.4	(1, 2, 1)	53.91	1.699	0.2	(3, 5, 0)
24.98	3.561	1.7	(2, 0, 0)	54.29	1.688	2.4	(1, 7, 0)
25.25	3.524	0.3	(1, 3, 0)	54.51	1.682	5	(2, 6, 1)
26.05	3.418	6.7	(2, 1, 0)	55.22	1.662	14.5	(1, 3, 3)
29.03	3.073	4.1	(2, 2, 0)	55.33	1.659	8	(3, 3, 2)
29.34	3.041	6.0	(0, 4, 0)	55.64	1.65	10.6	(2, 1, 3)
29.85	2.991	100.0	(1, 3, 1)	55.75	1.648	6.8	(0, 6, 2)
30.54	2.925	66.8	(2, 1, 1)	56.18	1.636	0.4	(4, 2, 1)
31.62	2.827	45.6	(0, 0, 2)	56.39	1.63	0.6	(4, 3, 0)
31.97	2.797	19.1	(1, 4, 0)	56.5	1.627	0.7	(3, 5, 1)
33.15	2.700	17.8	(2, 2, 1)	56.87	1.618	3.7	(1, 7, 1)
33.43	2.678	1.6	(0, 4, 1)	57.3	1.607	3.4	(2, 2, 3)
34.9	2.568	4.2	(1, 1, 2)	57.48	1.602	2	(0, 4, 3)
34.97	2.564	2.6	(0, 2, 2)	59.16	1.561	10.7	(2, 7, 0)
35.79	2.507	10.3	(1, 4, 1)	59.99	1.541	2.8	(3, 6, 0)
37.14	2.419	8.9	(2, 3, 1)	60.17	1.537	1.7	(4, 4, 0)
37.25	2.412	6.3	(1, 2, 2)	60.87	1.521	0.8	(0, 8, 0)
38.61	2.330	3.6	(3, 1, 0)	61.55	1.505	8.9	(4, 0, 2)
38.91	2.313	1.2	(2, 4, 0)	62.01	1.495	8.7	(2, 6, 2)
39.09	2.302	10.0	(1, 5, 0)	62.39	1.487	2.1	(3, 6, 1)
40.77	2.212	19.9	(2, 0, 2)	62.59	1.483	5.9	(4, 4, 1)
40.89	2.205	11.5	(1, 3, 2)	62.91	1.476	1.2	(3, 0, 3)
41.21	2.189	4.3	(3, 0, 1)	63.28	1.468	4.4	(0, 8, 1)
41.42	2.178	9.3	(2, 1, 2)	63.42	1.465	3.3	(3, 1, 3)
41.9	2.154	6.1	(3, 1, 1)	63.64	1.461	1	(4, 2, 2)
42.18	2.141	0.8	(2, 4, 1)	63.76	1.458	0.8	(1, 5, 3)
42.35	2.132	2.6	(1, 5, 1)	64.2	1.45	0.7	(1, 7, 2)
43.46	2.081	3.0	(2, 2, 2)	64.77	1.438	0.8	(1, 8, 1)
43.68	2.071	7.1	(0, 4, 2)	64.96	1.435	1.5	(3, 2, 3)
43.92	2.060	4.1	(3, 2, 1)	66.04	1.414	8.2	(0, 0, 4)
44.66	2.028	6.8	(0, 6, 0)	66.64	1.402	2.5	(3, 7, 0)
45.59	1.988	30.1	(1, 4, 2)	66.85	1.398	1.4	(2, 8, 0)
46.53	1.950	1.0	(1, 6, 0)	67.16	1.393	3	(4, 5, 1)
46.7	1.943	5.7	(2, 3, 2)	67.47	1.387	1.3	(3, 3, 3)
47.14	1.926	0.8	(3, 3, 1)	67.79	1.381	2.4	(5, 0, 1)
47.61	1.909	0.2	(0, 6, 1)	68	1.378	1.4	(1, 1, 4)
48.02	1.893	1.5	(2, 5, 1)	68.17	1.375	0.6	(2, 5, 3)
48.61	1.871	8.4	(3, 4, 0)	68.28	1.373	0.4	(5, 1, 1)
49.4	1.843	2.5	(1, 6, 1)	68.59	1.367	1.9	(2, 7, 2)
50.02	1.822	0.1	(1, 0, 3)	69.37	1.354	2.4	(3, 6, 2)
50.67	1.800	0.4	(1, 1, 3)	69.58	1.35	1.3	(4, 4, 2)
50.73	1.798	0.4	(3, 1, 2)	69.94	1.344	0.5	(5, 3, 0)

補足資料④:ICDD データ(BaCuO₂)

No: 01-070-0441 (ICSD: 001049)

Reference: Kipka et al., Anorg. Chem., Org. Chem., Bioc., Biop., Bio. 32 (1977) 121.

Quality: C

Chemical Formula: BaCuO₂

Crystal System: Cubic

Space Group: I m -3 m (229)

Cell Parameters (Å): (a) 18.2700, (b) 18.2700, (c) 18.2700, (α) 90.000, (β) 90.000, (γ) 90.000

Volume (Å³): 6098.396

Radiation: CuK α_1 , λ (Å): 1.54059

2theta	d (Å)	I	(h, k, l)	2theta	d (Å)	I	(h, k, l)
6.84	12.919	35.8	(1, 1, 0)	48.26	1.884	1.1	(7, 6, 3)
9.67	9.135	13.5	(2, 0, 0)	48.8	1.865	0.3	(8, 4, 4)
11.86	7.459	0.3	(2, 1, 1)	49.34	1.846	23.5	(8, 5, 3)
13.7	6.459	0.4	(2, 2, 0)	49.87	1.827	2.1	(10, 0, 0)
15.32	5.777	4.8	(3, 1, 0)	50.4	1.809	7.3	(10, 1, 1)
16.8	5.274	0.9	(2, 2, 2)	50.93	1.792	1.4	(10, 2, 0)
18.15	4.883	1.7	(3, 2, 1)	51.45	1.775	9.9	(9, 5, 0)
19.42	4.567	2.7	(4, 0, 0)	51.97	1.758	2.9	(10, 2, 2)
20.61	4.306	13.8	(4, 1, 1)	52.49	1.742	6.2	(9, 5, 2)
21.74	4.085	4.2	(4, 2, 0)	53.51	1.711	4.1	(7, 7, 4)
22.81	3.895	2.5	(3, 3, 2)	54.01	1.696	2.2	(10, 4, 0)
23.84	3.729	3.1	(4, 2, 2)	54.52	1.682	5.2	(10, 3, 3)
24.83	3.583	2.4	(5, 1, 0)	55.01	1.668	0.2	(10, 4, 2)
26.7	3.336	4.5	(5, 2, 1)	55.51	1.654	2.2	(9, 5, 4)
27.6	3.230	9.9	(4, 4, 0)	56.49	1.628	4.6	(11, 2, 1)
28.46	3.133	59.4	(5, 3, 0)	56.98	1.615	3.7	(8, 8, 0)
29.31	3.045	100.0	(6, 0, 0)	57.46	1.602	2.3	(9, 7, 0)
30.13	2.964	61.4	(5, 3, 2)	57.95	1.59	2	(10, 4, 4)
30.93	2.889	4.2	(6, 2, 0)	58.43	1.578	13.2	(11, 3, 2)
31.71	2.819	0.9	(5, 4, 1)	58.9	1.567	0.4	(10, 6, 0)
32.48	2.754	0.1	(6, 2, 2)	59.38	1.555	5	(11, 4, 1)
33.23	2.694	1.8	(6, 3, 1)	60.32	1.533	0.6	(9, 6, 5)
33.97	2.637	19.1	(4, 4, 4)	60.79	1.523	2.9	(12, 0, 0)
34.69	2.584	12.2	(7, 1, 0)	61.25	1.512	3	(9, 7, 4)
35.4	2.534	1.0	(6, 4, 0)	61.72	1.502	3.1	(12, 2, 0)
36.1	2.486	12.6	(6, 3, 3)	62.18	1.492	9	(10, 7, 1)
36.78	2.441	0.6	(6, 4, 2)	62.64	1.482	1.1	(10, 6, 4)
37.46	2.399	5.3	(7, 3, 0)	63.1	1.472	0.3	(9, 8, 3)
38.78	2.320	9.7	(7, 3, 2)	64.01	1.453	4.3	(10, 7, 3)
39.42	2.284	8.3	(8, 0, 0)	64.46	1.444	1	(12, 4, 0)
40.06	2.249	21.3	(8, 1, 1)	64.91	1.435	2.6	(11, 5, 4)
40.69	2.216	2.0	(8, 2, 0)	65.36	1.427	2.7	(12, 4, 2)
41.31	2.184	0.5	(6, 5, 3)	65.81	1.418	0.4	(9, 9, 2)
41.92	2.153	23.1	(6, 6, 0)	66.25	1.41	1.2	(10, 8, 2)
42.53	2.124	10.5	(8, 3, 1)	66.7	1.401	2.8	(12, 5, 1)
43.13	2.096	5.8	(6, 6, 2)	67.14	1.393	0.7	(10, 6, 6)
43.72	2.069	6.4	(7, 5, 2)	67.58	1.385	3.3	(11, 7, 2)
44.31	2.043	2.7	(8, 4, 0)	68.02	1.377	3.5	(12, 4, 4)
44.89	2.018	0.8	(9, 1, 0)	68.46	1.369	2.5	(13, 3, 0)
45.46	1.993	0.5	(8, 4, 2)	68.9	1.362	2.1	(12, 6, 0)
46.03	1.970	8.2	(7, 6, 1)	69.33	1.354	3.5	(13, 3, 2)
46.6	1.948	1.1	(6, 6, 4)	69.77	1.347	1.4	(12, 6, 2)
47.15	1.926	9.3	(8, 5, 1)				

補足資料⑤:ICDD データ(Y_2O_3)

No: 01-076-0151 (ICSD: 033648)
 Reference: Zachariasen et al., Mat.-Naturvidensk. Kl. 1928 (1928) 1.
 Quality: C
 Chemical Formula: Y_2O_3
 Crystal System: Cubic
 Space Group: $I 2_1 3$ (199)
 Cell Parameters (Å): (a) 10.6000, (b) 10.6000, (c) 10.6000, (α) 90.000, (β) 90.000, (γ) 90.000
 Volume (Å³): 1191.016
 Radiation: $\text{CuK}\alpha_1$, λ (Å): 1.54059

2theta	d (Å)	I	(h, k, l)	2theta	d (Å)	I	(h, k, l)
11.8	7.495	0.3	(1, 1, 0)	60.46	1.530	2.9	(4, 4, 4)
16.71	5.300	0.2	(2, 0, 0)	61.84	1.499	2.1	(5, 4, 3)
20.51	4.327	2.2	(2, 1, 1)	63.21	1.470	0.8	(0, 4, 6)
23.72	3.748	0.1	(2, 2, 0)	64.55	1.442	2.4	(7, 2, 1)
26.57	3.352	0.5	(3, 1, 0)	65.89	1.416	1.2	(6, 4, 2)
29.16	3.060	100.0	(2, 2, 2)	67.21	1.392	0.2	(0, 3, 7)
31.56	2.833	12.1	(3, 2, 1)	69.81	1.346	1.9	(2, 3, 7)
33.8	2.650	22.2	(4, 0, 0)	71.09	1.325	3.7	(8, 0, 0)
35.91	2.498	5.8	(4, 1, 1)	72.37	1.305	2.2	(8, 1, 1)
37.93	2.370	1.1	(4, 2, 0)	73.63	1.285	1.3	(8, 2, 0)
39.86	2.260	0.4	(3, 3, 2)	74.89	1.267	1.7	(6, 5, 3)
41.71	2.164	0.7	(4, 2, 2)	76.14	1.249	0.8	(8, 2, 2)
43.5	2.079	6.2	(1, 3, 4)	77.38	1.232	2.2	(7, 4, 3)
46.91	1.935	3.6	(5, 2, 1)	78.62	1.216	4.7	(6, 6, 2)
48.55	1.874	39.6	(4, 4, 0)	79.85	1.2	0.6	(2, 5, 7)
50.14	1.818	2.4	(4, 3, 3)	81.08	1.185	2.2	(0, 4, 8)
51.7	1.767	0.4	(6, 0, 0)	82.3	1.171	0.6	(8, 3, 3)
53.23	1.720	3.7	(6, 1, 1)	83.52	1.157	0.5	(2, 4, 8)
54.72	1.676	0.9	(0, 2, 6)	84.74	1.143	2.1	(7, 6, 1)
56.19	1.636	2.5	(5, 4, 1)	85.95	1.13	0.1	(6, 6, 4)
57.64	1.598	22.6	(6, 2, 2)	87.17	1.117	1.4	(1, 5, 8)
59.06	1.563	2.2	(6, 3, 1)	89.59	1.093	0.8	(7, 6, 3)

補足資料⑥:ICDD データ(BaCO_3)

No: 01-074-1627 (ICSD: 027449)
 Reference: Stromme, Acta Chem. Scand., Ser. A 29 (1975) 105.
 Quality: C
 Chemical Formula: BaCO_3
 Crystal System: Cubic
 Space Group: $Fm - 3m$ (225)
 Cell Parameters (Å): (a) 6.9600, (b) 6.9600, (c) 6.9600, (α) 90.000, (β) 90.000, (γ) 90.000
 Volume (Å³): 337.154
 Radiation: $\text{CuK}\alpha_1$, λ (Å): 1.54059

2theta	d (Å)	I	(h, k, l)	2theta	d (Å)	I	(h, k, l)
22.1	4.018	68.5	(1, 1, 1)	59.33	1.556	16.3	(4, 2, 0)
25.58	3.480	100.0	(2, 0, 0)	65.67	1.421	13.9	(4, 2, 2)
36.48	2.461	53.3	(2, 2, 0)	70.21	1.339	10.8	(5, 1, 1)
43.07	2.099	55.1	(3, 1, 1)	77.52	1.230	3.1	(4, 4, 0)
45.09	2.009	18.2	(2, 2, 2)	81.8	1.176	10.5	(5, 3, 1)
52.55	1.740	6.3	(4, 0, 0)	83.22	1.16	8.6	(4, 4, 2)
57.69	1.597	19.1	(3, 3, 1)	88.85	1.1	4.7	(6, 2, 0)

補足資料⑦:ICDD データ(CuO)

No: 01-080-1268 (ICSD: 069094)

Reference: Brese et al., J. Solid State Chem. 89 (1990) 184.

Quality: C

Chemical Formula: CuO

Crystal System: Monoclinic

Space Group: C 2/c (15)

Cell Parameters (Å): (a) 4.6830, (b) 3.4210, (c) 5.1290, (α) 90.000, (β) 99.570, (γ) 90.000

Volume (Å³): 81.026

Radiation: CuK α_1 , λ (Å): 1.54059

2theta	d (Å)	I	(h, k, l)	2theta	d (Å)	I	(h, k, l)
32.55	2.749	7.1	(1, 1, 0)	68.95	1.361	0.4	(-2, 2, 1)
35.47	2.529	37.0	(0, 0, 2)	71.72	1.315	0.3	(-3, 1, 2)
35.57	2.522	92.4	(-1, 1, 1)	72.5	1.303	6.4	(3, 1, 1)
38.77	2.321	100.0	(1, 1, 1)	73.04	1.294	0.3	(2, 2, 1)
38.97	2.309	28.6	(2, 0, 0)	75.06	1.265	5.3	(0, 0, 4)
46.28	1.960	2.0	(-1, 1, 2)	75.3	1.261	7.8	(-2, 2, 2)
48.74	1.867	28.1	(-2, 0, 2)	79.81	1.201	0.2	(0, 2, 3)
51.42	1.776	1.3	(1, 1, 2)	80.19	1.196	1.8	(-2, 0, 4)
53.53	1.710	9.7	(0, 2, 0)	82.4	1.169	4.1	(-3, 1, 3)
56.77	1.620	0.8	(0, 2, 1)	83.18	1.16	3.7	(2, 2, 2)
58.38	1.580	13.8	(2, 0, 2)	83.7	1.155	3.6	(3, 1, 2)
61.57	1.505	18.6	(-1, 1, 3)	86.6	1.123	1.4	(-4, 0, 2)
65.87	1.417	14.1	(0, 2, 2)	86.81	1.121	0.8	(-2, 2, 3)
66.29	1.409	14.3	(-3, 1, 1)	88.1	1.108	0.1	(1, 1, 4)
67.99	1.378	8.6	(1, 1, 3)	89.88	1.091	5	(-1, 3, 1)
68.17	1.374	16.3	(2, 2, 0)				

光化学電池

太陽電池は、p 型半導体と n 型半導体の接合部へ光を照射して、電子と正孔を分離し、両半導体から外部回路へ分離された電荷を電流として流すことにより、電気エネルギーを得る。このような電荷の分離は、光電極反応を利用すると、n 型あるいは p 型半導体を電解質に浸漬しただけでも起こる。この場合、光を照射すると、半導体と電解質界面で電気化学反応が進む。太陽電池のように、半導体に高い純度や p-n 接合のような複雑な処理を必要としないので、安価な電池をつくることが可能となり、化学電池によっても光エネルギーを電気エネルギーに変換できる。

今回は、二種類の光化学電池を用いて、以下のスケジュールで実験を行う。

- ・第1日目: CdS 光化学電池(作製と特性評価)
- ・第2日目: 色素増感太陽電池(作製・TiO₂の色素染色まで)
- ・第3日目: 色素増感太陽電池(作製・電池組み立ておよび特性評価)

1) CdS 光化学電池

① CdS 光化学電池について

CdS は、代表的な n 型化合物半導体である。CdS の電子構造では、 S^{2-} の 3p 軌道が価電子帯を、また Cd^{2+} の 5s 軌道が伝導帯を構成し、価電子帯と伝導帯の間にはエネルギーギャップ（バンドギャップ： E_g ）が存在する。ここで CdS の E_g は 2.4eV であり、緑色光のエネルギーに相当する。このため、CdS が緑色より高いエネルギーをもつ可視光を吸収すると、価電子帯から電子（ e^- ）の一部が伝導帯へ励起され、正電荷を帯びた孔（正孔： p^+ ）が生成する。励起した電子は、伝導帯を介して CdS 内を移動し、正孔は CdS の表面にそれぞれ移動する。

このような CdS 内に電子-正孔の電荷分離が生じると、CdS では下記の反応が進行し、CdS が電解液中に溶解する。



一方、電解液中に $S^{2-}/(S_n)^{2-}$ のレドックス対を溶解すると、



のレドックス反応も同時に起こり、 n 個のSから成る分子状イオン $(S_n)^{2-}$ が生成する。この(2)式の反応が、(1)式の反応に比べて優先的に起こると、CdSの半導体電極は安定に作動し、CdSの溶解は抑えられる。

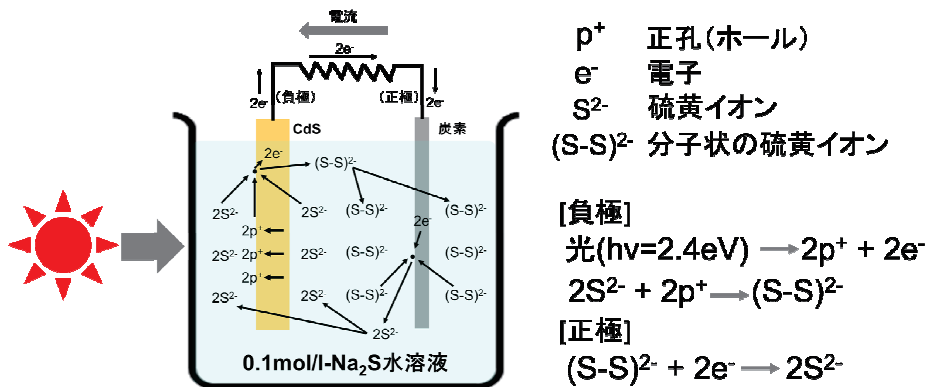
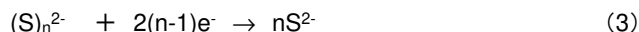


図 1. CdS 光化学電池の概要図 (n 個の硫黄から成る分子状イオン:ここでは $n = 2$ として説明)

図1に示すように、n型半導体のCdSを負極に、炭素(黒鉛)を正極に用いて電池を組み立てる。そして、負極に太陽光を照射すると、CdS表面上で(2)式の反応が進む。一方、正極では、負極での反応とは逆方向の反応



が進行する。電解液組成は不変とすると、(3)式と(2)式の反応の電位差に相当する電気エネルギーを外部に取り出すことができる。

② 実験準備

[器具]

メスフラスコ(200ml×1、100ml×1)、ビーカー(50ml×4、500ml×3)、メスシリンダー、洗浄ビン、ガラス棒、デジタルマルチメーター(電圧測定用および電流測定用の計2台)、駒込ピペット、メスピペット(10ml)、スライドプロジェクター、パワーメーター

[試薬]

Cd板、炭素棒、Na₂S・9H₂O、NaOH

[廃液処理]

廃液はすべて回収する。

③ 実験操作

- (1) メスフラスコを用いて、200mlの0.1mol/L-Na₂Sおよび100mlの0.1mol/L-NaOHをそれぞれ調整する。
- (2) 教員から銅線をねじとナットで接続したCd板を受け取る。セットする際、銅線と端子の接続箇所が溶液に触れないように注意する。
- (3) 50mlビーカーの中に0.1mol/L-Na₂S水溶液を9割程度までに入れる。次に図2(a)のようにCd板を陽極(+)、炭素棒を陰極(-)にして電流計、可変抵抗(20kΩ、定格1W)、電源を直列に接続する。なお、今回は、可変抵抗の3つ端子の内、両側の2端子(20kΩ固定)に接続すること。
- (4) 電源のコンセントは抜いたまま、電源を回路に接続し、再度次の2点を必ず確認する。1つ目は、Cdが陽極(+)につながっていること(電源の“+”極につながっていること)。2つ目は、感電防止のため、配線の金属部分がむき出しになっていないこと。特に感電防止のため、電源がオンの際には絶対に回路に手を触れないことを確認すること。接続が完了したら、教員を呼び最終確認をする。
- (5) 確認後、電源をコンセントにつなぐ。次に電源の電流のダイヤルを二回転ほど回す。OUTPUTボタンをオンにし、電圧のダイヤルをゆっくり回し、電流計の電流値を100μA付近に調整してから約45分通電する(電流値が100μAよりずれた場合、電圧のダイヤルを回して100μAに調整する)。通電時間の経過とともに陽極のCd板表面に赤黄色のCdSが析出することを確認する。
- (6) CdSが十分に析出したら、電圧、電流のダイヤルをゼロに戻し、電源をオフ、コンセントを抜く。
- (7) 一旦、ビーカーからCd板と炭素棒を取り出す。
- (8) 別の50mlビーカーを用意し、新しいNa₂S水溶液を9割程度入れる。図2(b)を参考に、両極の間に電流計を直列につなぐ。その際、銅線と端子の接続箇所が溶液につからないようにする。次に、可視光がビーカー内のCd板に照射されるように光源をセットする。
- (9) マルチメーターを使って、電流値と電圧値を測定する。測定方法は以下のように行う。時間毎に最初に電流モードで電流値を測定し、その後すぐに電圧モードに切り替えて電圧値を測定する。測定後すぐに電流モードに切り替えて次の測定まで放置する。電流と電圧の切り替え方は、測定モードのダイヤルと端子の差し込みの両方で行うので、事前にやり方をチェックしておくこと。
- (10) まず、光源をオフした状態で電流値および電圧値を3分間(1分間隔で)測定する。併せて、このとき

のパワーメーターで光のエネルギー密度 (W/m^2) も測定する。

- (11) 次に、光源のダイヤルスイッチを指定の位置までゆっくり回し、可視光を照射する。照射時の光のエネルギー密度 (W/m^2) を測定する。その上で、15 分間 (1 分間隔) で電流および電圧測定を行う。この際、約 400mV (数十 μA) 程度の光起電力が観察されるはずである。
- (12) 照射後、光源を切り、その状態でさらに 3 分間 (1 分間隔で) で測定する。
- (13) 最初に Na_2S 溶液、次に $\text{NaOH}+\text{Na}_2\text{S}$ 混合溶液 (比率 1:1)、最後に NaOH 溶液での測定を行う。なお、溶液を交換する場合には電極を水洗すること。

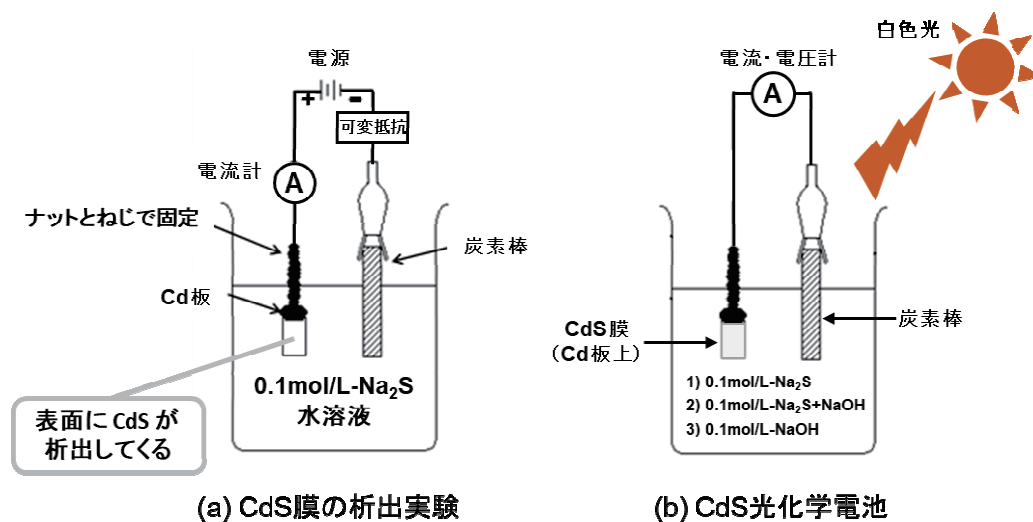


図 2. (a) CdS 膜の析出実験と(b) CdS 光化学電池の概略図

④ 日報について

- (1) 調整した溶液 (NaS および NaOH 水溶液) の濃度の計算を報告せよ。
- (2) 各溶液における CdS 電池の電流・電圧値を報告せよ。
- (3) CdS の電子構造 (価電子帯、伝導帯、バンドギャップの関係) について、図を用いて説明せよ。
- (4) CdS 光電池の電池機構を説明せよ。

⑤ レポートでの考察について

- (1) 電気分解反応による電極表面での CdS の生成メカニズムについて考えてみよう。
- (2) CdS を用いた光電池の発電機構を説明した上で、各溶液における電流・電圧値を比較する。その上で各溶液における電流・電圧値の違いを考察せよ。

⑥ 参考文献

- (1) 「電池—その化学と材料」竹原 善一郎 著 (大日本図書)

2) 色素増感型太陽電池

① 色素増感型太陽電池について

色素増感型太陽電池 (Dye-sensitized Solar Cell; 以下 DSC) とは、1991 年に M. Grätzel (グレッツェル) らにより提案された湿式太陽電池である。DSC 電池の構成を図 3 に示す。透明の導電性ガラス面上に超微粒子から成る TiO_2 層、その TiO_2 層に吸着した有機色素物質 (Dye)、電解液溶液層、炭素をコートした導電性ガラスから構成される。まず、有機色素が太陽光を吸収すると、基底状態 (D) から励起状態 (D^*) になる。このとき有機色素では、電子と正孔の間で電荷分離が生じ、電子は n 型半導体の TiO_2 へ移動する。これを電子注入または増感と呼ぶ。そして、注入された電子は TiO_2 層内を拡散し、導電ガラス表面に到達し、捕集される。一方、有機色素に生じた正孔は、電解質溶液中の電子供与体である媒介物質 (ヨウ化物) へ移動する。酸化された媒介物質は、色素からの正孔を対極に運ぶ。一方 TiO_2 で捕集された電子は、負荷 (モーターや発光体など) を通過した後、対極で媒介物質と反応し、媒介物質はもとの還元状態に戻る。このようにして回路が接続されて発電する。

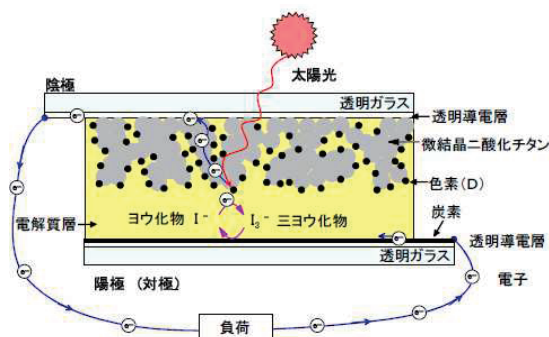
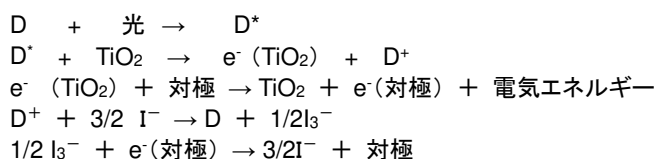


図 3 色素増感型太陽電池 (DSC) の構造ならびに発電原理

この電子の流れを、化学反応式として記述すると以下ようになる。



DSC に使用できる色素では、 TiO_2 層の表面の Ti(IV) にキレート化 (配位結合) できるカルボニル ($\text{C}=\text{O}$) 基か、水酸 ($-\text{OH}$) 基を色素が含んでいる。このような要件を満たす色素として、Bis (tetrabutylammonium) DihydrogenBis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) Ru^{2+} 、通称 N719 色素 (図 4) がある。この色素は DSC 用に開発された人工色素であり、中心に希少金属である Ru^{2+} (ルテニウム) イオンが配位した構造をとり、比較的高い変換効率を示す。この他、人工的な色素とともに、天然に存在する色素でも DSC に用いられることができ、ブルーベリーやラズベリーに含まれるアントシアニン類が挙げられる。

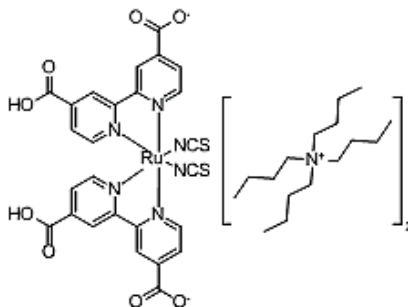


図 4 代表的な色素増感型太陽電池用・色素:N719 の分子構造

② 色素増感型太陽電池(DSC)の作製について

本実験での色素増感型太陽電池(以下、DSC と略す)の作製は、以下の手順で行う:①TiO₂ ペーストの調製→②作用極の作製・導電性ガラス表面へのTiO₂ ペーストの塗布と焼成(TiO₂ 層の構築)→③色素溶液と色素によるコートした TiO₂ 膜の染色→④対極の作製→⑤作用極と対極の貼合せ→⑥電解液の注入

*DSC の作製方法は、動画 (https://www.youtube.com/watch?v=Yutb2VQ_a0Q) で確認すること。

(a) 作製する DSC の種類

本実験で作製する DSC は、表の番号①～④である(ここで“セット”とは電池の数を示す)。

表 1 本実験で作製する色素増感型太陽電池の種類とセット数

色素／TiO ₂ 粉末	アナターゼ (ナノ粒子)	ルチル(ナノ粒子)
N719 Dye	2 セット	2 セット
ブルーベリー	1 セット	1 セット

(b) 作製に使用する試薬と器具

試薬と器具は下記のものを使用する。なお導電性ガラスは、DSC 1 セット当たり 2 枚使用する。

- ・試薬: TiO₂ ナノ粒子粉末(アナターゼ、ルチル)、色素(N719 Dye、ブルーベリー)、導電性ガラス(1 セット当たり 2 枚)、電解質溶液(ヨウ素溶液・市販品)、ポリエチレングリコール(分子量:20,000)、酢酸、アセチルアセトン、エタノール(洗浄用、溶媒)、イオン交換水
- ・器具: 乳鉢、ビーカー(100ml・4 個、500ml・1 個洗浄用)、洗瓶(イオン交換水、エタノール)、シャーレ(2 個)、時計皿(2 枚)、ガラス板、ハサミ、ピンセット、クリップ(14 個)、スコッチテープ、綿棒

③ 作製手順

(a) TiO₂ ペーストの作製法

本実験では以下の 2 種類の TiO₂ ナノ粒子粉末を使用する。

表 2 本実験で使用する TiO₂ 粒子の種類と性質

番号	結晶構造	粒子名／メーカー・	結晶子径
①	アナターゼ	AMT-100／テイカ(株)	6 nm
②	ルチル	STR-100N／堺化学工業(株)	16 nm

いずれの粉末とも 1.5 g とポリエチレングリコール 0.5 g を精秤し、乳鉢を用いてよくかき混ぜる。2～3 分しっかりとかき混ぜる。次にこの純水約 3.5 mL を加え、さらによくかき混ぜながら、メスピペットを使い、酢酸 0.1 mL とアセチルアセトン 0.1 mL を 3 回に分けて加え、塊を粉砕しながら丁寧にかき混ぜていく(この際、作製した TiO₂ ペーストの中に TiO₂ やポリエチレングリコールの塊があると、太陽電池を組んだ際にうまく動作しないので十分注意すること)。最終的に 20 分程度かき混ぜれば完成である。

(b) 作用極の作製(導電性ガラスへの TiO₂ ペーストの塗布と焼成)

導電性ガラスに TiO₂ 膜をコートし、色素で染色したものが DSC の作用極となる。ここでの作業は、DSC の性能を決める重要な作業であるので、以下詳しく説明する。

- (1) 1 枚目の導電性ガラスをエタノールで超音波洗浄する。洗浄後、エタノールで洗い流し、時計皿の上で乾燥させる。
- (2) 乾燥後、デジタルマルチメーターを使い、導電性面を確認する(絶対に確認すること！)。
- (3) 導電性ガラスはテープを使って実験台に固定する。この際、テープを使って左右 3mm、上 5mm の部分を覆う。なお、テープは左右を最初に、次に上側を貼ること(図 5 ①-②)。

- (4) 図5 ③-④のように、スポイトを使い、作製した TiO_2 ペーストを塗布する。まず、ペーストを 5-6 滴垂らし、上からペーストを導電性ガラスの上から下へガラス板を使って引いてみる。テープの厚み分(数十マイクロメートル程度)の TiO_2 をコートすることができる。上下ならびに左右にガラスを引きながらコート面が平になるようにする。塗布ができれば乾燥させる。乾燥によりペースの液体成分が揮発するので、コート膜の厚みがやや減少する。この操作を同じ手順でペーストを塗布してコートしてみる。
- (5) コートした TiO_2 膜が十分に乾燥させた後、テープを剥す。そして、 $350\sim 400^\circ\text{C}$ に加熱したホットプレートで加熱する。加熱し始めると、コートした TiO_2 膜中の有機成分の炭化に伴い膜全体が黒ずむので、これが消えるまで加熱を続ける(30 分程度)。

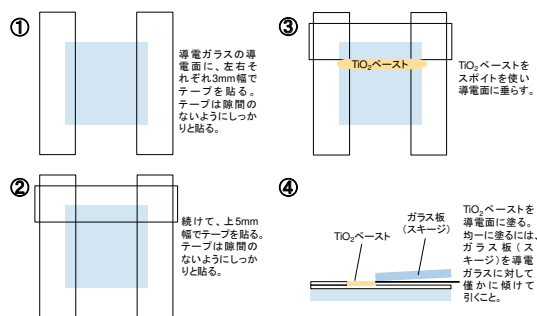


図5 テープの貼り方と TiO_2 ペーストの塗り方

(c) 色素溶液と色素によるコートした TiO_2 膜の染色 (第2日目は染色まで)

本実験では、下記のDSC用に開発された市販の色素:N-719 Dyeと食品として一般販売されているブルーベリーを用いる。N-719 Dye(分子量:1188.55、CAS 番号:207347-46-4)の正式名称は、ジ-テトラブチルアンモニウム cis-ビス(イソチオシアナート)ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシラート), Ru(II) Di-tetrabutylammonium cis-bis(isothiocyanato)bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) -Ru(II)であり、分子式は $\text{C}_{58}\text{H}_{86}\text{N}_8\text{O}_8\text{RuS}_2$ と表す。DSC用に開発された市販の色素の多くは非常に高価である。よって実際の溶液調整は、下記の手順で教員が行う。ただし、色素溶液の調整に必要な N-719 Dye の採取量は計算しておくこと。

- (1) N-719 Dye をエタノールに溶かし、100ml のメスフラスコを用いて $3.0 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ に調整する。
- (2) ビーカーに N-719 Dye 溶液を入れ、その中に TiO_2 をコートした導電ガラスを浸し、十分に染色させる。この際、ゆっくりと染色後、エタノールの入った洗瓶を使い、廃液ビーカー上でよく洗い流し、時計皿の上で乾燥させる。
- (3) ブルーベリーについては、まず 5~6 粒を乳鉢に入れ、少量のエタノールを加えながらよくすり潰す。
- (4) ブルーベリー溶液をシャーレに移し、その中に TiO_2 をコートした導電ガラスを浸しよく染色させる。染色後、エタノールの入った洗瓶を使い、廃液ビーカー上でよく洗い流し、時計皿の上で乾燥させる。

(d) 対極の作製

- (1) もう1枚の導電性ガラスをエタノールの入ったビーカーに入れ、約3分超音波洗浄を行う。取り出した後、エタノールで表面を洗い流し、時計皿の上で乾燥させる。乾燥後、導電面をテスターで確認しておく。
- (2) 次に、ガスバーナーをつけ、“赤い炎”に調整する(ガス弁をだけ開け、空気弁は開けない)。ピンセットで導電ガラスをつかみながら、炎から少し離しながら導電面をあぶる。この際、ガラス面を炎に直接付けてはならない。しばらくあぶり続けると、導電ガラス表面は“すす”で黒ずんでいく。ガラス面全体が均一に黒ずんだら炎をとめる。
- (3) ピンセットでつまんだ部分を上端にして、綿棒を使い、上端から3mmの部分、左右両端からそれぞれ2mmの部分をきれいにふき取り、取り出し電極を形成する。

(e) 作用極と対極の貼合せ

作製した作用極の左右の導電面をスコッチテープで覆う。次に対極をそれぞれ電極が取り出せるように上下5mmずつずらして重ねる。重ねたら、左右両側からクリップを使って止める。

(f) 電解液の注入

取り出し電極側から重ね合わせた隙間に電解質液を1滴ずつ、場所を変えながら2~3滴垂らしていく。電解質液が接触面全体に浸透するのを確認する。

④ 評価方法

作製した DSC の測定およびデータ解析は、下記の手順に従って行う。評価の際、DSC は、2 つのタイプの電池(セル)により評価する。まず、単セルとは、文字通り 1 個の DSC を指す。一方、複合セルとは、同じ種類の単セルを、ワニ口クリップを使い直列に接続したもので、単セルより高い電流・電圧値が得られる。

なお、測定中の感電を防止するため、直流電源がオンの状態では、絶対に配線に手を触れてはならない。もし配線等に問題があった場合には、必ず電源はオフし、コンセントを抜いてから教員を呼び確認を行うこと。

(a) 評価に使用する器具

・器具：ジャッキ(1 台)、直流電源(1 台)、デジタルマルチメーター(2 台)、ケーブル類(1 セット)、励起光源(1 セット)、パワーメーター

(b) 励起光源のセッティング

- (1) ノギスを用いて、作製した DSC の TiO_2 極の面積を測定する。
- (2) 作製した回路に励起光源を照射するため、パワーメーターを用いて光源のエネルギー密度を計測する。励起光源には 150W のハロゲンランプ(UV カット)を用いる。
- (3) 架台にセットされたハロゲンランプに対して、パワーメーターを向ける。
- (4) ランプの調整器のダイヤルを表示された 7 か所の位置での光のエネルギー密度(W/m^2)を測定し記録する。
- (5) 測定が終わったら、一旦調整器をゼロにしてランプを消す。

(c) 電池測定用回路のセッティング

- (1) 図 6 のように、電源負荷 2 端子方式の回路を組む。この際、直流電源は電圧可変に用いる。また、電流計および電圧計にはそれぞれデジタルマルチメーターを用いる。
- (2) この回路に DSC をセットする。
- (3) 直流電源のコンセントを入れ、電源をオンにする。次に電源の OUTPUT ボタンをオンにし、電流のダイヤルを最大まで回す。この際、ダイヤルはゆっくりと回していき、電圧制御モードを意味する“CV”になることを確認する。
- (4) 電源ダイヤルがゼロにおいて、デジタルメーターに表示される電圧値と電流値をノートに記録する。

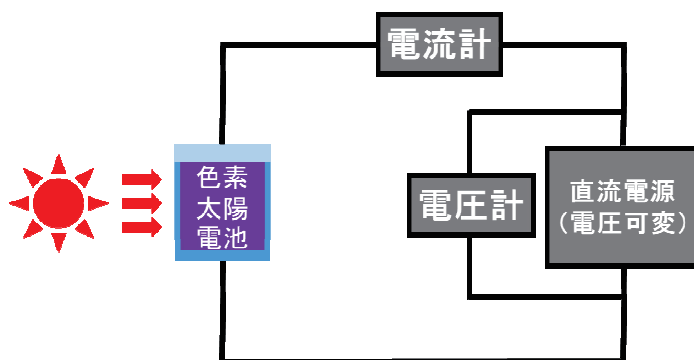


図 6 作製した色素増感太陽電池の評価概略図(電源負荷 2 端子方式回路)

(d) ③照射エネルギーに対する DSC の電流・電圧測定

- (1) 照射光が回路に接続した DSC の TiO_2 コート面に向くように置く。
- (2) 直流電源のコンセントを入れ、電源をオンにする。
- (3) OUTPUT ボタンをオンした後、電源の電流のダイヤルをゆっくり回し最大にする。電圧制御モードを示す“CV”の点灯を確認する。
- (4) ハロゲンランプの調整器のダイヤルを、予め指定した位置に合わせ、電流値および電圧値を測定する。表示は合計 7 か所あるので各照射光での電流値と電圧値を測定する。

- (5) OUTPUT ボタンをオフ、次に直流電源をオフ、最後にコンセントを抜く。ハロゲンランプも消灯する。
- (6) グラフ用紙を用いて、先に記録した各箇所での光のエネルギー密度 (W/m^2) を横軸に、対応する電流値を縦軸にプロットする。照射エネルギーの増加に伴い、電流値の増加が確認できる。

(e) DSC の電流－電圧測定

- (1) 単セルの DSC を回路に接続する。
- (2) 直流電源のコンセントを入れ、電源をオンする。
- (3) OUTPUT ボタンをオンした後、電源の電流ダイヤルをゆっくり回し最大にする。電圧制御モードを示す“CV”の表示を確認する。
- (4) 光のエネルギー密度が最大値 (2000W/m^2 になる位置) になるように、調整器のダイヤルを調整する。
- (5) DSC に光を 1～2 分程度照射し、電流値が一定になるのを待つ。表示された電圧値がゼロにおける電流値 (短絡電流: i_{sc}) を記録する。
- (6) これ以降、電源の電圧ダイヤルを約 0.05V ずつ上げていき、DSC に電圧を印加する。各電圧値における電流値をノートに記録していく。
- (6) 印加する電圧増加に伴い電流値は減少し、最終的にゼロになる (注意しないと電流値がマイナスの表示になるので、符号の切り替えの位置に注意すること)。電流値がゼロになる電圧値を開放電圧 (V_{oc}) とよぶ。
- (7) グラフ用紙を用いて、印加電圧 (初期値はゼロ) に対して、電流値をプロットする。また、電力 (電流×電圧) 値を計算し、印加電圧に対して電圧値をプロットする。図 7 のようなプロットが得られるはずである。
- (8) 作製したすべての DSC に対して、単セルでの測定を行うこと。加えて、色素 N719 を用いた DSC については、複合セル (直列に接続) での測定を行うこと。

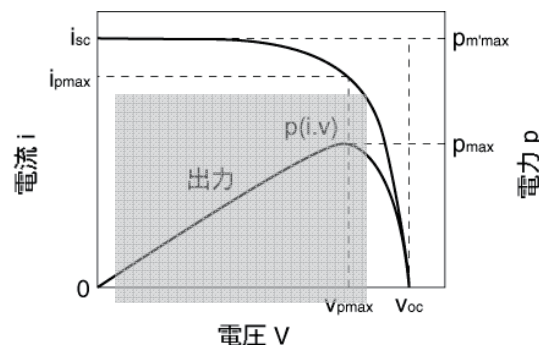


図 7 理想的な色素増感太陽電池の電流－電圧特性および電力－電圧特性

(f) DSC の電流－電圧特性について

太陽電池の等価回路を図 8 に示す。ここで i_{ph} は太陽電池に光が入射することで発生した電流、 i_0 はダイオード電流 (太陽電池は整流性をもつ)、 i_{sh} は漏れ電流であり r_{sh} は漏れ抵抗、 r_s は電池が持つ直列抵抗をそれぞれ指す。この回路図から、太陽電池の電流－電圧 ($i-v$) 特性は、下記の式(1)で表わされる。

$$i = i_{ph} - i_0 \left[\exp \left(\frac{e(v + ir_s)}{k_B T} \right) - 1 \right] - \frac{v + ir_s}{r_{sh}} \quad (1)$$

ここで、 i_0 はダイオードの逆方向飽和電流、 k_B はボルツマン定数、 T は温度である。(1)式から予想できるように、太陽電池に光を照射しながら測定をすると、上記の図 7 に示す $i-v$ 曲線が得られる。

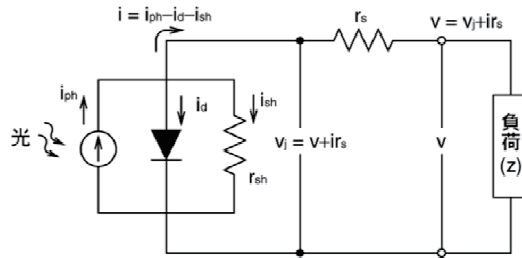


図 8 色素増感太陽電池の等価回路

(g) エネルギー変換効率の算出

評価した DSC の変換効率は、④で得られた電流－電圧曲線と電力－電圧曲線から決定できる。図 7 に示すように、DSC から取り出すことのできる最大電力 $p_{\max}(= i_{\max} \cdot V_{\max})$ は、 i_{sc} と V_{oc} の積よりも小さくなる。ここで $(i_{\max} \cdot V_{\max}) / (i_{sc} \cdot V_{oc})$ を曲線因子 (FF) という。 FF は図 7 における薄墨色部分の面積 (出力) と $i_{sc} \cdot V_{oc}$ の面積比であり、 $FF \leq 1$ となる。このようにして、 V_{oc} 、 i_{sc} 、 FF を決定した後、下記の式 (2) に従って、エネルギー変換効率 η を求める。

$$\eta = \frac{V_{oc} \times i_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100 [\%] \quad (2)$$

なお、 P_{in} は、入射光のエネルギー密度と太陽電池の発電部の面積の積から算出する。入射光のエネルギー密度は、本実験ではの最大値である 2000 W/m^2 を、また発電部の面積は TiO_2 面の面積を用いる。

⑤ 日報について

- ・調整した溶液 (色素) の濃度計算を報告せよ (2 日目)。
- ・ TiO_2 粒子の種類とその違いについて説明せよ (2 日目)。
- ・各 DSC の測定された電流・電圧値を報告せよ (3 日目)。
- ・各 DSC の曲線因子ならびにエネルギー変換効率を報告せよ (3 日目)。
- ・DSC の電池機構を説明せよ (特に TiO_2 の役割について理解しておくこと) (3 日目)。

⑥ レポートでの考察について

- ・単セルと複合セルでの結果について比較考察せよ。
- ・現状で報告されている DSC 電池の中で、比較的良好だとされる変換効率は 11% 程度とされている。DSC の発電機構を説明した上で、今回作製した DSC の変換効率と比較し、両者の違いを比較せよ。
- ・DSC における TiO_2 ナノ粒子の役割を説明した上で、今回作製したアナターゼ型 TiO_2 ナノ粒子とルチル型 TiO_2 ナノ粒子の DSC の性能を比較せよ。DSC による性能の違いを、 TiO_2 ナノ粒子の違いから考察せよ。

⑦ 参考文献

- (1) 中部大学工学部応用化学科・実験テキスト“色素増感型太陽電池による光エネルギー変換”。
- (2) (色素増感太陽電池のつくり方と評価について) 山田直臣, 化学と教育 **65** (2017) 352.
- (3) (酸化チタンの結晶構造と電子構造について) 古林寛, 一杉太郎, 日本物理学会誌 **61** (2005) 589.

(更新情報)

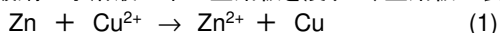
- ・2020 年 12 月 第 2 版 佐藤
- ・2021 年 7 月 第 3 版 佐藤

ダニエル電池(1日目・実験)

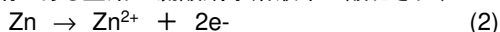
1. 電池とは

電池は、いろいろな形のエネルギーを機械的な運動を伴わないで、直接、直流の電気エネルギーに変える発電装置である。一般には、化学エネルギー(高いエネルギー状態にある化学物質)を化学反応によって、電気エネルギーに変える装置を電池という。酸化力の強い、二酸化鉛、二酸化マンガンや酸素などの酸化剤と、還元力の強い鉛、亜鉛や水素などの還元剤とを化学的に反応させて、そのおりに放出するエネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置が電池である。化学エネルギーは蓄えておくことができるので、電池は電気エネルギーを蓄える媒体としても機能する。

硫酸銅の水溶液の中へ亜鉛板を浸すと、亜鉛板の表面に銅が析出する。



還元剤である亜鉛は硫酸銅水溶液中で酸化され、 Zn^{2+} となって溶解し、亜鉛板中に電子を残す。



一方、硫酸銅水溶液中の Cu^{2+} は亜鉛板から電子をとって還元され、亜鉛板上に銅として析出する。



亜鉛板の中を電子が流れることによって、(2)式と(3)式の反応が同時に進み、結局(1)式の反応が自然に進む。この反応では、還元剤である亜鉛が、酸化剤である硫酸銅によって酸化されるが、電子が亜鉛の中を流れるだけで、外部に電気エネルギーを取り出すことはできない。

還元剤である亜鉛と酸化剤である硫酸銅水溶液とを直接接触させる代わりに、図 1 に示すように分離すると、外部に直流の電気エネルギーを取り出すことができ、電池を作ることができる。この電池は、ダニエル電池とよばれ古くから知られている電池である。銅板を硫酸銅の水溶液を入れた素焼きの容器の中に浸し、これを亜鉛板と硫酸でわずかに酸性にした硫酸亜鉛の水溶液を入れたガラス容器の中に入れたものである。素焼きの容器は容器の内と外にある 2 種類の溶液が互いに混じり合わないようにし、容器を通して、 H_3O^+ のようなイオンのみがい互いに出入りするような働きをする。

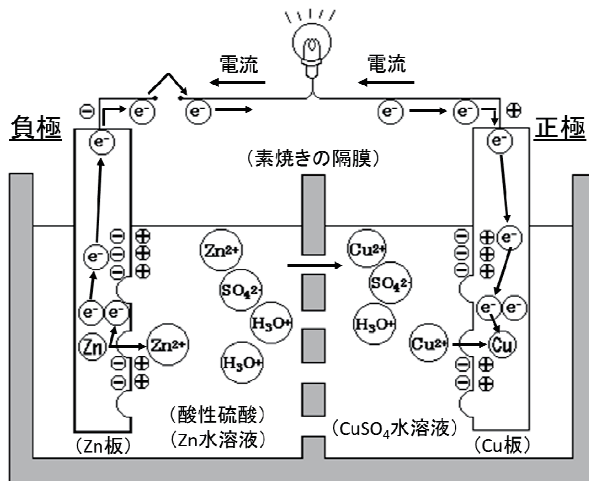


図 1 ダニエル電池の原理図

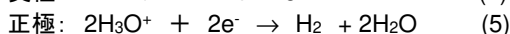
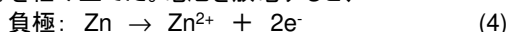
初めに亜鉛板と銅板をリード線でつながらない開回路の状態を考える。亜鉛板上では亜鉛原子はイオンに成ろうとする傾向が大きく、(2)式の反応が進み、金属中に電子を残し、 Zn^{2+} となって硫酸亜鉛水溶液に溶解する。そのため、亜鉛板表面で、金属側が負、溶液側が正に帯電した電気

二重層が形成され、電子と Zn^{2+} が互いに引き合うので、ある程度反応が進むと溶解反応は止まる。一方、銅板上では銅は金属の状態のほうが安定なので、(3)式の反応が進み硫酸銅水溶液中の Cu^{2+} は金属側から電子を受け取り金属銅として析出する。銅板中の電子が失われ、一方、銅板表面に接した溶液中からは Cu^{2+} が失われるので、銅板表面で、金属側が正、溶液側が負に帯電した電気二重層が形成され、ある程度反応が進むと析出反応は止まる。(2)式の反応を進めるには、亜鉛板が酸化剤である硫酸銅水溶液と接触することが必要であり、(3)式の反応を進めるには、硫酸銅水溶液が還元剤である亜鉛と接触することが必要である。ところが、ダニエル電池では還元剤と酸化剤とが直接接触しないので、亜鉛板は溶液に対して負に、銅板は溶液に対して正に帯電した状態で反応が止まる。そこで、亜鉛板と銅板の間では電位差が生じるようになる。今度は、この亜鉛板と銅板にそれぞれリード線をつなぎ、その先に電位差計をつなぐと、銅板が正、亜鉛板が負の極となって、約 1.1V の起電力が生じていることがわかる。これは、亜鉛板と銅板とをリード線をつなぐと、亜鉛板に過剰に存在する電子がリード線の流れ、電子の不足した銅板側へ電子が流れ込むためである。そのため、亜鉛板と銅板それぞれの表面に形成された電気二重層を通して電荷が移動できるようになる。そこで、(2)、(3)式に従って亜鉛の溶解と銅の析出が進行することになる。このとき同時に、隔膜および水溶液中を H_3O^+ 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} などのイオンが移動して電荷を運ぶので、リード線中の電子を連続して流すことができる。すなわち、(1)式で表される化学反応のエネルギーを用いて、外部回路で電灯をとすなどの電氣的仕事をすることができる。電流の向きは電子の流れの逆方向を正とすると決めているので、亜鉛板が電池の負極、銅板が電池の正極となる。

亜鉛板や銅板は電子によって電気を導くことができるが、イオンを通すことはできない(電子導電体)、一方硫酸亜鉛や硫酸銅の水溶液はイオンによって電気を導くことができるが、電子を通すことはできない(イオン導電体)。電池の中での反応は、電子導電体とイオン導電体の界面で進む。電子導電体は外部回路への電気の出入り口となり、電極という。また、イオン導電体は電解質(溶液のときは電解液)という。

2. 電池の誕生

電池は今から 2000 年前に、すでに存在していたと推定され、その歴史は有史以前にさかのぼる。1800 年に Volta は、技術史のうえに現れた最初の化学電池であるボルタ電池(別名、ガルバニ電池)を組み立てた。電池を放電すると、



の反応が進み、外部回路で電気エネルギーが得られる。ボルタ電池の発明で、人類は電気をエネルギー源として用いることができるようになり、電気化学、電磁気学の分野の研究、技術の幕開けとなった。電池の起電力は、ボルタ電池では、金属のイオン化傾向の差によって決まるとされたが、これは間違いで、1888 年には、Nernst により、熱力学的立場から電池の起電力を示す関係式が導かれ、電池の起電力が実験値とよく一致することが示された。この関係式をネルンストの式という。

ボルタ電池は、正極の銅表面で水素が発生する。銅表面からの水素の散逸速度は遅く、外部に電流を取り出すと正極の分極が大きくなり、電圧は段々低下する。このため、外部へ大電流を長時間取り出しても電圧が低下しない電池が求められるようになった。1836 年に Daniel はボルタ電池を改良したダニエル電池(図 1)を作製し、長時間の実用に耐える電池を完成した。

(ファラデーの法則)

ダニエル電池では 1mol の亜鉛が溶解し、外部回路を 2mol の電子が流れ 1mol の銅が析出する。(2)式および(3)式の反応では、反応に関係する電子の数はともに 2 である。亜鉛や銅はその 1mol の量を反応に関係する電子の数 2 で除した 0.5mol の量をとると、電子 1mol と対応する。この量を 1g 当量とよび、このような量で表すことを化学当量で表すという。ダニエル電池の外部回路で得られる電気量と、亜鉛の溶解、銅の析出の量との関係から、一般の電池に対して次の関

係が成り立つことが分かる。

- (1)電池の外部回路を流れる電気量と、負極および正極で反応する物質の量は比例する。
- (2)電池の外部回路を流れる電気量が同一であれば、負極および正極で反応する物質の量は、いずれもその化学当量に比例する。

この関係は Faraday によって見出された普遍的な関係で、ファラデーの法則という。この法則は温度、濃度、圧力、電流や電極、電解質とは無関係で、電子やイオンの 1g 当量は、すべて等しい一定の電気量を帯びていることを示す。電子 1 個の電気量は約 $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$ であるので、電子やイオンの 1g 当量の電気量は、約 $9.648 \times 10^4 (\approx 1.602 \times 10^{-19} \times 6.022 \times 10^{23}) \text{C}$ となる。この電気量を 1 ファラデー (F) という。また、この電気量に相当する量を定数と定め、ファラデー定数 ($\approx 9.648 \times 10^4 \text{Cmol}^{-1}$) といふ F で示す。1 ファラデーはまた、 $9.648 \times 10^4 \text{As}$ に相当する。

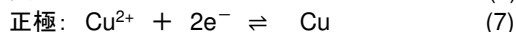
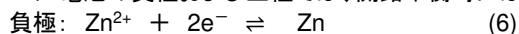
(分極と自己放電)

電池を放電あるいは充電する反応は、不可逆的に進む。電池の電流が大きくなるほど、不可逆性が増し、放電電圧は低下し、充電電圧は増大する。このような原因で生ずるそれぞれの極での電位の平衡電位からのずれを過電圧という。また、電池の電極を電子が、電解質をイオンが流れることにより、それらの電気抵抗と電流の積に相当する電圧損が生ずる。オームの法則に基づく電圧損でオーム損といい、電流に比例して大きくなる。電池を放電あるいは充電するときの電圧は、電池の起電力からそれぞれの極での過電圧の絶対値とオーム損を加えた電圧だけ変化する。この変化分を分極という。したがって、ボルタ電池やダニエル電池などすべての電池で分極は生じる。分極の原因となる電池の抵抗を総称して電池の内部抵抗という。

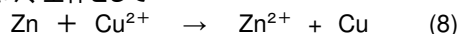
電池のなかには、還元力の強い負極活物質、酸化力の強い正極活物質が充填されている。自然に放置しておいても、活物質と電解質との反応や両極活物質相互の接触による反応を通して、活物質が消耗する。また、電解質が電子導電性をもつと電池のなかを電子が流れ、電池の内部で自然に放電が進む。これらを自己放電といい、電池は放置しておく、初期に充填した電気量を完全に取り出すことができない。特に、活物質が電解質との反応により消耗するのが、自己放電の主な原因である。ボルタ電池で、亜鉛電極表面に局部電池が形成され、水のカソード反応による水素の発生と亜鉛の溶解反応が同時に起こり、自然に亜鉛の放電反応が電池のなかで進む。また、ダニエル電池では、亜鉛極の近くに Cu^{2+} イオンがあると、亜鉛の溶解と銅の析出が亜鉛極表面で生じる。

(電池の起電力)

ダニエル電池の負極および正極では、開路平衡時には



開路を閉じて放電を進めると、負極では(6)式の反応が逆の方向に、正極では(7)式の反応が正の方向に進み、全体として



したがって、電池の反応は二つの違った場所で起こる反応として理解できる。(6)式および(7)式の反応が平衡状態のときに示す起電力をそれぞれ、 ϕ_{Zn} 、 ϕ_{Cu} とすると、開路状態で電池が示す電圧である電池の起電力 E は、

$$E = \phi_{\text{Cu}} - \phi_{\text{Zn}} \quad (9)$$

となる。 ϕ_{Zn} 、 ϕ_{Cu} を単極の平衡電位という。熱力学的な考察により、単極の平衡電位は、

$$\phi_{\text{Me}} = \phi_{\text{Me}}^0 + (2.303RT/nF) \log(a_{\text{Me}^{n+}}) \quad (10)$$

ϕ_{Me}^0 を標準平衡電位、または標準単極電位といい、金属イオンの活量が 1 のときの電位である。1 本の電極だけで電極の電位は測定できないので ϕ_{Me}^0 は実験的に求められない。そこで、絶対値でなく、基準の電極と組み合わせた 2 本の電極間の電位差として ϕ_{Me}^0 を表す。電解液に水溶液を用いる場合は、1 気圧の水素で飽和した H_3O^+ イオンの活量が 1 の 25°C の溶液に浸した白金電極がその基準となる。この電極を標準水素電極という。この標準水素電極基準の電位を ϕ で示す。

ダニエル電池の起電力はネルンストの式より

$$\Delta E = (\phi_{\text{Cu}}^0 - \phi_{\text{Zn}}^0) + (2.303RT/2F)\log(a_{\text{Cu}^{2+}}/a_{\text{Zn}^{2+}}) \quad (11)$$

となる。イオン活動度は溶液中に電離しているイオンの有効濃度であるから、塩の分析濃度 (mol/L) とその濃度における平均活動度係数の積を用いなければならない。

3. 実験目的

Cu 板および Zn 板を用いてダニエル電池を作り、その電池機構を調べる。

4. 予習項目

- (1) 100ml の 0.60M-CuSO₄ 水溶液を調整するのに必要な CuSO₄・5H₂O の重量を計算しておくこと。
- (2) 100ml の 0.55M-ZnSO₄ 水溶液を調整するのに必要な ZnSO₄・7H₂O の重量を計算しておくこと。
- (3) (1)および(2)の結果をレポート用紙に書き、実験開始時に提出すること。

5. 実験準備

[持参するもの]

電卓 (log の計算ができるもの)、実験で使用する金属の標準酸化還元電位が記述されている資料・テキスト

[器具]

メスフラスコ (100ml×2)、ビーカー (500ml×2、300ml、100ml×2)、メスシリンダー (100mL)、素焼き円筒、ガラス棒、ピンセット、時計皿、ロート (x2)、洗浄ビン、デジタルマルチメーター、端子付き配線 (赤・黒各 1 本)

[試薬]

Cu 板、Zn 板、CuSO₄・5H₂O、ZnSO₄・7H₂O

[廃液処理]

廃液はすべて回収する。

6. 実験方法

6.1 準備

- (1) 100ml のメスフラスコを用いて、0.60M-CuSO₄ 水溶液および 0.55M-ZnSO₄ 水溶液を調整する。試薬の採取は 100ml のビーカーを使い、また秤量には 卓上電子天秤 (前方実験台) を用いる。溶かした溶液をメスフラスコに移す時にはロートを使い、こぼれないようにする。
- (2) 素焼き円筒内に 0.60M-CuSO₄ 水溶液を約 50ml 程度入れ、ビーカーに 0.55M-ZnSO₄ 水溶液を約 100ml 程度入れる。そして、図 2 のように ZnSO₄ 水溶液の中に素焼き円筒を入れる。
- (3) 精密電子天秤 (天秤室) を用いて、Cu 板と Zn 板を精秤する。
- (4) 蝶ねじとボルトを使い、Cu 板に端子付き配線 (赤) を、Zn 板を端子付き配線 (黒) に取り付ける。
- (5) Cu 板を CuSO₄ 水溶液に、Zn 板を ZnSO₄ 水溶液にそれぞれ入れる。この際、両電極ともねじの部分が水溶液に浸からないように、配線部分をセロハンテープ等でビーカーに固定

する。

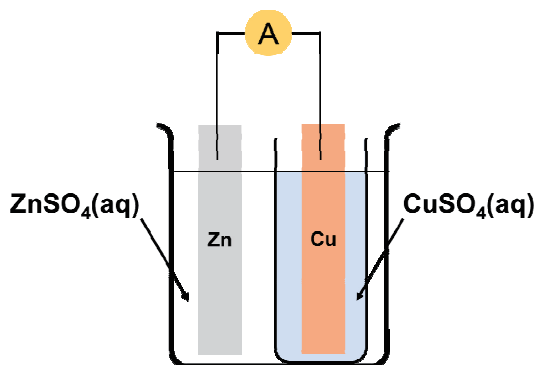


図 2 実験で使用するダニエル電池の概略図

6.2 電流測定

- (1) マルチメーターの電流計をつないで、30 分間の電流値の変動を記録する。この際、20～70mA 程度の電流が観測されるはずである。
- (2) 両電極板を水洗いならびに乾燥させた後、精密電子天秤を用いて精秤し、電流測定前後の重量変化を測定する。

6.3 電圧測定

- (1) 次にマルチメーターの電圧計につないで 15 分間の電圧値の変動を記録する。この際、1.0V 程度の電圧が観測されるはずである。
- (2) 両電極板を水洗いならびに乾燥させた後、精密電子天秤を用いて精秤し、電流測定前後の重量変化を測定する。

6.4 混合溶液の電流・電圧測定

- (1) 素焼き円筒を取り除き、 CuSO_4 と ZnSO_4 の水溶液を混合する。
- (2) 最初に Zn 板を混合溶液の中に入れる。
- (3) マルチメーターを電圧計につないだ後、Cu 板を混合溶液の中に入れ、電圧の初期値を測定する。この際、電極同士が接触しないように注意する。
- (4) 電圧を測定後、マルチメーターを電流モードに切り替え、電流の初期値を測定する。同時にストップウォッチをスタートする。
- (5) 以後、30 分間の電流および電圧の変化を 2 分間隔で測定する。この際、測定は電流モードで行い、時間毎の電流値を測定した後に電圧モードに切り替えて電圧値を測定する。電圧測定後、すぐに電流モードに戻し、次の測定まで待つこと。
- (6) 両電極板を水洗いならびに乾燥させた後、精密電子天秤を用いて精秤し、電流測定前後の重量変化を測定する。

7. 結果と考察

- (1) 電流測定前後の Cu 板および Zn 板のそれぞれの重量変化値を求めよ。
- (2) 30 分間に測定された電流値から平均値を求め、ファラデーの法則により、30 分間に流れた電気量を算出せよ。
- (3) 上記の電気量から両電極板の重量変化値を見積り、実測された重量変化値と比較せよ。
- (4) (1)～(3)の結果に基づき、電流測定時での両電極間の電池反応を説明せよ。

- (5) 電圧測定前後での両電極の重量変化を求め、電流測定前後での重量変化と比較せよ。
- (6) 電池の起電力をネルンストの式から求め、測定値と比較せよ。
- (7) 素焼き円筒を取り除き、 CuSO_4 と ZnSO_4 の溶液を混合した際の電流・電圧変化を調べよ。
- (8) 加えて、両電極の重量変化を測定するとともに、両電極で生じる変化を観察せよ。

水酸化ニッケルの合成と評価(2日目・実験、3日目・演習)

水酸化ニッケル($\text{Ni}(\text{OH})_2$)は、ニッケル水素電池の正極材料として使用されている最先端材料のひとつである。 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中のNiの酸化数は+2であるが、ここから水素を取り除くとオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)になり、Niの酸化数は+3になる。この酸化還元反応は、電気化学的なエレクトロクロミック反応として知られている。本実験では、均一沈殿法を用いて $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を合成し、X線回折法を用いて、合成した試料が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ であることを同定する。併せて、この試料のエレクトロクロミック現象の観察を行う。

1. 均一沈殿法による水酸化ニッケル $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の合成(2日目・実験)

1.1 実験概要

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ の合成では、 Ni^{2+} 水溶液のpHを7以上にすると $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿が生成する。粒子径の揃った沈殿を得るため、今回は「均一沈殿法」を用いる。 Ni^{2+} イオンをアンミン錯体にして安定化させた後、水溶液を煮沸してアンモニアを蒸発させると $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が均一に沈殿する。なお、Niアンミン錯体は美しい青色である。何故、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は緑色でアンミン錯体にするとき青色になるのだろうか。錯体の配位子の相違による色の変化として考えられないだろうか。配位子の相違による配位子場の強さの変化そして分光化学系列を参考にしての配位子場の強さと錯体の光吸収の関係を整理してみよう。

1.2 予習事項

- (1) 100mlの0.1mol/L- NiCl_2 水溶液を作製するため、原料である $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の重量(g)を計算すること。
- (2) 100mlの5mol/L-アンモニア水溶液を作製するため、原料であるアンモニア水(NH_3 含有量:28wt%、密度:0.90g/mL)の濃度を計算し、必要な採取量(ml)を求めること。
- (3) (1)および(2)の結果をレポート用紙に書き、実験開始時に提出すること。

1.3 実験器具・薬品

実験器具:ビーカー(100ml x2)、ビーカー(500ml)、メスフラスコ(100ml x2)、三角フラスコ(200ml)、メスシリンダー(100ml)、ホールピペット(10mL)、ロート、時計皿、ガスバーナー、三脚、金網、ブフナーロート、吸引ビン、アスピレーター、ろ紙(5C、 $\phi 55\text{mm}$)、薬包紙、ガラス管セット(ガラス管、穴あきゴム栓、綿)、シャーレ、乳鉢、X線回折用ガラスフォルダー、ガラス板、透明シート、ガラス棒、スパチュラ、

試薬:塩化ニッケル・六水和物($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、アンモニア水(NH_3 含有量:28wt%、密度:0.90g/mL)、シリカゲル(白色、粒状)

1.4 実験手順

- (1) 100mlビーカーを使い、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を正確に秤量する。秤量には精密天秤を用いる。次にメスフラスコを用いて0.1mol/Lの NiCl_2 水溶液を100ml調整する(A液とする)。
- (2) 5mol/lのアンモニア水溶液を100ml調整する(B液とする)。
- (3) 指示に従い、アンモニア吸着用のガラス管を用意する。ガラス管にシリカゲルを充填し、両端を綿で栓をする。
- (4) 三角フラスコの中にB液(50ml)を、メスシリンダー(100ml)を用いて入れる。続いて、A液(50ml)を、ホールピペット(10mL)を用いてゆっくり混合してニッケルアンミン錯体をつくる(こ

れを C 液とする)。この際、B 液を A 液に加えてはいけない。そして、この段階では沈殿が生じないことを確認する。なお、時間が経過すると、室温でもアンモニアの蒸発により Ni アンミン錯体が分解して $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿が生じて溶液が濁ることがあるので、その場合には若干アンモニア水は過剰に加えること。

- (5) (4)の手順と同様に A 液と B 液をそれぞれ 10ml ずつ、100ml のビーカーに吸出して、C 液を作製する。作製後したら、ビーカーを所定の場所に置き、油性ペンで班名を記入する。教員側で、この溶液を石英分光セルに入れて分光測定を行う。
- (6) C 液を加熱し、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿をつくる。加熱に伴いアンモニアが蒸発するので、大気に漏れないようにアンモニアの吸着管を三角フラスコの口に接続する。
- (7) 加熱の際、C 液は沸騰させないように注意する。沸騰しそうな時は、一旦火をフラスコから離すなどして調整する。この操作を繰り返して、液中のアンモニアを飛ばす。
- (8) 煮沸する過程で沈殿の生成状況を観察する。沈殿量の増加が見られなくなったら、加熱を止めて冷却する。
- (9) ろ紙を受け取り、ろ紙の重量を精密天秤で測定する。
- (10) 冷却後、C 液から沈殿をろ過して回収する。沈殿はブフナーロートで吸引ろ過し、蒸留水で 3 回ほど洗浄する。
- (11) 洗浄が終わったらこの沈殿をろ紙ごと時計皿に入れ、乾燥機の中に乾燥するまで放置する。なお、シャーレには班の番号をマジック等でつけておくこと。
- (12) 三角フラスコに付着した沈殿物は HCl を使って溶解させる。廃液は所定のタンクに捨てる。
- (13) 乾燥後、ろ紙についたままの沈殿の質量を測定する。
- (14) 測定後、透明シートを使い、ろ紙が沈殿を剥がし取る。
- (15) 沈殿を乳鉢に入れ、よく粉碎する。
- (16) 粉末を透明シートを使い乳鉢から取り出し、ガラス製の X 線回折測定フォルダーに詰める（詰め方はその際に指導する）。
- (17) 粉末を詰め込みが終了したら、所定の場所にフォルダーを置く(粉末試料の X 線回折測定は教員が行い、次の講義に X 線回折データを渡す)。

1.5 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の合成に関する結果と考察

- (1) 反応物質と生成物質を比較して化学反応を推定せよ。
- (2) 実験手順④に示した NiCl_2 水溶液とアンモニア水との混合方法について考えよ。
- (3) アンミン錯体を煮沸して水酸化物が生成する理由について考えよ。
- (4) 収率を計算せよ。

$$\text{収率}(\%) = [(\text{生成水酸化ニッケルの物質質量}) / (\text{ニッケル化合物原料の物質質量})] \times 100$$
- (5) 分光測定結果から、 NiCl_2 と Ni アンミン錯体の違いを、配位子場の点から考察せよ。

1.6 参考資料

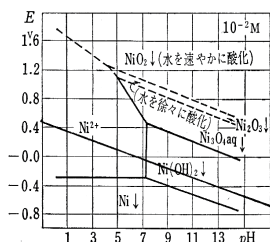


図 1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の存在領域(E-pH 図)

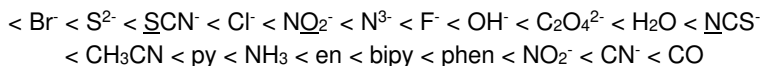
表 1 配位子場分裂パラメーター

Ions	Ligands	Cl^-	H_2O	NH_3	en	CN^-
d^3	Cr^{3+}	13 700	17 400	21 500	21 900	26 600
d^5	Mn^{2+}	7500	8500		10 100	30 000
	Fe^{3+}	11 000	14 300			(35 000)
d^6	Fe^{2+}		10 400			(32 800)
	Co^{3+}		(20 700)	(22 900)	(23 200)	(34 800)
	Rh^{3+}	(20 400)	(27 000)	(34 000)	(34 600)	(45 500)
d^8	Ni^{2+}	7500	8500	10 800	11 500	

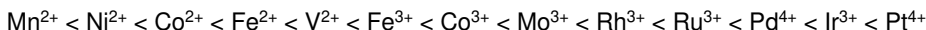
* Values are in cm^{-1} ; entries in parentheses are for low-spin complexes.
Source: H.B. Gray, *Electrons and chemical bonding*, Benjamin, Menlo Park (1965).

(分光化学系列について)

配位子の分光化学系列は下記のとおりである。CO が一番強い配位子場をつくる。小さい分子で負電荷が集中するような配位子が強い配位子場をつくる。



一方、参考までに金属イオンの近似的な分光化学系列は下記のとおりである。イオン価の大きい重金属の錯体に強い配位子場が形成される傾向がみられる。



2. 粉末 X 線回折法による Ni(OH)₂ の同定 (3 日目・演習)

2.1 講義の概要

無機化合物の同定法として広く用いられる粉末 X 線回折法の原理を解説するとともに、前回の実験で作製した Ni(OH)₂ 試料について、測定された試料の X 線回折パターンの解析方法を説明するとともに、試料の同定を行う。

2.2 粉末 X 線回折法の原理

X 線は、原子内の電子によって散乱される。この性質を利用して、原子または原子集団が作る周期的秩序性のもの(つまり、結晶)に X 線を入射させた場合、散乱光は回折を起こす。具体的には、面間隔 d の格子面に波長 λ の X 線が θ (入射角と格子面がなす角を指す) で入射すると、光学的反射の法則により、格子面と θ をなす角度に反射光が出てくる。その中で特に各散乱波の位相はそろった場合、波は干渉し互いに強め合う。この強い反射光が現れる条件は、隣り合う面からの散乱波の光路差 $2d\sin\theta$ が波長の整数倍 $n\lambda$ に等しい場合である(図 2)。この関係は以下の式として表すことができる。

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

この関係は、ブラッグ(Bragg)の回折条件と呼ばれる。ここで、 d は格子間の距離、 θ をブラッグ角(回折角)、 n をブラッグの反射次数、 λ は X 線の波長である。この関係式を用いることで、X 線回折から得られたある結晶での回折ピークの角度 θ を使い、その結晶面の面間隔 d を実験的に求める事ができる。X 線回折法は、結晶構造を明らかにする手段として汎用的な手法である。その中でも θ - 2θ 法は、最もよく使われる方法である。この方法は、試料が θ 回転しているため、回折を起こす結晶面は表面に常に平行であり、 2θ によって変化しない。そのため、配向の著しい試料ではその結晶面の回折線の強度のみが著しく大きくなる。X 線回折法の原理と特徴(特にブラッグの式の意味)については、しっかりと理解しておくこと。ここで、上記の式において $\lambda=1.5418\text{\AA}$ (CuK α)であり、また $n=1$ とすると、各回折ピークの 2θ 値を代入することで、各積層面の面間隔 d を求めることができる。

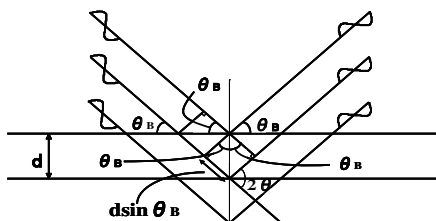


図 2 ブラッグの回折条件の説明

2.3 粉末X線回折法による Ni(OH)₂ の同定

既知の化合物の粉末X線回折法データは、International Centre for Diffraction Data (ICDD) として公開されている。データには、化学式、物質名、データ番号、密度、文献などが記載されている。重要なのは次のピークデータである。ピークデータとして、ミラーの指数 hkl 、相対強度 I 、面間隔 d が記載されている。化合物の同定には面間隔 d の一致をみる。もし合成した物質がデータの物質であるならば、すべての観測X線回折ピークの面間隔 d は、その ICDD カードの d 値と有効数字 3 桁の誤差で一致するはずである。試料粉末に不純物が含まれている場合、その ICDD カードに記載されていない d 値がある。なお、各ピークの相対強度の傾向が ICDD データと対応していることを確認する(相対強度の値が正確に一致しないため、傾向をまずは確認する)。

本実験で合成した水酸化ニッケル試料を同定するため、以下の手順に従い、回折ピークを解析し、図 3 に示す Ni(OH)₂ の ICDD データと比較してみる。その上で、この試料が水酸化ニッケルであることを確認すること。

- (1) 回折パターン内に出現したピークを抽出し、それらの 2θ の値と強度を求める。得られたパターンの中からどの程度の本数のピークを選ぶかは各自に任せるが、明らかにピークと認識できるものは選ぶことを勧める。ピークの 2θ の値は、まず適当な横軸の目盛りの間隔(例えば、 2θ の $10^\circ \sim 20^\circ$)を定規で測り、次にピークトップの 2θ 値と直近の目盛りの長さを測った上で、両者の比からピークの 2θ の値を求める。
- (2) (1)で求めたピークの強度は、次の手順で求めると良い。まず、バックグラウンド(データの中でいうとピークの根元のノイズの部分)をゼロして、各ピークのトップとの間の長さを見積もる。次にピークの中で最も強いピークを 100%とし、他のピークの強度は、この最も強いピークに対する相対値として求める(つまり、それぞれのピークの強度は、パーセント表記になる)。なお、今回は Ni(OH)₂ が生成していると考えるので、Ni(OH)₂ の ICDD データを用いて、Ni(OH)₂ の最大ピークの予め見つけておき、該当するピークを基準にそれぞれのピークの強度を求めると良い。
- (3) (1)および(2)の手順で求めたピークの 2θ 値と相対強度(%)と、Ni(OH)₂ の ICDD カードに記載されている 2θ 値と相対強度(%)とを比較し、回折パターンの中から Ni(OH)₂ に該当するピークを抽出していく。
- (4) (3)において Ni(OH)₂ に該当しないピークがあれば、不純物として一旦解析から除外しておく。なお、本実験が大きく失敗しなければ、試料の主相は Ni(OH)₂ であるので、不純物の回折ピークは Ni(OH)₂ よりも非常に小さくなる。よって、Ni(OH)₂ 以外の不純物を調べる場合には、不純物の XRD の一番目または二番目に強度の強いピークとして考えてみると効率的に解析することができる。
- (5) 帰属したピークを Ni(OH)₂ の ICDD データと比較し、試料内の結晶相を同定する。

2.4 Ni(OH)₂ の結晶構造解析

上記の手順に従い、合成した試料が Ni(OH)₂ として同定できた場合、得られた面間隔(d)を用いて Ni(OH)₂ の結晶構造解析を行う。Ni(OH)₂ の結晶構造を図 4(a)-(c)に示す。Ni(OH)₂ の結晶格子は六方晶系であり、図 4(b)は a および b 軸方向から、または図 4(c)は c 軸方向からそれぞれ結晶を眺めたものである。図 4(b)のように、Ni(OH)₂ は c 軸に沿って NiO₆ の多面体シートが層状構造を形成し、層間には一定の空間が存在する。

この六方晶系の単位格子の長さ(格子定数: a および c)と d 値および結晶面のミラー指数(hkl)とは、以下の関係にある。

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

ここで、 a および c は六方晶系の結晶における a 軸および c 軸方向の格子定数である。

この関係を用いて、合成した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の格子定数を以下の手順に従い算出する。

- (1) 先に得られた各回折ピークから d 値を求め、それに対応する (hkl) 値との組を作る。
- (2) 上記の式に d 値ならびに対応する (hkl) の値を入れて、格子定数 a 値を算出する。この際、計算を簡単にするため、 (hkl) の中で h 以外の値が 0 である d 値を選び計算する。
- (3) 続いて、 (hkl) の中で l 以外の値が 0 である d 値を選び、格子定数 c を算出する。
- (4) (2)～(3) で求めた a または c 値を使い、他の d 値を使って、 a および c を算出する。
- (5) 複数の d 値から算出した a および c 値を比較し、それぞれの平均の格子定数を求め、ICDD データに記載された格子定数と比較してみる。

74-2075		Wavelength= 1.54060							C
Ni(OH) ₂		d(A)	Int	h	k	l			
Nickel Hydroxide		4.63	974	0	0	1			
		2.7106	290	1	0	0			
		2.3392	999*	0	1	1			
		2.3150	39	0	0	2			
		1.7603	426	0	1	2			
		1.5650	198	1	1	0			
		1.5433	21	0	0	3			
		1.4826	130	1	1	1			
		1.3553	24	2	0	0			
		1.3411	104	1	0	3			
		1.3007	82	2	0	1			
		1.2965	50	1	1	2			
		1.1696	64	2	0	2			
		1.1575	15	0	0	4			
		1.0988	25	1	1	3			
Rad: CuKα λ: 1.54060 Filter:		d-sp. Calculated							
Cut off: 17.7 Int. Calculated		I/σcor.: 3.81							
Ref. Calculated from ICSD using POWD-12+., (1997)									
Ref. Szytula, A., Murasik, A., Balanda, M., Phys. Status Solidi B, 43, 125 (1971)									
Sys.: Hexagonal		S.G.: P3m1 (164)							
a: 3.13 b:		c: 4.63		A:		C: 1.4792			
α:		β:		γ:		Z: 1 mp:			
Ref. Ibid.									
Dx: 3.919 Dm:		ICSD #: 028101							
Peak height intensity R-factor: 0.020. PSC: hP5. Mwt: 92.71. Volume(CD): 39.28.									

図 3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の ICDD データ

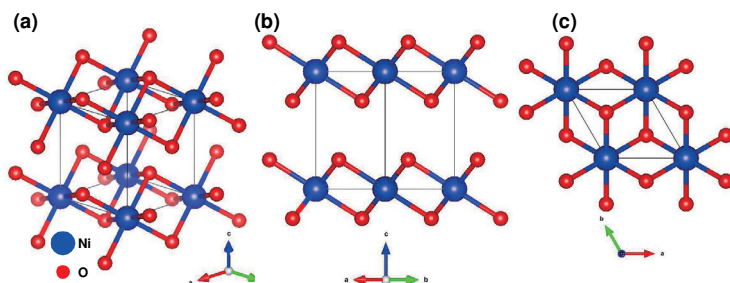


図 4 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結晶構造

3. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のエレクトロクロミズムの観察 (2 日目・実験)

3.1 実験概要

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ に対して電気化学的に酸化還元を行うと、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は陽極側で酸化され、陰極側で還元される。この可逆的な電気化学反応を試料のエレクトロクロミック現象から観察する。

実験器具: ビーカー (50ml x 1 個)、デジタルマルチメーター、ストップウォッチ、単 3 電池 2 本、電池ボックス 1 個、ワニロクリップ 2 本、水酸化ニッケル (1 日目で合成したもの)、導電ガラス (SnO_2 薄膜、市販品)、水酸化カリウム水溶液 (0.2mol/L)、ろ紙、スポイト 2 本

3.2 実験手順

- (1) ビーカーに $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末を入れ、KOH 水溶液を数滴垂らしながらよくかき混ぜる。
- (2) 導電ガラスに合わせて切ったろ紙を、別のスポイトを使って KOH 水溶液を数滴垂らす。
- (3) スポイトを使って、ろ紙の上にペースト状の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ を薄く塗布する。

- (4) 導電ガラスの導電面を、デジタルマルチメーター、を使い確認する。
- (5) 導電ガラスの導電面を上に向け、机の上におく。
- (5) この上に(3)で用意したろ紙を導電面に載せる。
- (6) もう一枚のろ紙を $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末に導電ガラスが接触するように重ねる。
- (7) このとき 2 枚の導電ガラスをそれぞれ 5mm 程度ずらして重ねて、クリップで固定する(図 5)。
この際、短絡しないように、2 枚の電極同士が直接接触していないことに注意する。
- (8) はみ出た電極部分と電池ボックスにワニ口クリップを使って接続する。
- (9) 端子が陽極か、陰極かを確認し、時間計測を始める。5 分間待っても変色しない場合は、導電ガラスと試料粉末との接触が悪いので、指先で少し押さえた状態で同様の操作を行う。
- (10) 変色の始まる時間、変色が完了する時間を確認し、変化の様子をスケッチする。
- (11) 再び陽極・陰極を入れ替えて同様の操作を行い、色が元に戻る時間を計測する。
- (12) 完全に変色したら、電流を流すのをやめる。

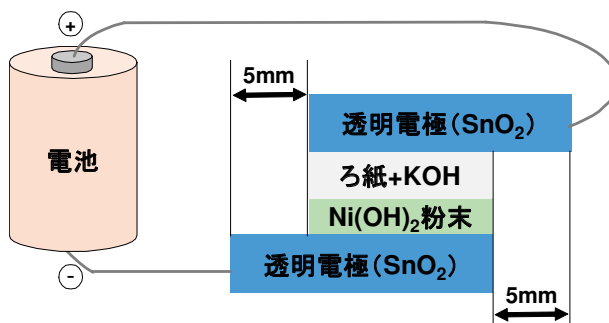


図 5 エレクトロクロミックデバイスの構成図

3.3 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のエレクトロクロミズムに関する考察

- (1) 図 5 の接続の際の化学反応(酸化 or 還元)と試料の変色(着色 or 消色)の様子を記せ。
- (2) (1)と逆につないだ接続した際の化学反応(酸化 or 還元)と試料の変色(着色 or 消色)の様子を記せ。
- (3) このエレクトロクロミック反応を化学式で記せ。
- (4) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結晶構造や酸化還元反応に伴う電荷とイオンの動きに基づき、このエレクトロクロミック反応を説明せよ。