

目次

| | | |
|----------------------------|------------|----|
| まえがき | 谷口雅男 | i |
| 1 総論 | 久保輝一郎 | 1 |
| 1 固体化学における固体の関与する化学反応 | | 1 |
| 2 固体の関与する反応の特質 | | 2 |
| 2.1 固体の格子欠陥 | | 3 |
| 2.2 固体の活性化状態 | | 4 |
| 2.3 固体反応物の混合・接触状態 | | 4 |
| 2.4 全反応経過の不規則性 | | 5 |
| 2.5 表面構造の特異性 | | 5 |
| 3 固体の関与する反応の文献 | | 6 |
| 2 格子欠陥 | 笛木和雄, 山内 繁 | 7 |
| 1 格子欠陥とその種類 | | 7 |
| 2 点欠陥の熱力学 | | 8 |
| 2.1 原子的欠陥 | | 8 |
| 2.2 電子的欠陥 | | 10 |
| 2.3 不純物の効果 | | 12 |
| 2.4 不定比組成 | | 12 |
| 2.5 会合中心 | | 14 |
| 2.6 点欠陥のキャラクタリゼーション | | 14 |
| 2.6.1 微量法 | | 14 |
| 2.6.2 密度測定 | | 15 |
| 2.6.3 化学分析 | | 15 |
| 2.6.4 電気伝導度 | | 16 |
| 2.6.5 拡散とイオン電導 | | 16 |
| 2.6.6 X線回折と中性子線回折 | | 16 |
| 2.6.7 その他の方法 | | 17 |
| 2.7 欠陥平衡の図式表示 | | 20 |
| 3 高濃度状態の格子欠陥 | | 20 |
| 3.1 高濃度の点欠陥と相互作用 | | 20 |
| 3.1.1 結晶内交換平衡 | | 20 |
| 3.1.2 Bragg-Williams 型相互作用 | | 21 |
| 3.2 複合欠陥 | | 21 |
| 3.2.1 クラスタ構造 | | 22 |
| 3.2.2 超格子構造 | | 23 |
| 3.2.3 せん断構造 | | 25 |
| 文 献 | | 27 |
| 3 拡散 | 大石行理, 安藤 健 | 31 |
| 1 序論 | | 31 |
| 1.1 Fick の法則 | | 32 |
| 1.2 Random Walk と自己拡散係数 | | 32 |
| 2 拡散機構 | | 34 |
| 2.1 空孔機構 | | 34 |
| 2.2 格子間機構 | | 35 |
| 2.3 準格子間機構 | | 35 |
| 2.4 直接交換機構, リング機構 | | 35 |
| 3 空孔機構の自己拡散係数 | | 35 |
| 3.1 自己拡散の活性化エネルギーと頻度因子 | | 36 |
| 4 拡散係数と拡散律速過程 | | 38 |
| 4.1 自己拡散 | | 38 |
| 4.2 相互拡散 | | 39 |
| 4.3 固相反応 | | 40 |
| 4.4 金属の酸化 | | 40 |
| 4.5 焼 結 | | 41 |

| | | | |
|--------------------------------|------------------------|-------------------------|----|
| 4.6 クリープ..... | 41 | 6.3 スピネル..... | 49 |
| 4.7 イオン伝導..... | 42 | 6.4 螢石型酸化物..... | 51 |
| 4.8 拡散機構と相関係数..... | 42 | 7 拡散係数の測定法..... | 53 |
| 5 Short Circuit Diffusion..... | 43 | 7.1 自己拡散係数の測定法..... | 53 |
| 5.1 粒界拡散..... | 43 | 7.1.1 金属イオンの自己拡散係数..... | 53 |
| 5.2 表面拡散..... | 45 | 7.1.2 酸素イオンの自己拡散係数..... | 54 |
| 6 酸化物系の成分イオンの自己拡散 | | (a) 平板試料の場合..... | 54 |
| 係数..... | 47 | (b) 球体試料の場合..... | 55 |
| 6.1 NaCl 型酸化物..... | 47 | 7.2 相互拡散係数..... | 56 |
| 6.2 コランダム型酸化物..... | 48 | 文 献..... | 57 |
| 4 結晶核生成..... | 桐山良一, 坂東尚周, 高田利夫... 61 | | |
| 1 結晶核の生成..... | 61 | 3.2.4 核の成長..... | 76 |
| 1.1 核生成現象..... | 61 | 3.3 エピタキシーとその応用..... | 77 |
| 1.2 過冷却と過飽和..... | 62 | 3.3.1 金属の酸化..... | 77 |
| 1.3 準安定相の核生成..... | 62 | 3.3.2 水溶液反応..... | 77 |
| 1.4 蒸気の凝結と液滴の生成..... | 62 | (a) アルカリハライド結晶..... | 77 |
| 1.5 臨界凝結核..... | 63 | (b) シュウ酸塩..... | 77 |
| 1.6 核生成速度..... | 64 | (c) 酸化鉄, 水酸化鉄..... | 78 |
| 1.7 凝縮系での核生成..... | 64 | 4 トポタキシーと核生成..... | 79 |
| 1.8 誘導期間..... | 65 | 4.1 トポタキシーの定義と観察法..... | 79 |
| 1.9 固溶体における核生成..... | 66 | 4.2 トポタキシーの例..... | 80 |
| 1.10 不均一核生成..... | 67 | 4.2.1 結晶転移..... | 80 |
| 2 結晶核の成長..... | 68 | 4.2.2 固体の熱分解反応..... | 80 |
| 2.1 結晶核の大きさ..... | 68 | 4.2.3 酸化, 還元反応..... | 80 |
| 2.2 結晶成長速度..... | 69 | 4.2.4 固相間反応..... | 81 |
| 2.3 拡散制御成長..... | 70 | 4.3 トポタキシーの機構..... | 81 |
| 2.4 核生成制御成長..... | 70 | 4.3.1 出発物結晶格子がほとんど乱れず | |
| 2.5 転位制御成長..... | 71 | 残る場合..... | 81 |
| 2.6 形状制御成長..... | 71 | 4.3.2 出発物結晶格子がわずかに乱れる | |
| 2.7 二次成長..... | 72 | 場合..... | 81 |
| 3 エピタキシーと核生成..... | 73 | 4.3.3 母結晶中のOイオンの積み重ねが | |
| 3.1 蒸着による単層成長..... | 73 | 変わる場合..... | 82 |
| 3.2 蒸着におけるエピタキシャル核生成と | | 4.3.4 トポタクティック反応における核 | |
| 成長..... | 73 | 生成と成長..... | 82 |
| 3.2.1 古典的な不均一核生成理論とエピ | | (a) トポタクティック反応による生成 | |
| タキシー..... | 73 | 物の結晶形態..... | 82 |
| (a) エピタキシーの条件と接触角..... | 75 | (b) トポタクティック反応による生成 | |
| (b) 温度の影響..... | 75 | 物の核の様相..... | 83 |
| 3.2.2 Walton の核生成理論..... | 75 | 文 献..... | 84 |
| 3.2.3 核の方位..... | 76 | | |
| 5 固相-固相反応..... | 山口 悟郎... 87 | | |
| 1 固-固反応の認識..... | 87 | 3 固-固反応の分類とその実例..... | 91 |
| 2 固-固反応と状態図..... | 89 | 3.1 転移反応..... | 91 |

| | |
|-----------------------------------|-----|
| 3.2 固溶反応と離溶反応 | 92 |
| 3.3 失透反応 | 92 |
| 3.4 結合反応と分解反応 | 92 |
| 3.5 成層固相反応と非成層固相反応 | 92 |
| 4 固-固反応の駆動力と律速過程 | 93 |
| 5 固-固反応を推進させる物質移動現象 (拡散と拡散場) | 94 |
| 6 空位機構による拡散と拡散電位 | 95 |
| 6.1 中性粒子の拡散 | 95 |
| 6.2 荷電粒子の拡散式 | 97 |
| 6.3 荷電粒子の等温自己拡散 | 98 |
| 6.4 荷電粒子の等温相互拡散 | 98 |
| 6.5 非格子拡散 | 99 |
| 7 固-固反応を推進するキャラクター の連続または不連続な差 | 100 |
| 7.1 固溶機構 | 100 |
| 7.2 面拡散機構 | 101 |
| 7.3 構造形成機構 | 101 |
| 7.4 条件移動機構 | 102 |
| 8 固-固反応におけるエンタルピー変化, | |

| | |
|---|-----|
| エンタルピー変化, 自由エネルギー (化学ポテンシャル) 変化と反応速度 | 102 |
| 9 固-固反応研究のための実験法 | 103 |
| 9.1 反応実験法 | 103 |
| 9.2 キャラクター認識の方針 | 103 |
| 9.3 ミクロな組成の認識 | 104 |
| 9.4 ミクロな物質認識 | 104 |
| 9.5 組織の認識 | 104 |
| 9.6 拡散と物質移動の認識 | 104 |
| 9.7 電気化学的手法の応用 | 104 |
| 9.8 熱的測定 | 104 |
| 10 固-固反応解析の実例 | 104 |
| 10.1 転移反応 | 105 |
| 10.2 固溶反応 | 105 |
| 10.3 離溶反応と失透反応 | 108 |
| 10.4 結合反応 | 108 |
| 10.5 分解反応 | 112 |
| 補遺 | 113 |
| 文献 | 114 |

6 固相-気相反応 清山哲郎, 佐多敏之, 坂東尚周, 加藤昭夫,

谷口雅男, 金沢孝文, 近沢正敏 115

| | |
|------------------------------------|-----|
| 1 固体表面と表面反応 | 116 |
| 1.1 表面現象の研究方法的概観 | 116 |
| 1.2 清浄表面の構造 | 117 |
| 1.2.1 イオン性結晶表面 | 117 |
| 1.2.2 半導体表面の構造 | 118 |
| 1.2.3 金属表面の構造 | 118 |
| 1.3 固体表面への気体の吸着 | 119 |
| 1.3.1 LEEDによる表面吸着構造の発見 | 119 |
| 1.3.2 Ni 単結晶面への O ₂ の吸着 | 119 |
| 1.3.3 遷移金属上への CO の吸着 | 121 |
| (a) 赤外吸収スペクトルによる研究 | 121 |
| (b) その他の方法による研究 | 122 |
| 1.4 固体表面反応 | 123 |
| 1.4.1 金属の初期酸化 | 123 |
| 1.4.2 触媒反応 | 124 |
| 文献 | 125 |
| 2 固体からの高温蒸発 | 127 |
| 2.1 固体からの均一蒸発 | 127 |
| 2.1.1 蒸発速度 | 127 |
| 2.1.2 蒸発速度の測定 | 128 |
| 2.2 蒸発分子および蒸発係数 | 128 |
| 2.2.1 質量分析計による蒸発種の測定 | 128 |

| | |
|---|-----|
| 2.2.2 蒸発分子種 | 129 |
| 2.2.3 蒸発係数 | 130 |
| 2.3 蒸発速度に及ぼす諸因子 | 131 |
| 2.3.1 気孔率の効果 | 131 |
| 2.3.2 酸化物における pO ₂ , pH ₂ O の効果 | 131 |
| 2.3.3 光の照射効果 | 132 |
| 2.4 固体からの不均一蒸発 | 132 |
| 2.4.1 ガラスからの蒸発 | 132 |
| 2.4.2 固溶体結晶からの蒸発 | 133 |
| 2.4.3 複酸化物からの蒸発 | 133 |
| 2.4.4 組成と蒸発速度 | 134 |
| 2.5 蒸発反応の実際への応用 | 134 |
| 文献 | 135 |
| 3 化学輸送反応 (I) | 136 |
| 3.1 化学輸送反応とは | 136 |
| 3.2 化学輸送反応の物理化学 | 137 |
| 3.2.1 拡散による輸送速度 | 137 |
| 3.2.2 化学平衡と分圧 | 137 |
| 3.2.3 多成分系の輸送反応 | 139 |
| 3.3 化学輸送反応の固体化学への応用 | 142 |
| 3.3.1 状態図への応用 | 142 |
| 3.3.2 特殊な単結晶の合成 | 143 |

| | | | |
|------------------------------|-----|-------------------------------------|-----|
| (a) 酸素圧制御を必要とする単結晶 | 143 | と Smiltens 補正 | 157 |
| (b) 低温相の単結晶合成 | 144 | 5.3 不定比化合物の合成条件の設定および | |
| 3.3.3 物質の分離、純化 | 144 | 平衡圧-組成等温線の作成 | 159 |
| (a) 物質の分離 | 144 | 5.3.1 一定の低酸素分圧をもつ雰囲気調 | |
| (b) 物質の純化 | 144 | 節と測定 | 160 |
| 文献 | 144 | (a) 緩衝気体混合法 | 160 |
| 4 化学輸送反応(II) | 146 | (b) 単純気体混合法 | 161 |
| 4.1 気相反応による無機微粒子の合成 | 146 | 5.3.2 金属酸化物-酸素系平衡反応 | 161 |
| 4.1.1 微粉体生成反応の熱化学 | 146 | (a) 平衡実験操作 | 161 |
| 4.1.2 四塩化チタンの酸化分解による二 | | (b) 平衡達成の確認および誤差 | 162 |
| 酸化チタンの合成 | 147 | (c) 平衡酸素-組成圧等温線の作成と | |
| (a) 反応温度の影響 | 148 | Smiltens 補正 | 162 |
| (b) 反応ガス組成の影響 | 149 | 文献 | 164 |
| (c) TiO ₂ 微粒子生成過程 | 149 | 6 水蒸気と塩類との反応 | 166 |
| (d) ルチル型酸化チタン粒子の生成 | 150 | 6.1 基礎事項 | 166 |
| 4.1.3 非酸化物微粒子の生成 | 150 | 6.2 研究の手段 | 167 |
| 4.2 VLS 結晶成長 | 151 | 6.2.1 水蒸気親和性の判定 | 167 |
| 4.2.1 VLS 機構の原理 | 151 | 6.2.2 機器的方法によるもの | 167 |
| 4.2.2 VLS 成長の制御 | 152 | 6.2.3 物性測定によるもの | 168 |
| (a) 融体滴の安定性 | 152 | 6.3 水蒸気作用初期過程 | 168 |
| (b) 結晶の大きさ | 152 | 6.4 水蒸気と固体表面との各種の反応 | 169 |
| 文献 | 153 | 6.4.1 水和、溶解、表面積変化 | 169 |
| 5 不定比化合物の合成条件 | 154 | 6.4.2 加水分解 | 170 |
| 5.1 はじめに | 154 | 6.4.3 結晶水(水和物)の形成 | 171 |
| 5.2 不定比化合物の安定性 | 154 | 6.4.4 吸湿と固結 | 172 |
| 5.2.1 定比組成からの“ずれ” | 154 | 6.5 固体表面加工による水蒸気作用の制御 | 172 |
| (a) “ずれ”の表現とその幅 | 154 | 6.6 粉体物性に及ぼす水蒸気の影響 | 173 |
| (b) “ずれ”の幅の限界 | 155 | 6.7 混合塩における水蒸気の反応 | 174 |
| 5.2.2 不定比化合物の平衡圧-組成等温線 | | 文献 | 175 |
| 7 固相-液相系反応 | | 岡部泰二郎, 溝口忠昭, 成田栄一 | 177 |
| 1 はじめに | 177 | 2.3 鉱石のバクテリア・リーチング | 186 |
| 2 固体-水系反応 | 178 | 2.3.1 間接作用説 | 187 |
| 2.1 固体-水系反応の分類 | 178 | 2.3.2 直接作用説 | 187 |
| 2.1.1 酸による浸出反応 | 178 | 3 固体-非水溶媒系反応 | 188 |
| 元素/酸化物/非酸化物/塩 | | 3.1 固体-液体 NH ₃ 系反応 | 189 |
| 2.1.2 アルカリによる浸出分解反応 | 179 | 3.1.1 元素および化合物の液体 NH ₃ へ | |
| 元素/酸化物/非酸化物/塩 | | の溶解 | 189 |
| 2.1.3 塩による浸出分解反応 | 180 | (a) アルカリ金属およびアルカリ土類 | |
| 2.2 鉱石の高温熱水溶液分解 | 181 | 金属 | 189 |
| 2.2.1 鉱石の浸出反応の機構および速度 | | (b) 硫黄 | 190 |
| 論-固-液反応の特徴 | 181 | (c) 無機化合物 | 191 |
| (a) 拡散が律速となる場合 | 182 | 3.1.2 元素および化合物の液体 NH ₃ 中 | |
| (b) 化学反応が律速となる場合-浸出 | | での反応 | 191 |
| の化学反応的側面 | 183 | (a) 液体 NH ₃ が反応に関与する場合 | 191 |
| 2.2.2 硫黄および硫化鉱物の高温熱水溶 | | (b) 液体 NH ₃ が反応に関与しない場 | |
| 液分解 | 184 | 合 | 192 |

| | | | |
|--|-------------|---|-----|
| 3.2 固体-液体 SO_2 系反応 | 192 | (a) 元素および化合物の液体 HCN への溶解 | 196 |
| 3.2.1 元素および化合物の液体 SO_2 への溶解 | 192 | (b) 元素および化合物の液体 HCN 中での反応 | 196 |
| 3.2.2 元素および化合物の液体 SO_2 中での反応 | 193 | | |
| (a) 液体 SO_2 が反応に関与する場合 | 193 | | |
| (b) 液体 SO_2 が反応に関与しない場合 | 194 | | |
| 3.3 固体-その他の非水溶媒系反応 | 194 | 4 固体-溶融液系反応 | 196 |
| 3.3.1 固体-液体 N_2O_4 系反応 | 194 | 4.1 はじめに | 196 |
| (a) 元素および化合物の液体 N_2O_4 への溶解 | 194 | 4.2 溶融液の酸・塩基論 | 197 |
| (b) 元素および化合物の液体 N_2O_4 中での反応 | 195 | 4.2.1 Lux-Flood(L. F.) の定義 | 197 |
| 3.3.2 固体-液体 HCN 系反応 | 195 | 4.2.2 酸・塩基の相対的強さ | 198 |
| | | (a) 酸化物単本の相対的強さ | 198 |
| | | (b) 硝酸塩中の酸・塩基反応より | 199 |
| | | (c) その他 | 201 |
| | | 4.3 固体-溶融液系反応 | 201 |
| | | 文 献 | 204 |
| 8 固体の熱分解反応 | 橋本栄久 | | 209 |
| 1 熱分解反応の性格 | 209 | 3 熱分解の例と速度に影響する因子 | 223 |
| 1.1 分解反応に伴う熱の出入り | 210 | 3.1 脱水反応 | 223 |
| 1.2 反応の局所性 | 211 | 3.1.1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ | 223 |
| 1.3 自触媒性と界面反応 | 213 | 3.1.2 水和塩の脱水 | 224 |
| 1.4 トポタキシー | 213 | 3.2 炭酸塩の分解 | 225 |
| 2 反応速度と反応機構 | 214 | 3.2.1 $\text{MgCO}_3, \text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$ | 225 |
| 2.1 形式的反応速度式 | 214 | 3.2.3 Ag_2CO_3 | 226 |
| 2.2 速度式のとり扱い | 216 | 3.2.4 KHCO_3 | 226 |
| 2.2.1 Sharp, Brindley と Achar の方法 | 216 | 3.3 過塩素酸塩の分解 | 227 |
| 2.2.2 Hancock と Sharp の方法 | 217 | 3.3.1 アルカリ金属の塩 | 227 |
| 2.3 反応機構モデルと速度式 | 218 | 3.3.2 NH_4ClO_4 | 228 |
| 2.3.1 Polanyi-Wigner の式 | 218 | 3.4 シュウ酸塩の分解 | 228 |
| 2.3.2 絶対速度論による反応機構の解析 | 219 | 3.5 アジ化物の分解 | 230 |
| (a) $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ について (Shultz と Dekker) | 219 | 4 分解生成物の性質 | 231 |
| (b) 炭酸塩, 水和物について (Shannon) | 221 | 4.1 加熱温度の影響 | 231 |
| (c) 種々のモデルの頻度因子について (Cordes) | 221 | 4.2 雰囲気の影響 | 232 |
| バルク反応/表面反応 | | 4.3 原料の化学種による差異 | 234 |
| | | 文 献 | 234 |
| 9 焼結 | 小松和蔵, 下平高次郎 | | 237 |
| 1 焼結とは | 237 | 3.1.2 体積拡散機構 | 243 |
| 2 焼結の熱力学 | 238 | 3.1.3 表面拡散機構 | 246 |
| 2.1 熱力学 | 238 | 3.1.4 蒸発-凝縮機構 | 246 |
| 2.2 駆動力と物質移動 | 241 | 3.1.5 溶解-析出機構 | 246 |
| 3 焼結の速度論 | 242 | 3.1.6 粉末粒度と焼結速度 (Herring の関係) | 246 |
| 3.1 初期焼結 | 242 | 3.1.7 焼結機構と速度式 | 247 |
| 3.1.1 粘性流動機構 | 243 | 3.1.8 複合焼結 | 247 |

| | |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 3.1.9 複合焼結と活性化エネルギー.....248 | 5.2 ホットプレスにおける緻密化機構.....257 |
| 3.1.10 現実モデルへの考察.....249 | 5.2.1 実効応力.....257 |
| 3.2 中期, 終期焼結.....250 | 5.2.2 塑性流動による焼結.....258 |
| 4 液相のある焼結.....251 | 5.2.3 拡散による焼結.....259 |
| 4.1 濡れ.....251 | 6 焼結における粒成長.....260 |
| 4.2 粒子の再配列.....253 | 6.1 煨焼時における粒成長.....260 |
| 4.3 溶解-析出過程.....253 | 6.2 焼結時における粒成長.....260 |
| 5 加圧焼結.....256 | 文献.....261 |
| 5.1 多結晶体の変形機構.....256 | |