

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 微重量法 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 係数	47	(a) 平板試料の場合	54
6.1 NaCl 型酸化物	47	(b) 球体試料の場合	55
6.2 コランダム型酸化物	48	7.2 相互拡散係数	56
		文 献	57
4 結晶核生成	61	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 残る場合	81
2.5 転位制御成長	71	4.3.2 出発物結晶格子がわずかに乱れる 場合	81
2.6 形状制御成長	71	4.3.3 母結晶中のOイオンの積み重ねが 変わる場合	82
2.7 二次成長	72	4.3.4 トポタクティック反応における核 生成と成長	82
3 エピタキシーと核生成	73	(a) トポタクティック反応による生成 物の結晶形態	82
3.1 蒸着による単層成長	73	(b) トポタクティック反応による生成 物の核の様相	83
3.2 蒸着におけるエピタキシャル核生成と 成長	73	文 献	84
3.2.1 古典的な不均一核生成理論とエピ タキシー	73		
(a) エピタキシーの条件と接触角	75		
(b) 温度の影響	75		
3.2.2 Walton の核生成理論	75		
3.2.3 核の方位	76		
5 固相-固相反応	87	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 不定比酸化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	177	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	
3.3.1 固体-液体 N_2O_4 系反応.....194	
(a) 元素および化合物の液体 N_2O_4 への溶解.....194	
(b) 元素および化合物の液体 N_2O_4 中での反応.....195	
3.3.2 固体-液体 HCN 系反応.....195	
	4 固体-熔融液系反応.....196
	4.1 はじめに.....196
	4.2 熔融液の酸・塩基論.....197
	4.2.1 Lux-Flood(L. F.) の定義.....197
	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-熔融液系反応.....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_3226
2.2 速度式のとり扱い.....216	3.2.4 KHCO_3226
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_4228
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		