

溶解 - 析出による水酸化カルシウムの形態制御

上原子, 拓 / KAMIHARAKO, Takumi

(発行年 / Year)

2009-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2009-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2008 年度 修士論文

溶解 - 析出による水酸化カルシウムの形態制御

Morphology of Calcium Hydroxide Prepared by Solution-Reprecipitation

指導教授 浜中廣見 教授

法政大学大学院工学研究科
物質化学専攻修士課程

07R2108

カミハラコ タクミ
上原子 拓

目次

第1章 緒言	1
1-1 はじめに	1
1-2 水酸化カルシウム (Ca(OH)_2)	1
1-3 本研究の目的	4
第2章 実験Ⅰ	5
2-1 はじめに	5
2-2 実験方法	6
2-3 結果と考察	8
2-4 まとめ	10
第3章 実験Ⅱ	22
3-1 はじめに	22
3-2 装置	22
3-3 実験方法	25
3-4 結果と考察	26
3-5 まとめ	37
第4章 総括	38

参考文献 40

謝辭 41

付録 42

第 1 章

緒言

1-1 はじめに

石灰とは、石灰石（炭酸カルシウム、 CaCO_3 ）と石灰石を熱分解することにより得られる生石灰（酸化カルシウム、 CaO ）、ならびに生石灰の水和によって得られる消石灰（水酸化カルシウム、 Ca(OH)_2 ）の総称である。

日本は豊富な石灰石資源に恵まれ、鉄鋼や化学工業を支える高品質石灰が量産されている。また、石灰は安価な塩基としてだけでなく、反応性、硬化性、ガス吸収性、有機物との親和性などが注目され、用途を広げている¹⁾。

水酸化カルシウム（ Ca(OH)_2 ）は建材、排ガス・排水処理剤、肥料など幅広く用いられている。これらの多様な用途には、水酸化カルシウムの粒径、粒径分布、形態などが深く関わっている。とりわけ、その形態は利用される材料の物理的・化学的性質に影響するので、形態制御の基本となるノウハウを集積し、如何なる形態の粒子の合成にも対処し得る基礎的知見の構築が強く望まれている。

1-2 水酸化カルシウム（ Ca(OH)_2 ）

酸化カルシウムに水を加えて反応させ、低温で乾燥させることによって得られる。あるいは、塩化カルシウムや硝酸カルシウムの水溶液に二酸化炭素を含まない水酸化ナトリウムあるいは水酸化カリウム水溶液を加えて放置し、結晶

化させても得られる²⁾。

表 1 水酸化カルシウムの物性³⁾⁴⁾

分子量 (g / mol)	74.09
密度 (g / cm ³)	2.24
融点 (°C)	580 (分解)
溶解度 (g / 100 g H ₂ O)	0.15 (25°C)
溶解度積	$K_{sp} : 5.5 \times 10^{-6}$
結晶系	六方晶系
格子定数 (nm)	$a = 0.3593, c = 0.4909$
熱力学データ	
C_p (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	87.49
S° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	83.49
$\Delta_f H^\circ$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-986.09
$\Delta_f G^\circ$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-898.49

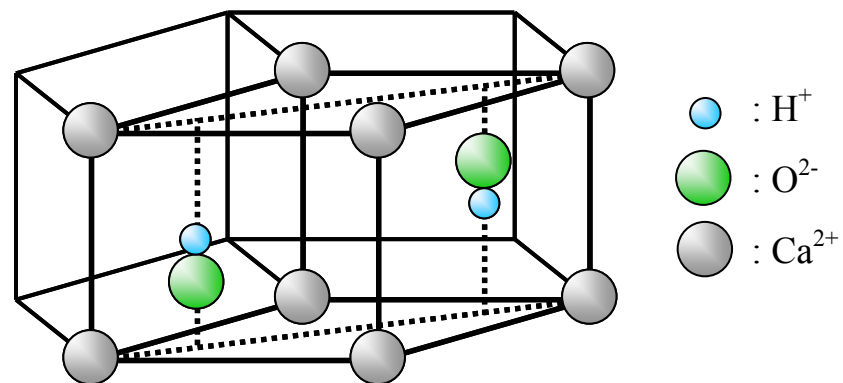


図1 水酸化カルシウムの結晶構造¹⁾

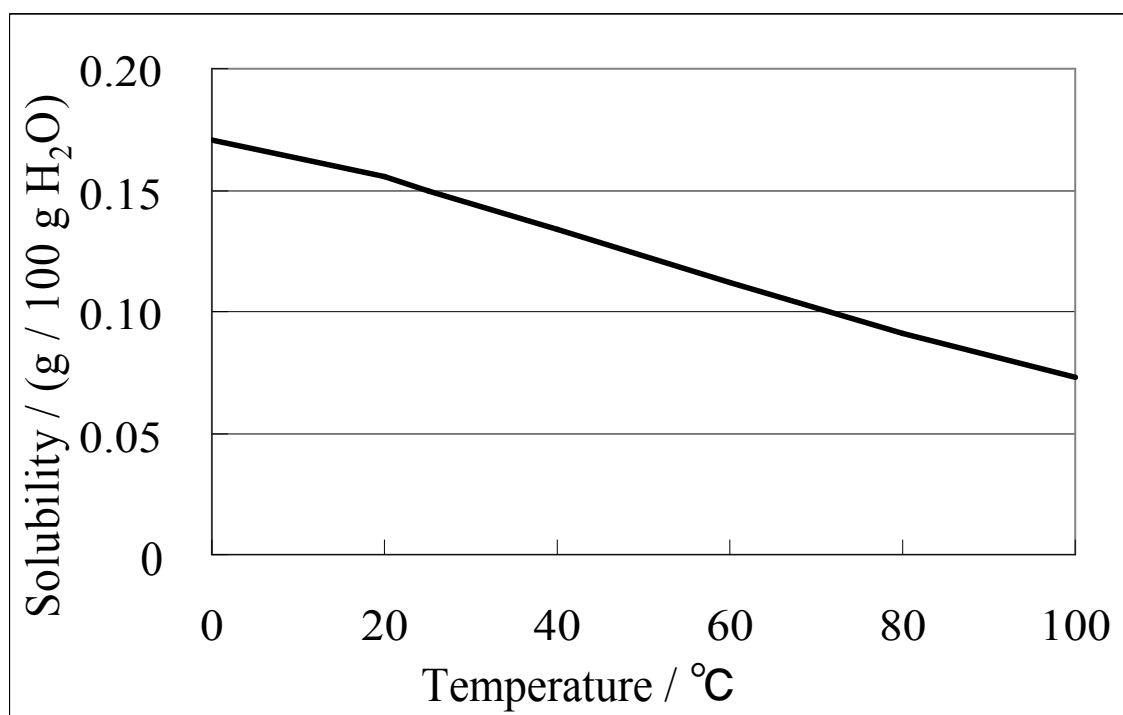


図2 水酸化カルシウムの水に対する溶解度³⁾

1-3 本研究の目的

物質の水に対する溶解量は一定圧力下では、温度と水量に依存する。また、熱力学的に系の自由エネルギーは減少する方向へ自発的に変化する⁵⁾。これらのことから、水酸化カルシウムを水溶させ、水量や温度を周期的に変動させれば、それに連動して溶解 - 析出が起こり、物質はより安定な形態に移行する。このような点に注目し水酸化カルシウムを取り上げて、本研究では形態制御の可能性について検討した。

第 2 章

実験 I

2-1 はじめに

形態変化を確認するために、まず温度変化のみによる溶解 - 析出に着目した。また、このとき添加物を加えその影響も同時に観察した。添加物は次の 2 点を選択した。

- ・水酸化マグネシウム ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ²⁾

分子量 58.32、六方晶系、溶解度 0.0009 g / 100 g H_2O (20 °C)。無色の結晶。350°C で水 1 分子を失い酸化マグネシウムとなる。塩化マグネシウム水溶液に大過剰の濃アンモニア水を加えると沈殿する。水の存在下で二酸化炭素を吸収し、炭酸水素マグネシウムを生じる。医薬品として用いられる。

- ・水酸化ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{OH})_2$) ²⁾

分子量 121.64、斜方晶系、溶解度 1.0 g / 100 g H_2O (25°C)。酸化ストロンチウムに水を加えると得られる。また、ストロンチウム塩水溶液に水酸化アルカリを加えると八水和物が、炭酸ストロンチウムに加熱水蒸気を作作用させると無水和物が得られる。八水和物は無色・潮解性の正方晶系で、100°C で無水和物となる。無水物は白色の潮解性粉末。融点 375°C (水素気流中)。710°C で酸化物になる。空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸塩とな

る。砂糖工業で精製用に用いられる。

水酸化マグネシウムは水酸化カルシウムより溶解度が低く、結晶系が同じ六方晶系である。水酸化カルシウムの粒成長において鑄型として働くことを期待した。対して、水酸化ストロンチウムは水酸化カルシウムより溶解度が高く、結晶系も異なる。水酸化マグネシウムとは対照的なこの物質を添加することで、比較対象にすることを目的とした。

2-2 実験方法

原料には市販の水酸化カルシウム粉末（和光純薬工業、純度 96%）を用いた。添加物には市販の水酸化マグネシウム粉末（関東化学、純度 95%）と水酸化ストロンチウム粉末を用いた。水酸化ストロンチウム粉末は市販の水酸化ストロンチウム・八水和物粉末（和光純薬工業）を乾燥機で 200℃、3 時間過熱して得た。添加量は、水酸化カルシウム粉末に対して 0.1 mass% および、1.0 mass% とした。これらを 24 時間、乾式でアルミナ容器とアルミナボールを用い、ボールミル粉砕した。ボールミル後の粉末をそれぞれ乳鉢と乳棒を用いて 10 分間粉砕し、ポリエチレン製容器に密栓してデシケータに保管した。このようにして調製した試料を A（無添加）、B（水酸化マグネシウム 0.1 mass% 添加）、C（水酸化マグネシウム 1.0 mass% 添加）、D（水酸化ストロンチウム 0.1 mass% 添加）、E（水酸化ストロンチウム 1.0 mass% 添加）と、以後呼称する。そして、A, B, C, D, E をそれぞれテフロン容器に 1.0 g 入れ、イオン交換水を 100 ml 加えた。その後、テフロン容器を恒温水槽に入れ、室温（25℃）から 90℃ まで 20 分間かけて昇温、90℃ で 10 分間保持し、20 分間かけて 25℃ まで冷却した（図 3）。

この昇温 - 冷却による溶解 - 析出プロセスを 1 回とし、4 回、8 回、16 回、32 回の実験をした。実験後の試料をろ過して乾燥し、XRD (X-ray Diffraction , X 線回折) 測定と SEM (Scanning Electron Microscope , 走査型電子顕微鏡) 観察した。

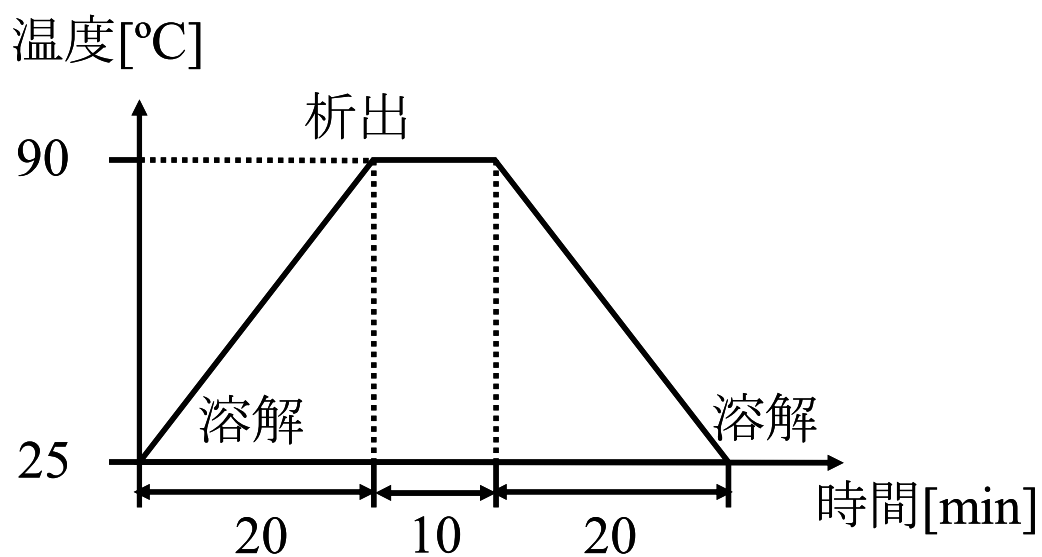


図 3 温度スケジュール

2-3 結果と考察

図 4 に XRD の結果を示した。もっとも回数の多い 32 回の実験でも原料粉末と同じパターンが得られている。添加物のパターンは添加量が微量であったために得られなかった。

図 5-1~5 (a)に原料 A~E の SEM 像を示した。ボールミル粉砕の時点では、5 試料 A, B, C, D, E の間に大きな差異はなかった。しかし、溶解 - 析出プロセス後の試料では、A, B, D, E では六角板状の粒子が析出していたものの（図 5-1, 2, 4, 5 (b) ）、C ではそれが見られなかった（図 5-3 (b)）。添加物の量と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の形状の関係が伺える。

プロセス回数と平均粒径の関係を表 2 と図 6 に示した。溶解 - 析出プロセスの繰り返しと共に、粒成長している様子が分かる。しかしながら、いずれの試料もプロセス回数 8 回までは粒径にほとんど差は無く、16 回以降になって初めて $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 添加試料の粒径が大きくなることを示している。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のそれよりも小さい。従って、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の結晶成長の核や鑄型として作用することは考えられるが、粒成長を促進する役割についてはよく分からない。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の成長過程に、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粒子にたまたま付着した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子が結晶核として働き、そこを起点として粒成長が進む結果、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の粒成長が進むという事が、可能性として考えられる。一方、 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 添加試料では無添加のものと差が見られなかった。 $\text{Sr}(\text{OH})_2$ の溶解度は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のそれよりも大きく、今回の実験条件下では $\text{Sr}(\text{OH})_2$ は全て溶解している。よって、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のような影響が観察されなかったと考えられる。

表 3 と図 7 はプロセス回数をプロセス時間とし、平均粒径との関係を示したものである。図 3 の昇温時間と降温時間の三角形部分と同じ面積の長方形を考

え、その上辺の長さに当たる時間を保持時間に足し合わせ、粒成長時間とした。

時間と粒径の関係を示したので、それを用いて界面反応律速か拡散律速かを考察した。界面反応律速についてのモデルを考え、それを基に式を導出すると(1)式が得られる（付録 1 参照）。

$$\ln \frac{D}{D_0} = Kt \quad (1)$$

D : t 時間のときの粒径、 D_0 : 初期粒径、 K : 定数、 t : 時間である。また、同様に拡散律速についてのモデルを考え、式を導出すると(2)式が得られる（付録 2 参照）。

$$x^2 - x_0^2 = kt \quad (2)$$

x : t 時間のときの粒径、 x_0 : 初期粒径、 k : 速度定数、 t : 時間である。これらの式についてプロットし、最小二乗法で近似直線を求めたものを図 8、図 9 に示した。次に、決定係数 (R^2) を比較した（表 4）。 R^2 値はプロットしたデータの直線性を表す指標であり、この値が 1 に近いほどデータが近似直線上に乗っていることを示している。比較の結果、拡散律速の式のほうがいずれの試料においても R^2 値が 1 に近かったため、この反応は拡散により律速されていると考えられる。

A、B、D について活性化エネルギーについて評価した。そのために、昇温速度を変え、保持温度を 60°C、75°C とした実験をそれぞれの試料について行った。粒径を測定して拡散律速であることを確認し、式(2)に従い速度定数 k を求めた。

Arrhenius の式 ((3)式) より (4)式を導き、Arrhenius プロットすること
で活性化エネルギーを算出した⁶⁾。

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (3)$$

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A \quad (4)$$

k : 速度定数、 A : 頻度因子、 E : 活性化エネルギー、 R : 気体定数、 T : 絶対温度、
である。

表 5 に活性化エネルギーを、図 10 に Arrhenius プロットを示した。活性化
エネルギーは $A = 2.1 \text{ kcal/mol}$ 、 $B = 2.7 \text{ kcal/mol}$ 、 $C = 3.4 \text{ kcal/mol}$
だった。溶液中の拡散による活性化エネルギーは通常、数 kcal/mol
であることが知られている⁷⁾のでこの数値は妥当である。

2-4 まとめ

溶解 - 析出により水酸化カルシウムは六角板状に粒成長した。水酸化マグネ
シウムを添加した試料では粒成長促進効果を観察した。この系の反応は拡散律
速だった。活性化エネルギーは $2.0 \sim 3.5 \text{ kcal/mol}$ であり、液中の拡散によ
るものと一致した。

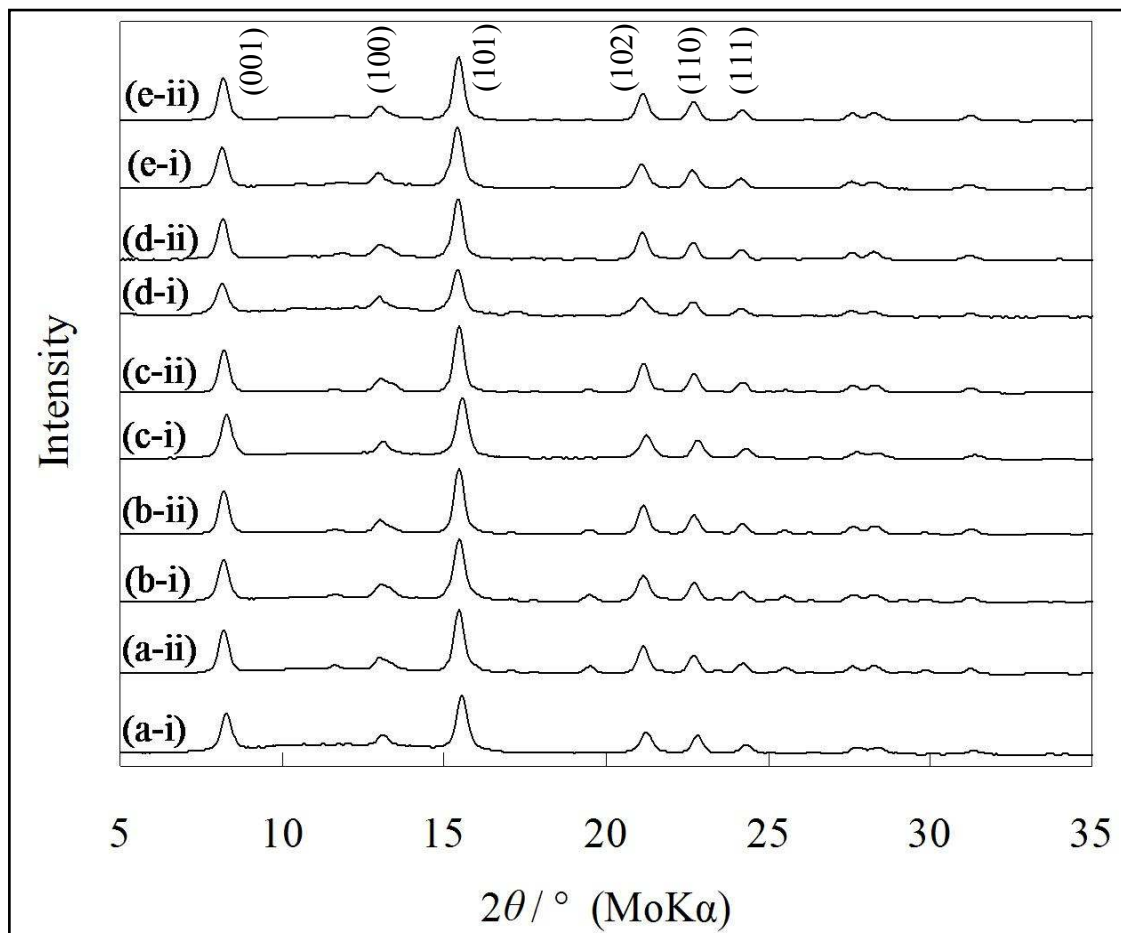


図4 XRD パターン

(a-i) : A 0 回、(a-ii) : A 32 回、(b-i) : B 0 回、(b-ii) : B 32 回、(c-i) : C 0 回、
(c-ii) : C 32 回、(d-i) : D 0 回、(d-ii) : D 32 回、(e-i) : E 0 回、(e-ii) : E 32 回

A : 無添加

B : 水酸化マグネシウム 0.1 mass% 添加

C : 水酸化マグネシウム 1.0 mass% 添加

D : 水酸化ストロンチウム 0.1 mass% 添加

E : 水酸化ストロンチウム 1.0 mass% 添加

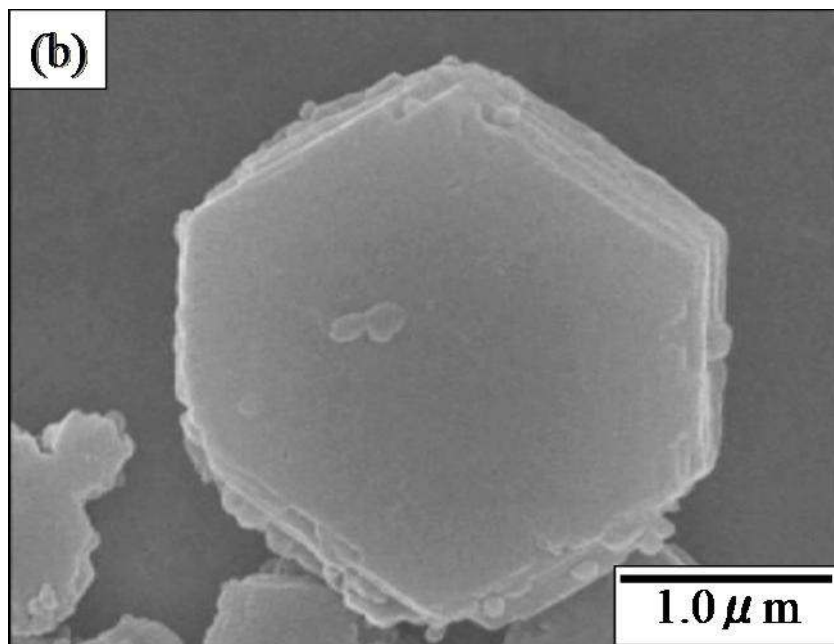
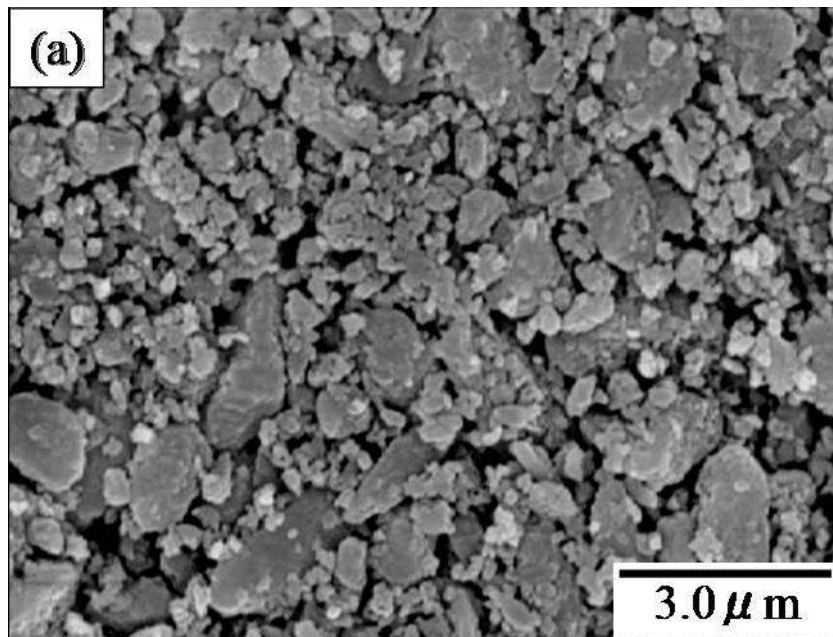


図 5-1 A（無添加）の SEM 像

(a) : 0 回、(b) : 32 回

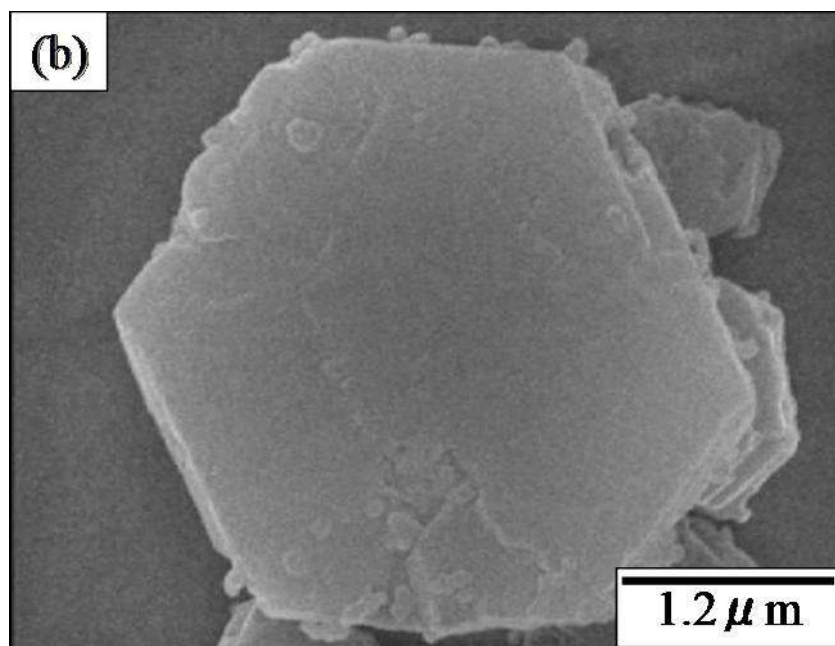
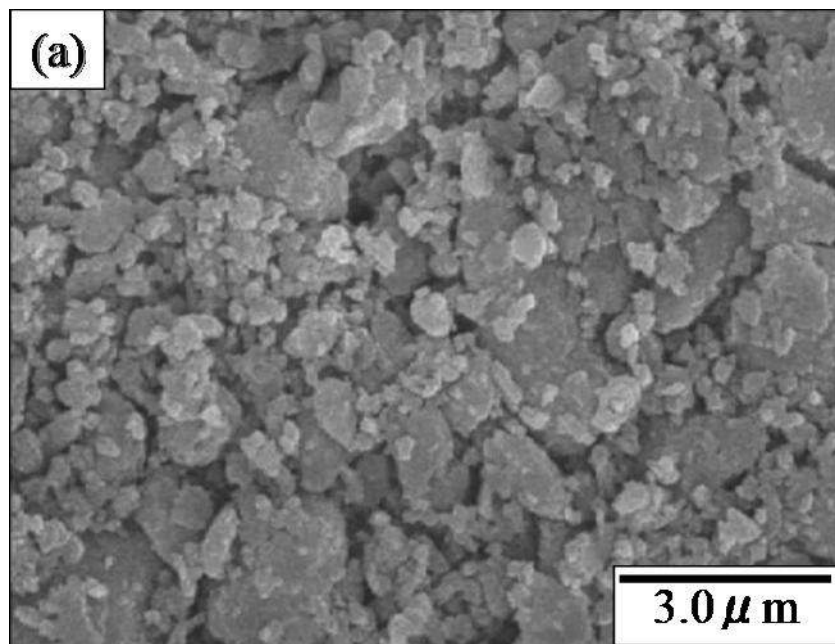


図 5-2 B (水酸化マグネシウム 0.1 mass% 添加) の SEM 像

(a) : 0 回、(b) : 32 回

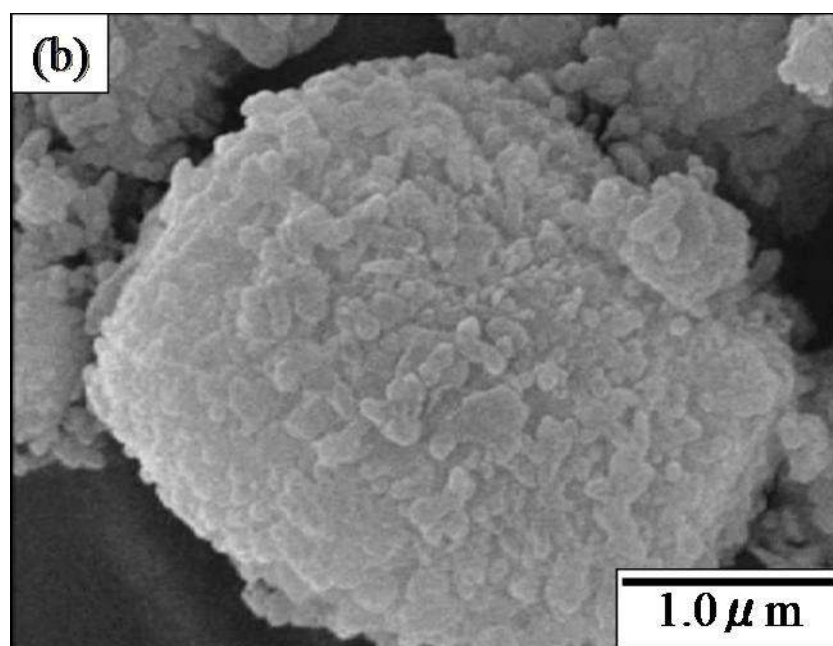
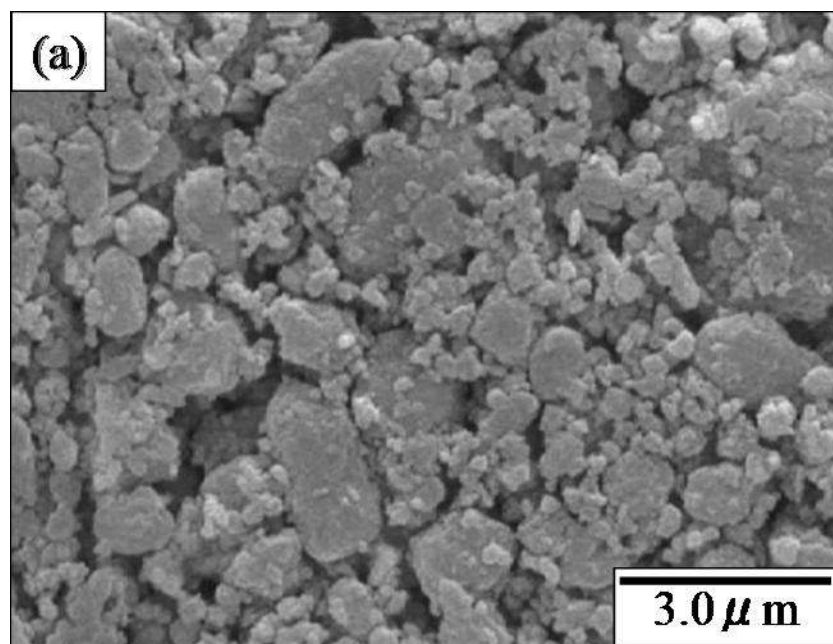


図 5-3 C (水酸化マグネシウム 1.0 mass% 添加) の SEM 像

(a) : 0 回、(b) : 32 回

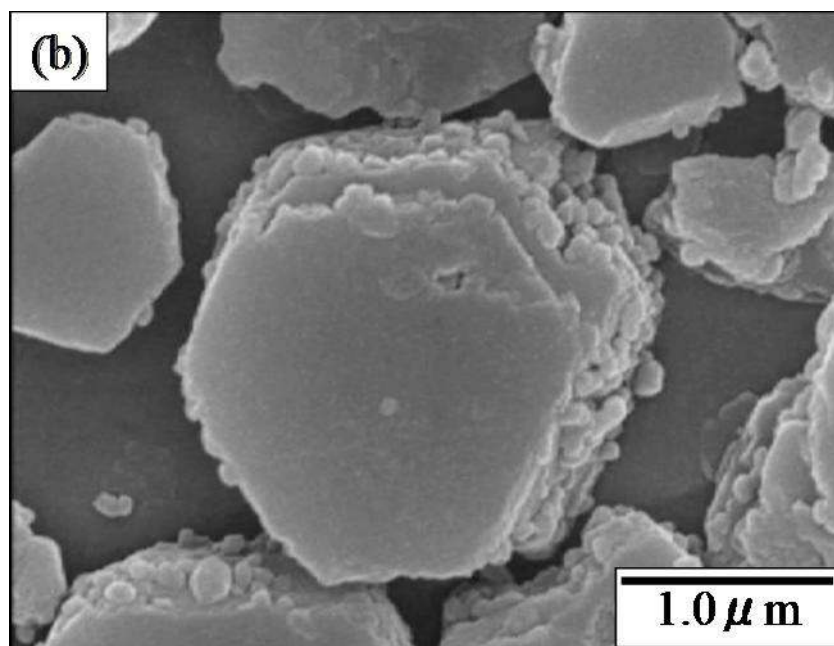
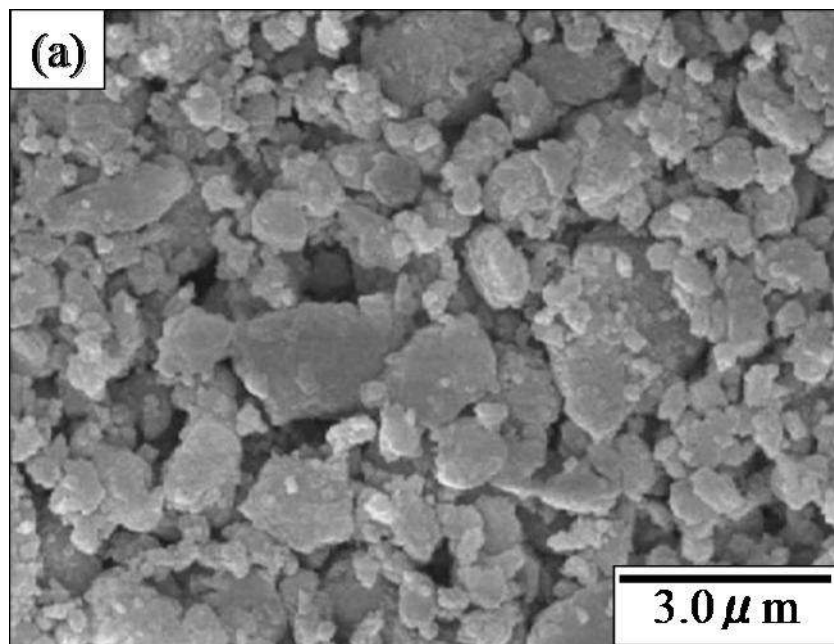


図 5-4 D (水酸化ストロンチウム 0.1 mass% 添加) の SEM 像
(a) : 0 回、(b) : 32 回

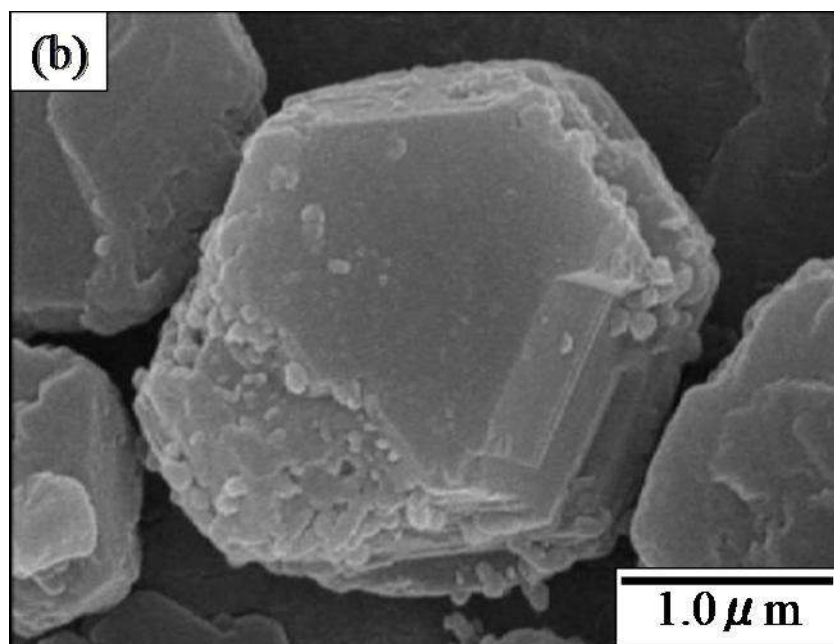
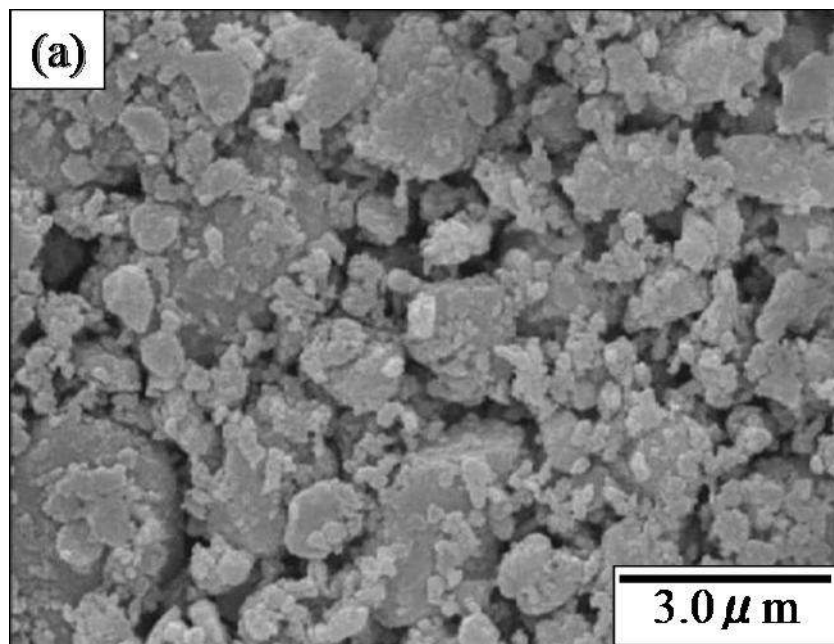


図 5-5 E (水酸化ストロンチウム 1.0 mass% 添加) の SEM 像

(a) : 0 回、(b) : 32 回

表 2 平均粒径の推移

プロセス 回数	平均粒径 / μm				
	A	B	C	D	E
0	0.47	0.52	0.52	0.55	0.51
4	1.02	1.10	1.06	1.02	1.03
8	1.18	1.12	1.18	1.18	1.09
16	1.25	1.30	1.33	1.25	1.22
32	1.28	1.40	1.55	1.29	1.29

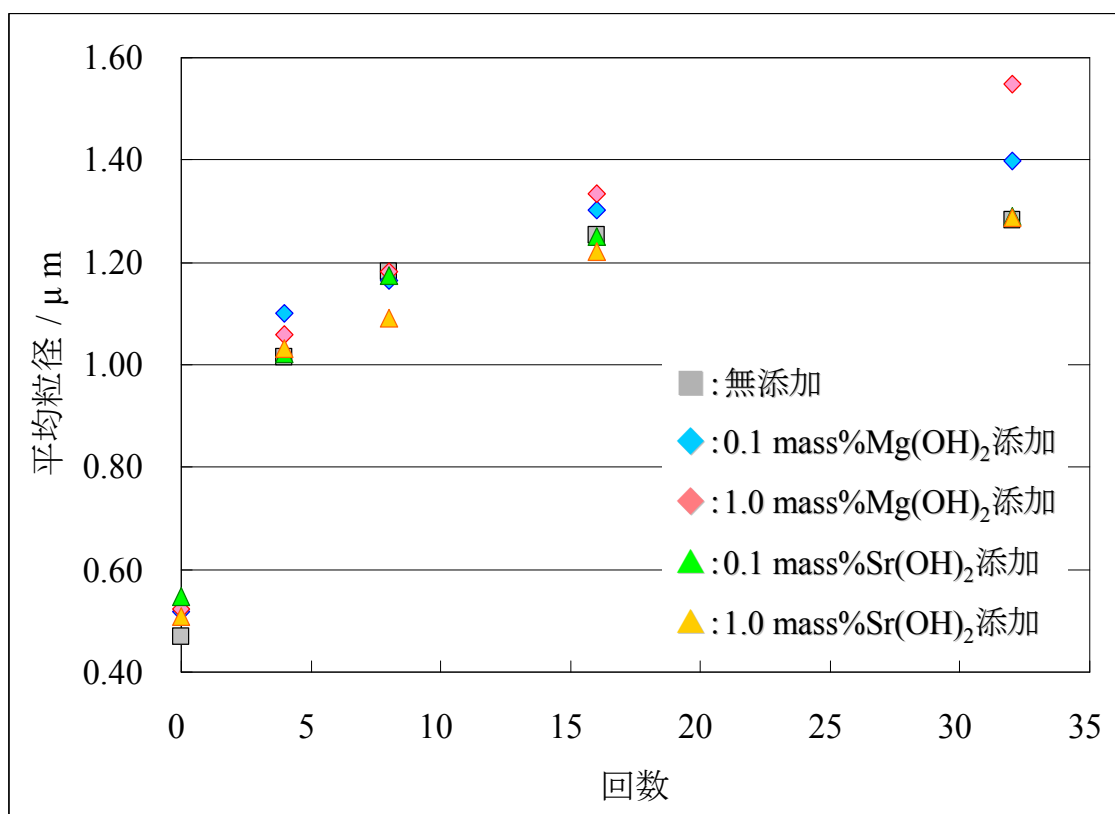


図 6 平均粒径の推移

表 3 プロセス時間と平均粒径

プロセス 時間[min]	平均粒径[μm]				
	A	B	C	D	E
0	0.47	0.52	0.52	0.55	0.51
120	1.02	1.10	1.06	1.02	1.03
240	1.18	1.12	1.18	1.18	1.09
480	1.25	1.30	1.33	1.25	1.22
960	1.28	1.40	1.55	1.29	1.29

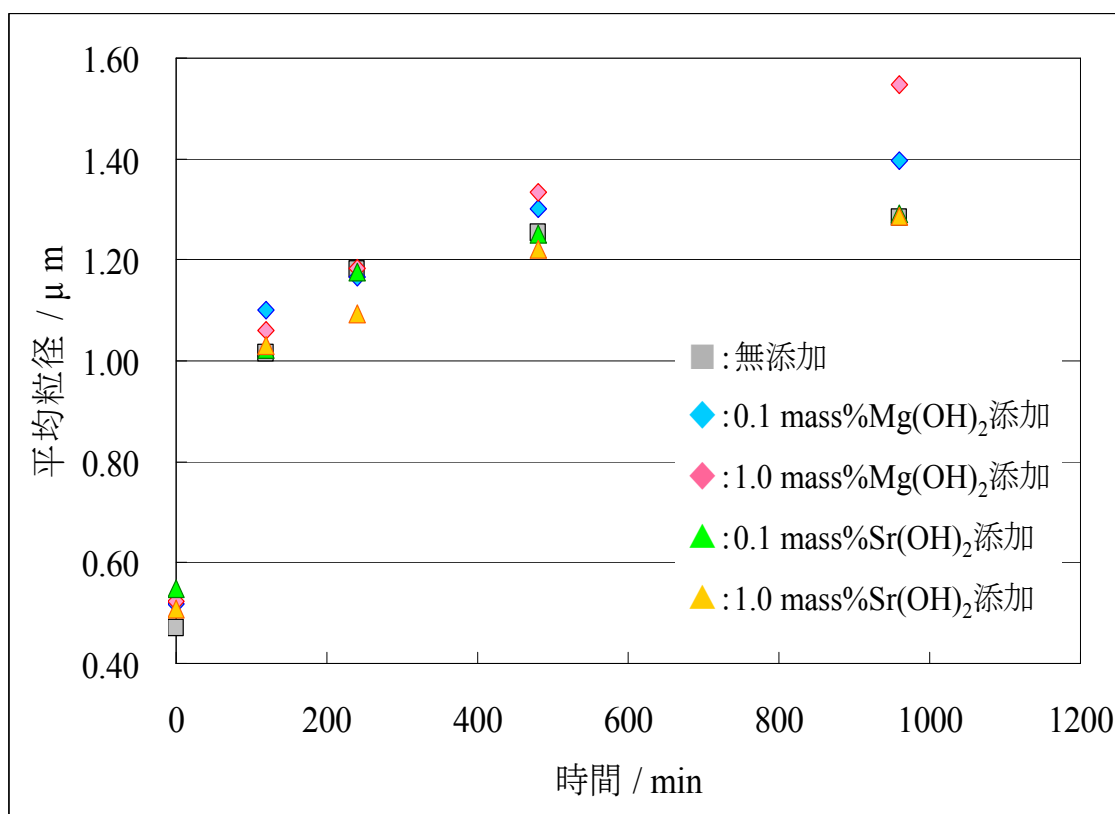


図 7 プロセス時間と平均粒径

表 4 R^2 値の比較

		A	B	C	D	E
R^2	界面反応	0.639	0.917	0.954	0.692	0.883
	拡散	0.687	0.944	0.989	0.742	0.909

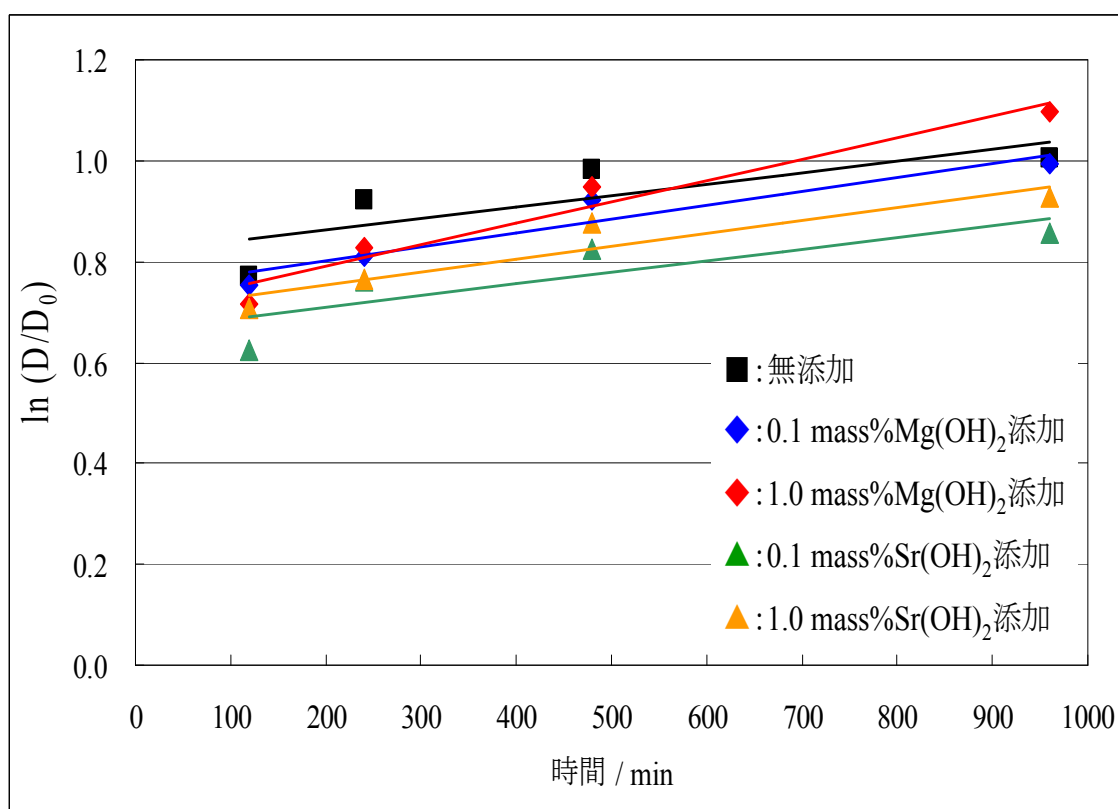


図 8 界面反応律速式のプロット

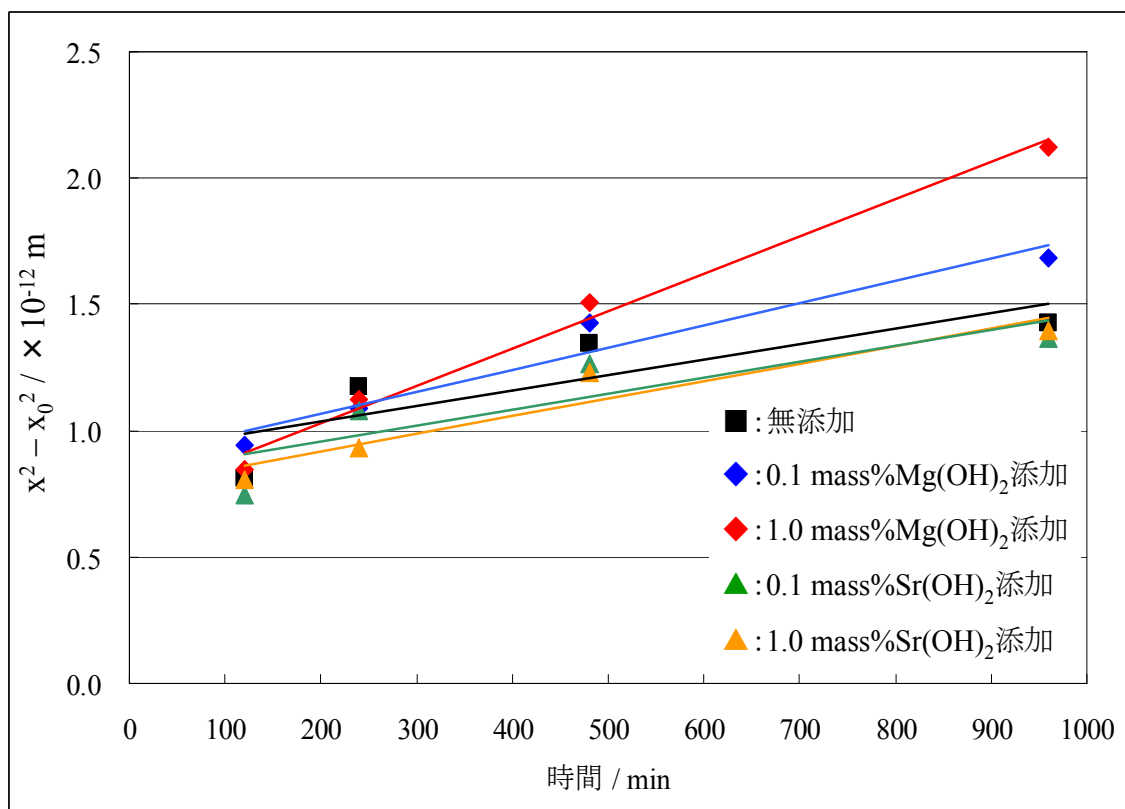


図9 拡散反応律速式のプロット

表 5 活性化エネルギー

	E (kcal/mol)
A	2.1
B	2.7
D	3.4

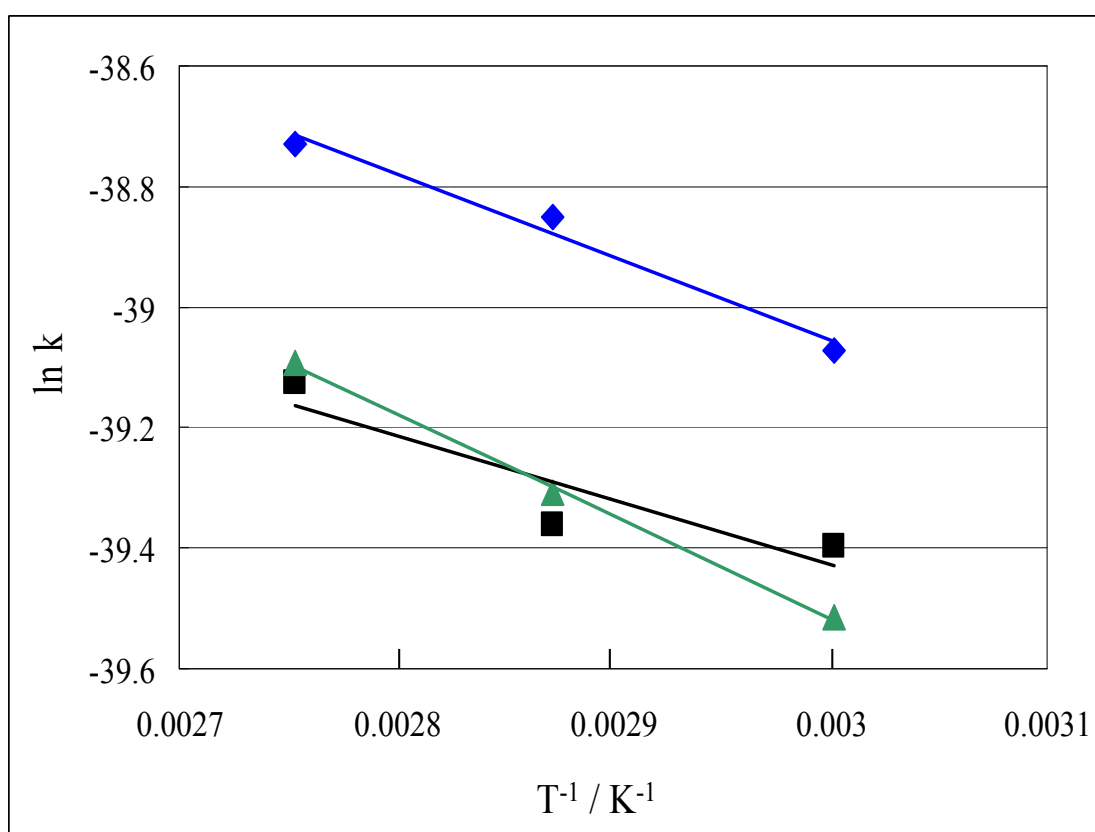


図 10 Arrhenius プロット

第 3 章

実験 II

3-1 はじめに

第 2 章では温度による溶解 - 析出の影響を観察した。先の方法は全て手動で行っていたので、長期的な実験は困難であった。そこで、ソックスレー抽出器を用いた。詳細は 3-2 装置の項で述べるが、この装置を用いることにより溶解 - 析出を長期的に行うことが可能となった。水酸化カルシウムの形態にも大きな変化が見られたのでそれを報告する。

3-2 装置

本研究には主にソックスレー抽出器（図 11）を用いた。この装置は冷却器、サイフォンが付いた抽出器、丸型フラスコから成っている。丸型フラスコに溶媒を加え、そのフラスコをマントルヒーターなどで加熱すると、溶媒が蒸発し冷却器に到達する（図 12 (a)）。冷却器で凝結した溶媒は抽出器に滴下し溜まる（図 12 (b)）。一定量溜まると、溶媒はサイフォン管から溢れ出てフラスコに戻る（図 12 (c)）。フラスコを加熱し続ければ、上記のように溶媒の蒸発・凝縮を連続的に行えるので、溶解 - 析出を自動的に繰り返すことが可能である。

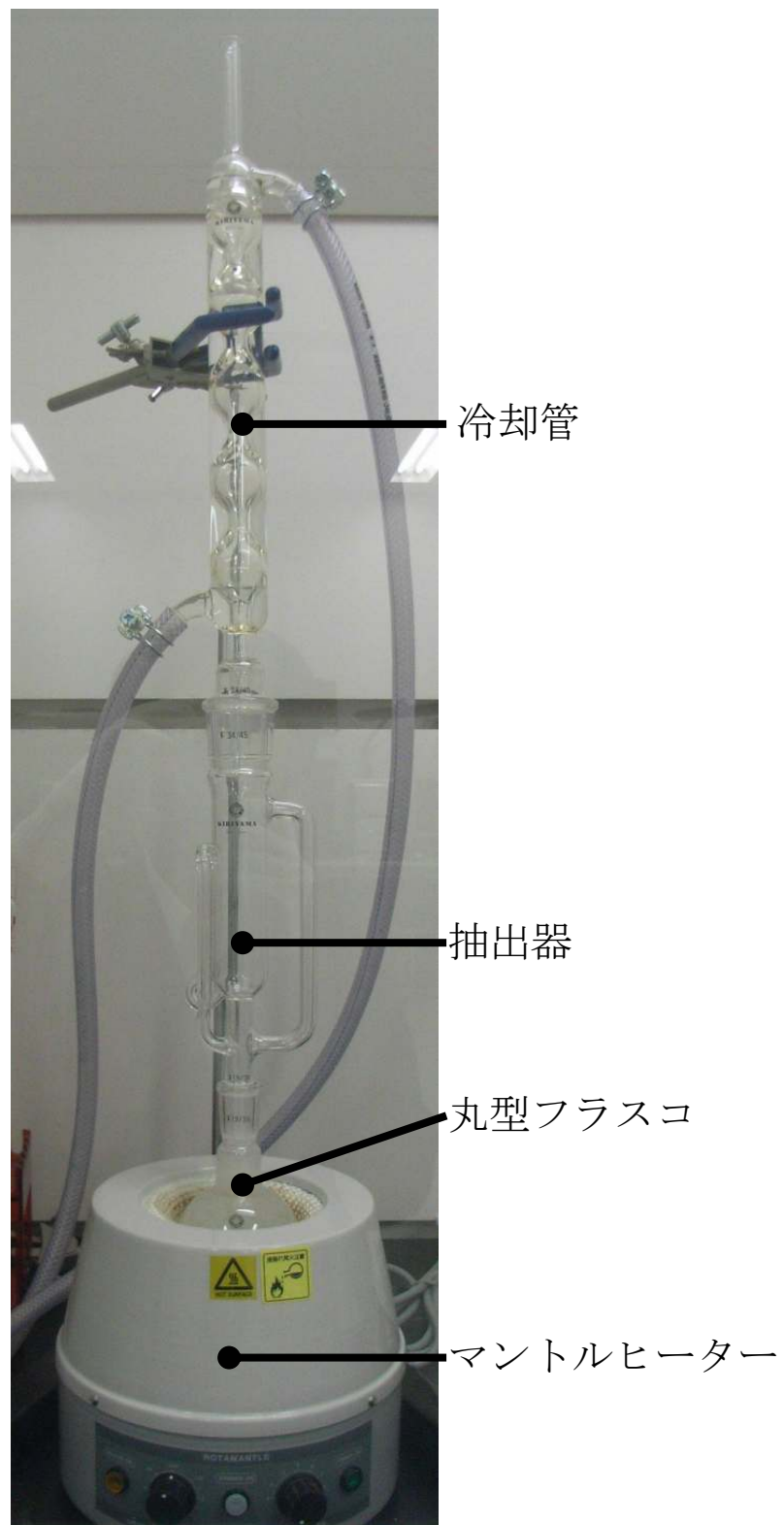


図 11 ソックスレー抽出器

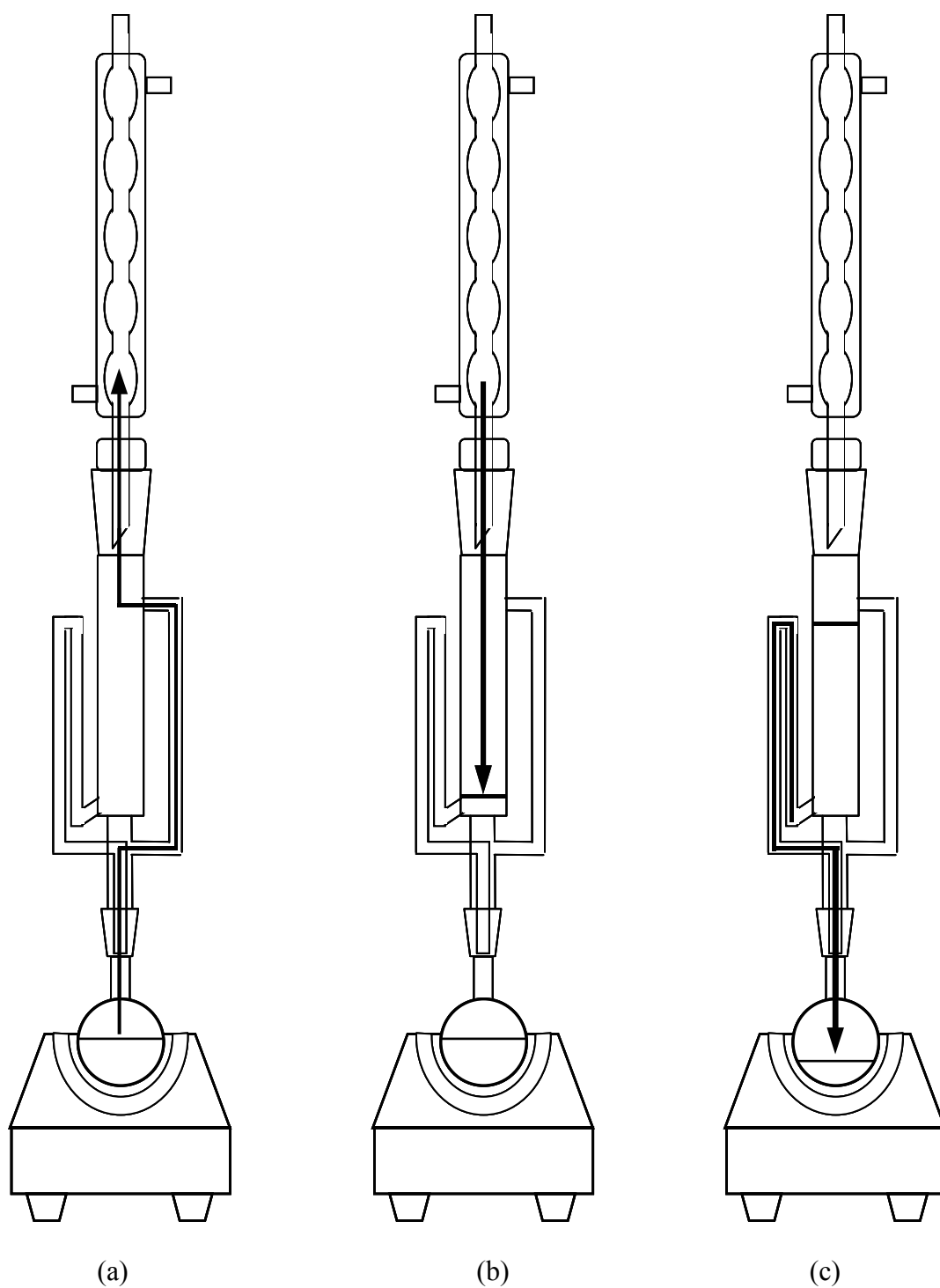


図 12 ソックスレー抽出器の仕組み

3-3 実験方法

原料には市販の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 粉末（和光純薬工業、純度 96%）を用いた。この粉末 5 g をイオン交換水 150 ml と共にソックスレー抽出器の丸型フラスコに加えた。これをマントルヒーターで加熱し蒸発・凝縮を繰り返し（図 13）、加熱時間は 1、3、5、7 日とした。この時、蒸発・凝縮を効率よく行うために抽出器と丸型フラスコの一部を断熱材で保護した。それぞれの加熱時間後、丸型フラスコの内容物を吸引ろ過した。その後、乾燥機を用いて 80°C、30 分間加熱乾燥し試料として回収した。この時、ソックスレー抽出器内の試料は、フラスコの内壁に付着していた物と、液中に分散していた物の 2 種類が存在したのでそれぞれ分別回収した。回収後、XRD と SEM により評価を行った。

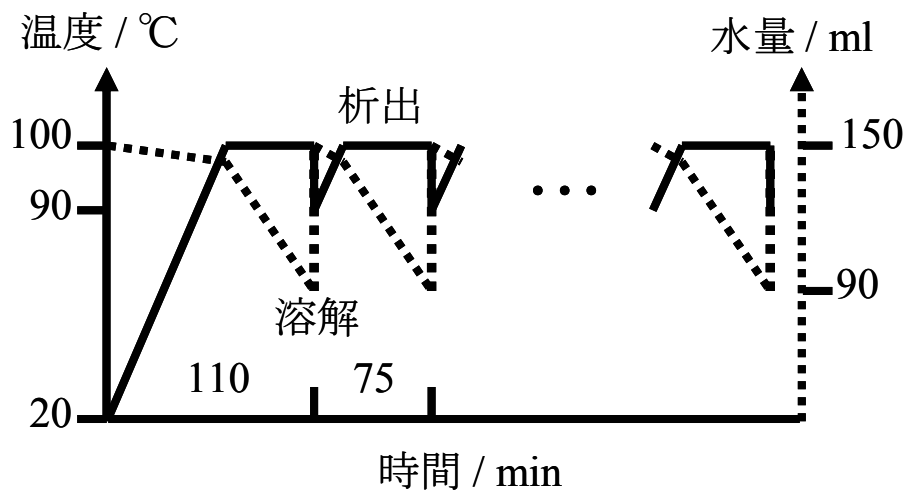


図 13 溶解 - 析出スケジュール

3-4 結果と考察

図 14 には原料粉末と 7 日後抽出液の試料の XRD の結果を示した。原料粉末は(101)面が最強ピークである。対して、実験後の試料は(001)面の強いピークが得られた。また、壁付着の試料は(002)面のピークも得られた。これらは、*c* 軸方向に垂直な面が発達し配向していることを示唆している。

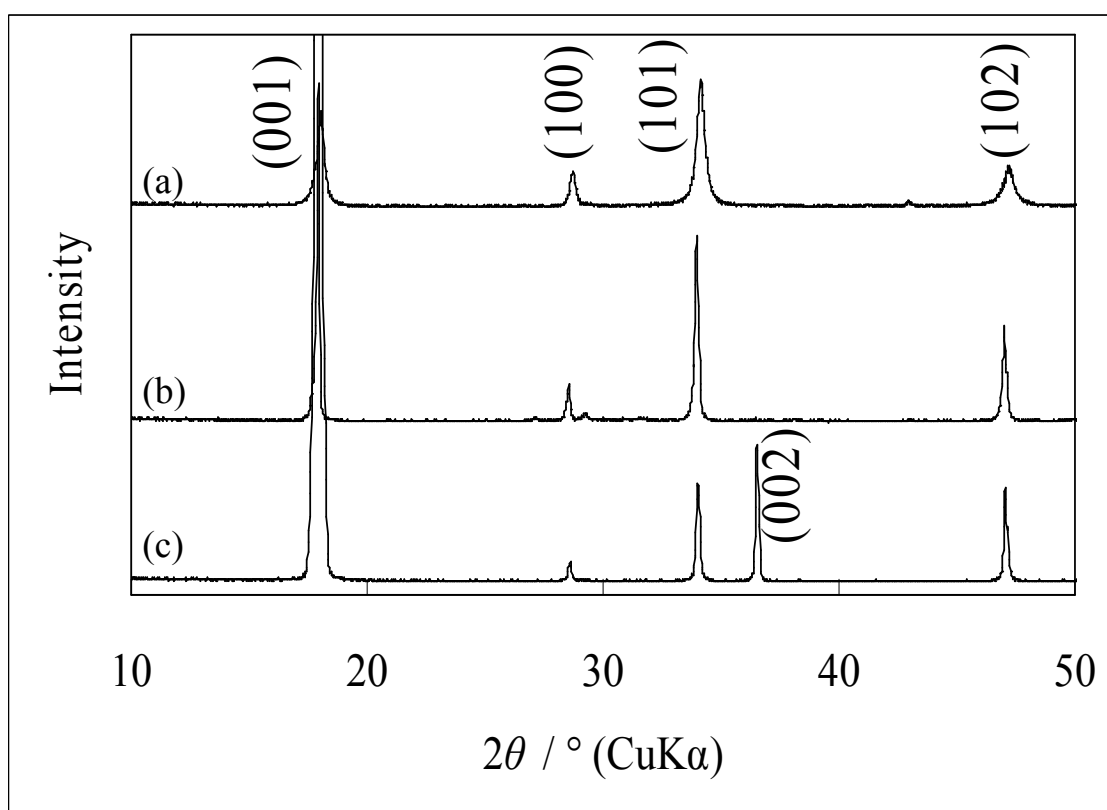


図 14 X 線回折図

(a) : 原料粉末、(b) : 7 日後液中試料、(c) : 7 日後壁試料

図 15 には原料及び実験後試料の SEM 像を示した。原料粉末は様々な形態をした凝集粒子であった（図 15-1）。それに対して、実験後の粒子は原料とは全く異なる微構造を示した。そのうち壁に付着していた粒子は、大きな六角板状であった（図 15-2~5）。この形状は 1 日後から観察され、時間が経つにつれて量、大きさ共に増大した。他方、液中に分散していた粒子は大部分が柱状粒子であった。六角板状粒子も観察できたが、比較的小さい粒子が少数存在しているにすぎなかった（図 15-6~9）。また、柱状粒子は時間の経過に関わらず、大きさはほぼ一定であった。

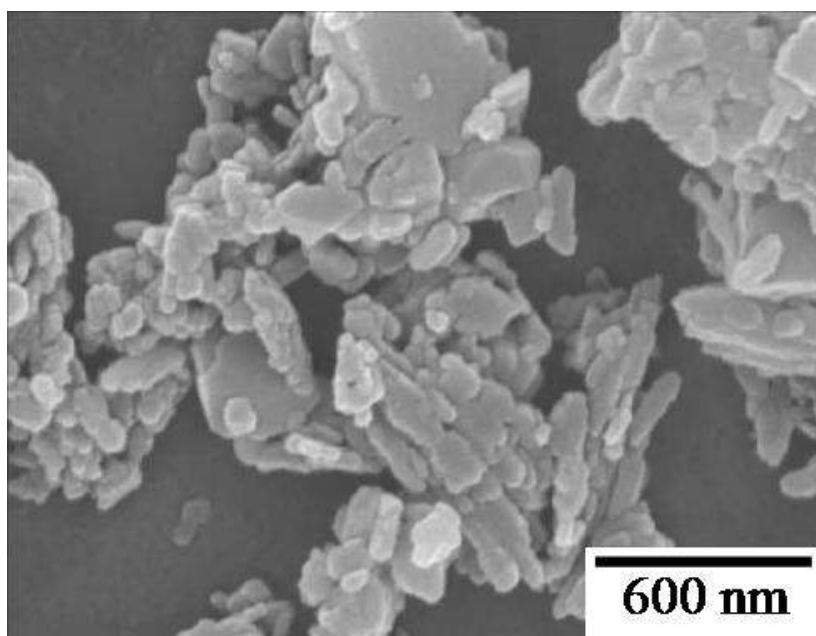


図 15-1 原料粉末の SEM 像

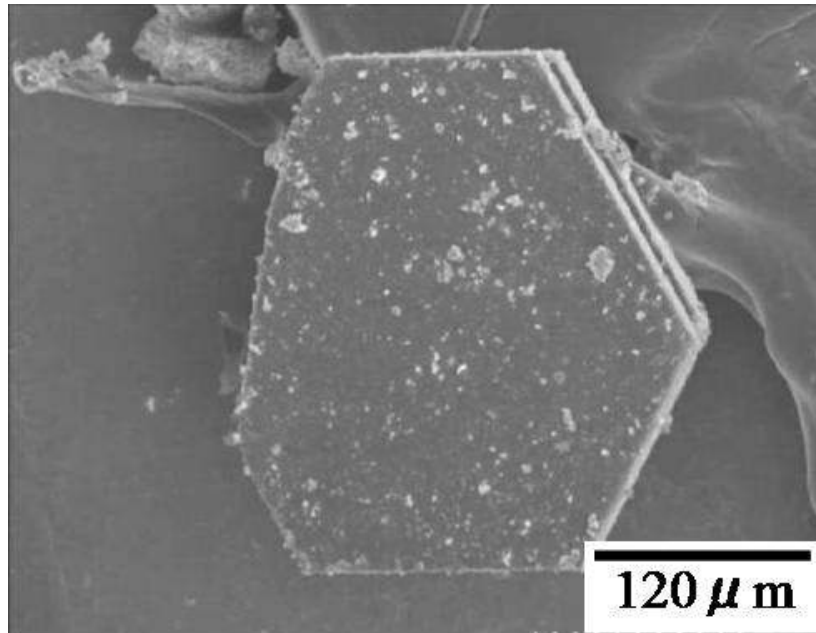


図 15-2 1 日後壁試料の SEM 像

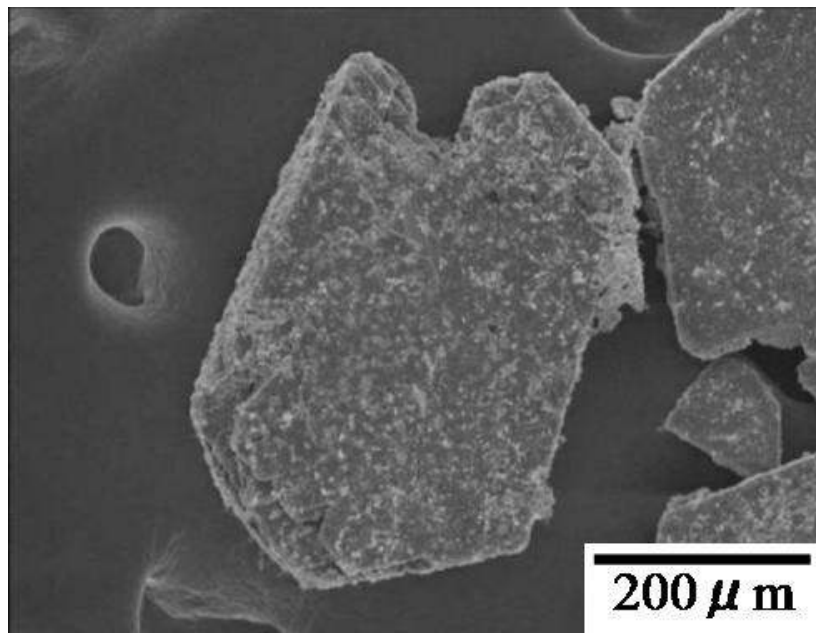


図 15-3 3 日後壁試料の SEM 像

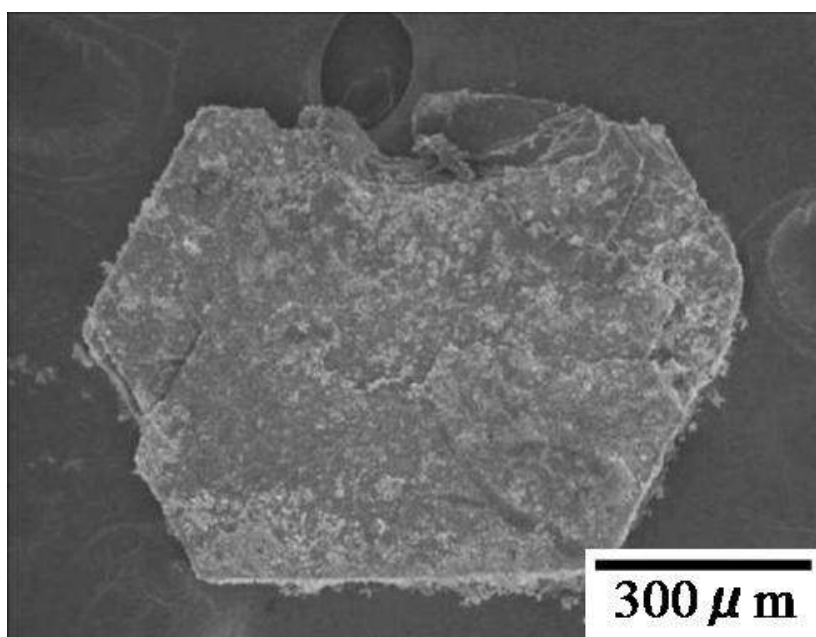


図 15-4 5 日後壁試料の SEM 像

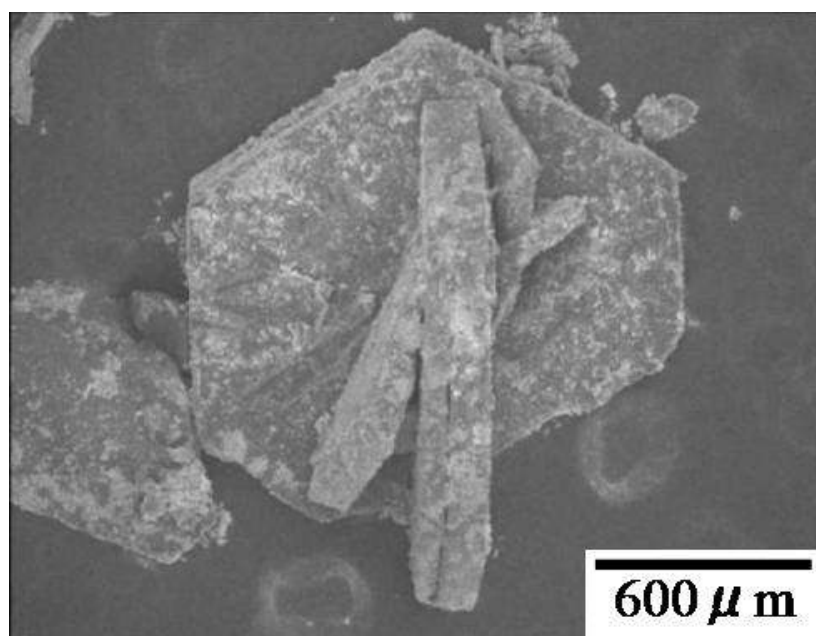


図 15-5 7 日後壁試料の SEM 像

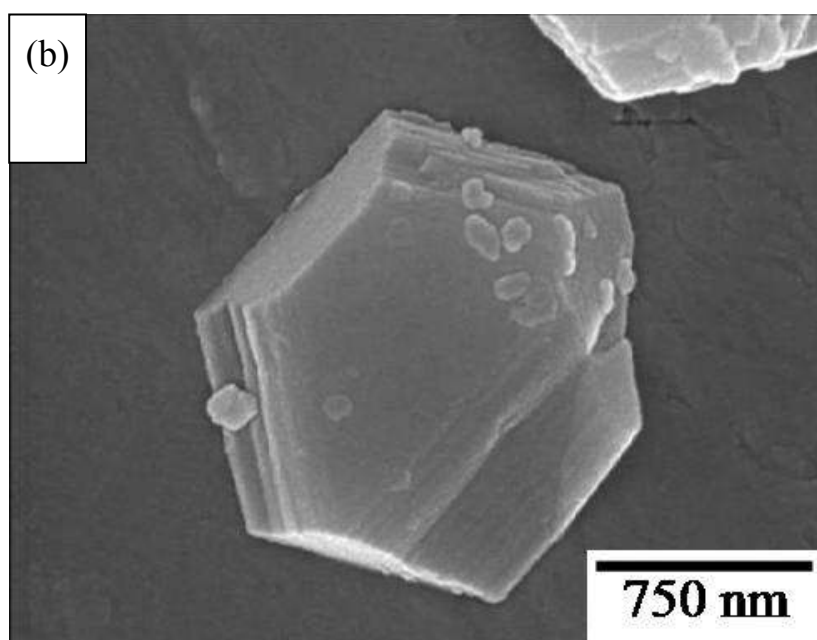
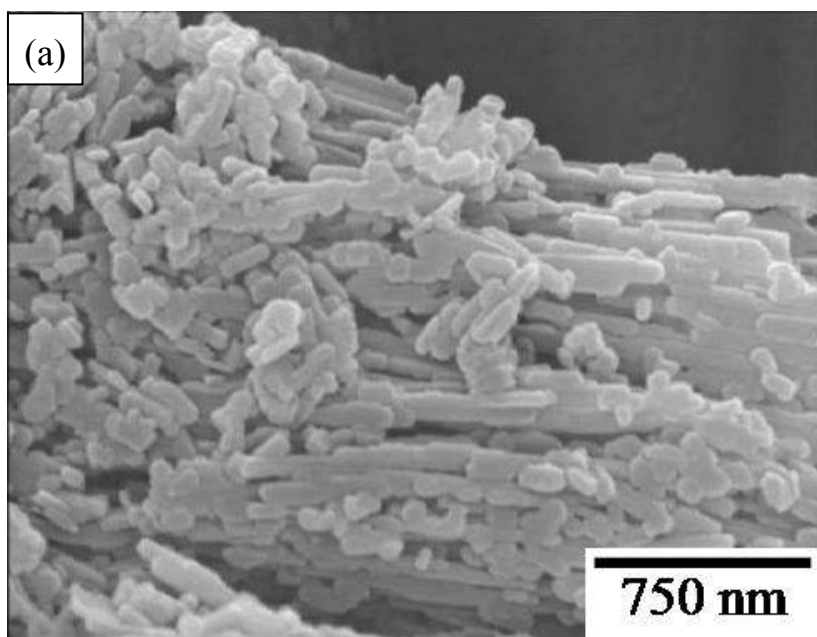


図 15-6 1 日後液中試料の SEM 像

(a) : 柱状粒子、(b) : 六角板状粒子

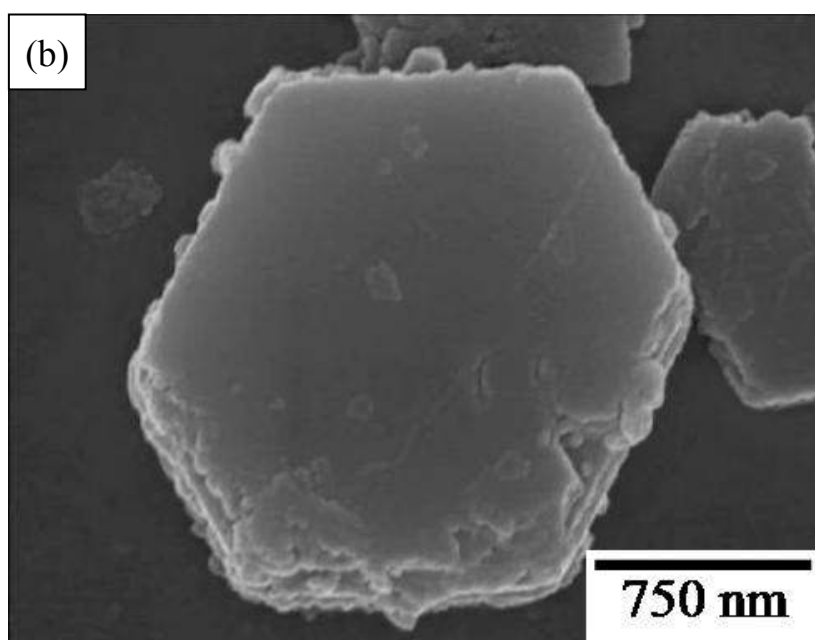
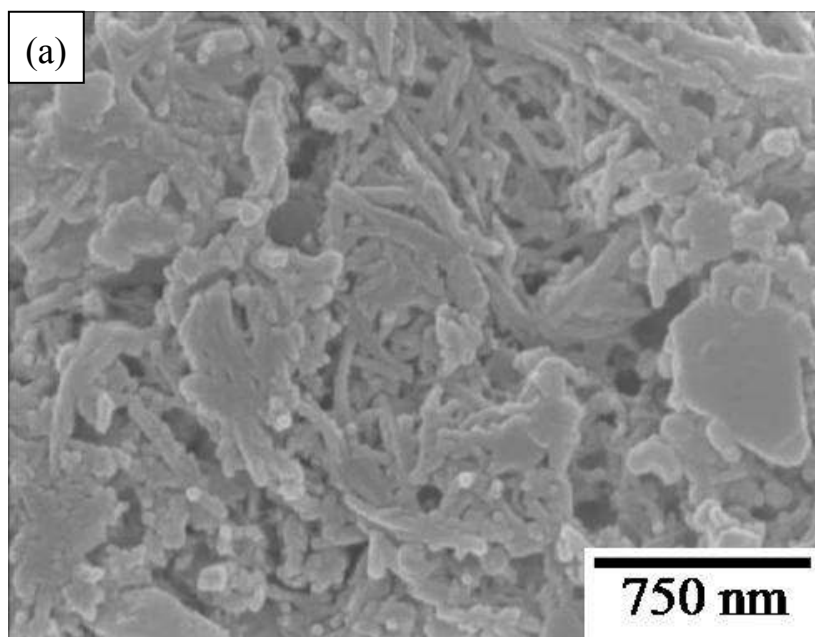


図 15-7 3 日後液中試料の SEM 像

(a) : 柱状粒子、(b) : 六角板状粒子

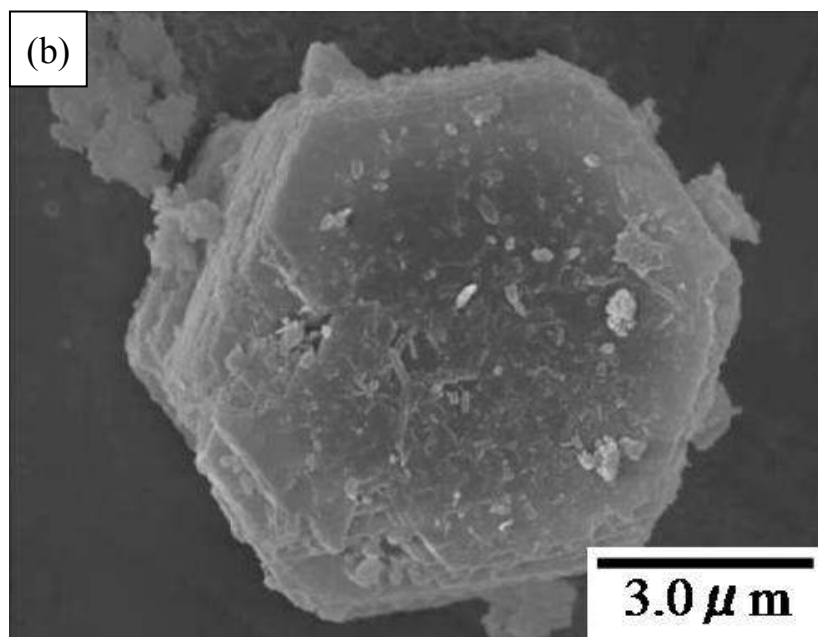
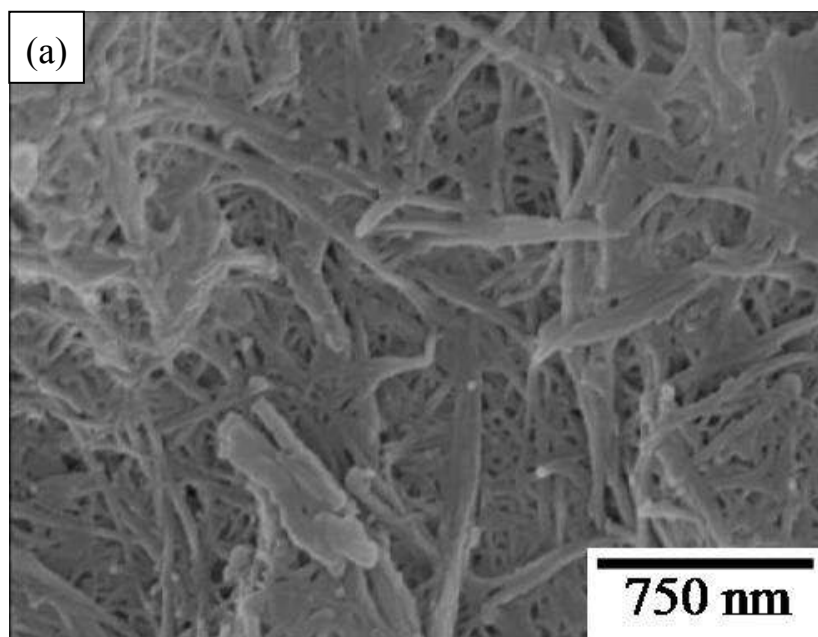


図 15-8 5 日後液中試料の SEM 像

(a) : 柱状粒子、(b) : 六角板状粒子

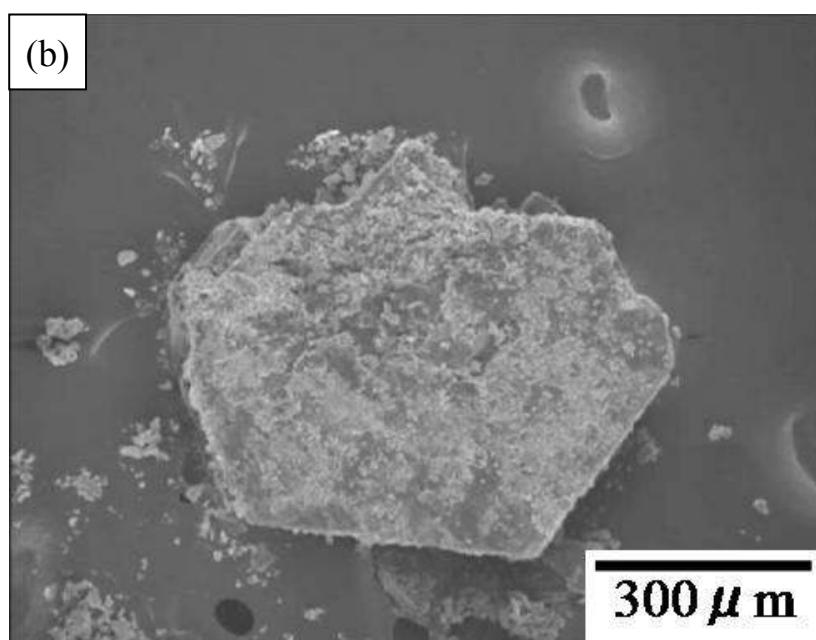
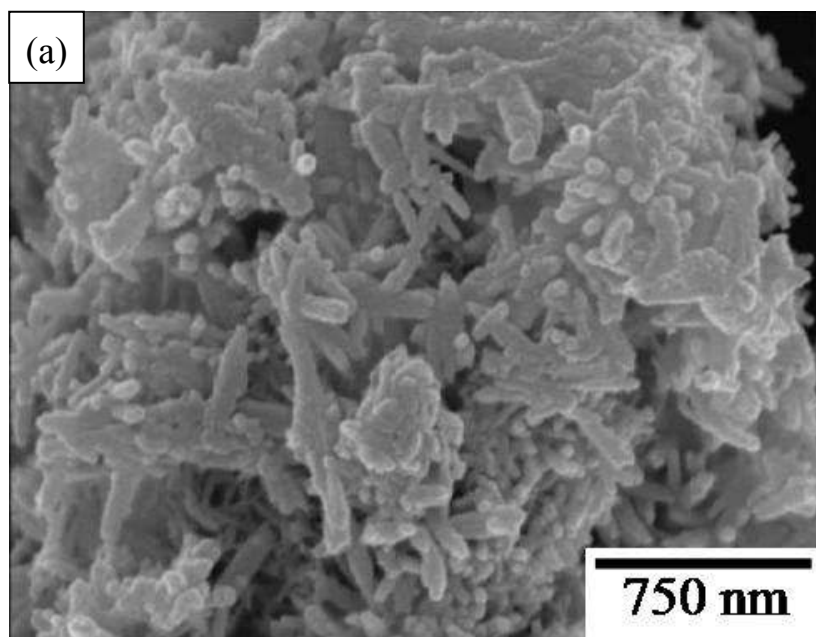


図 15-9 7 日後液中試料の SEM 像

(a) : 柱状粒子、(b) : 六角板状粒子

表 6 と図 16 に、壁に付着していた粒子と、液中に分散していた粒子の重量比を示した。時間の経過につれて壁に付着する粒子が増加し、液中に分散する粒子が減少した。柱状粒子を消費しつつ、六角板状粒子が成長することを示唆している。

表 7 と図 17 に、壁面に付着していた六角板状粒子の粒径測定結果を示した。原料は約 1 μm の粒子であったが、7 日後には 1 mm を超える大きさまで粒成長した。最小二乗法で近似直線を引いたところ(5)式のような一次式で表すことができた。

$$D_t - D_0 = kt \quad (5)$$

ここで、 D_t ：時間の時の粒径、 D_0 ：初期粒径、 k ：粒成長速度、 t ：時間である。(5)式から粒成長速度を求めると、157 $\mu\text{m/day}$ となった。また、放物線則に当てはまらないことから、界面反応律速であると考えられる。そこで、界面反応律速の粒成長式 ((2)式) を用いてプロットした図をに示した (図 18)。 R^2 値は 0.932 であり、1 に近い値を示した。従って、界面反応律速であることが確かめられた。

六角板状粒子は水の蒸発に伴う可動溶液面部分に付着して成長した。この部分は、空気と水溶液が接する界面部分である点で、水溶液の内部とは異なった環境にある。また、ここはマントルヒーターで高い温度に加熱されるガラス容器部分と一定温度の水溶液とが互いに隣接している部分でもあり、水溶液の内部とは格段に異なった環境になっている。このような特異な環境の界面部分は、 Ca(OH)_2 が(001)面を発達させて成長する場所として、エネルギー的に好ましいのであろう。その結果、水溶液内の柱状粒子が溶解し、界面部分の六角板状粒子

で析出する物質移動プロセスが生起する、と考えられる。

表 6 回収試料の重量比

時間(day)	壁(mass%)	液中(mass%)
1	26.2	73.8
3	45.5	54.5
5	62.5	37.5
7	79.9	20.1

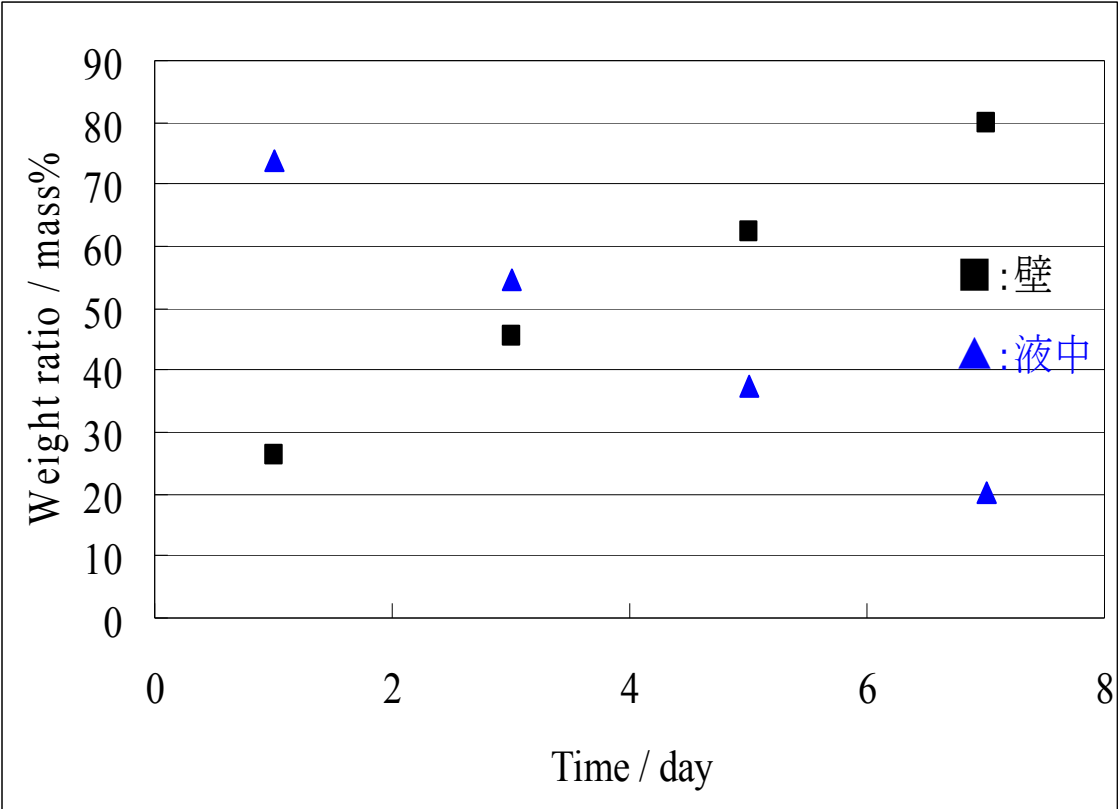


図 16 回収試料の重量比

表 7 六角板状粒子の粒径

Time (day)	粒径(μm)
0	1.20
1	206
3	536
5	810
7	1120

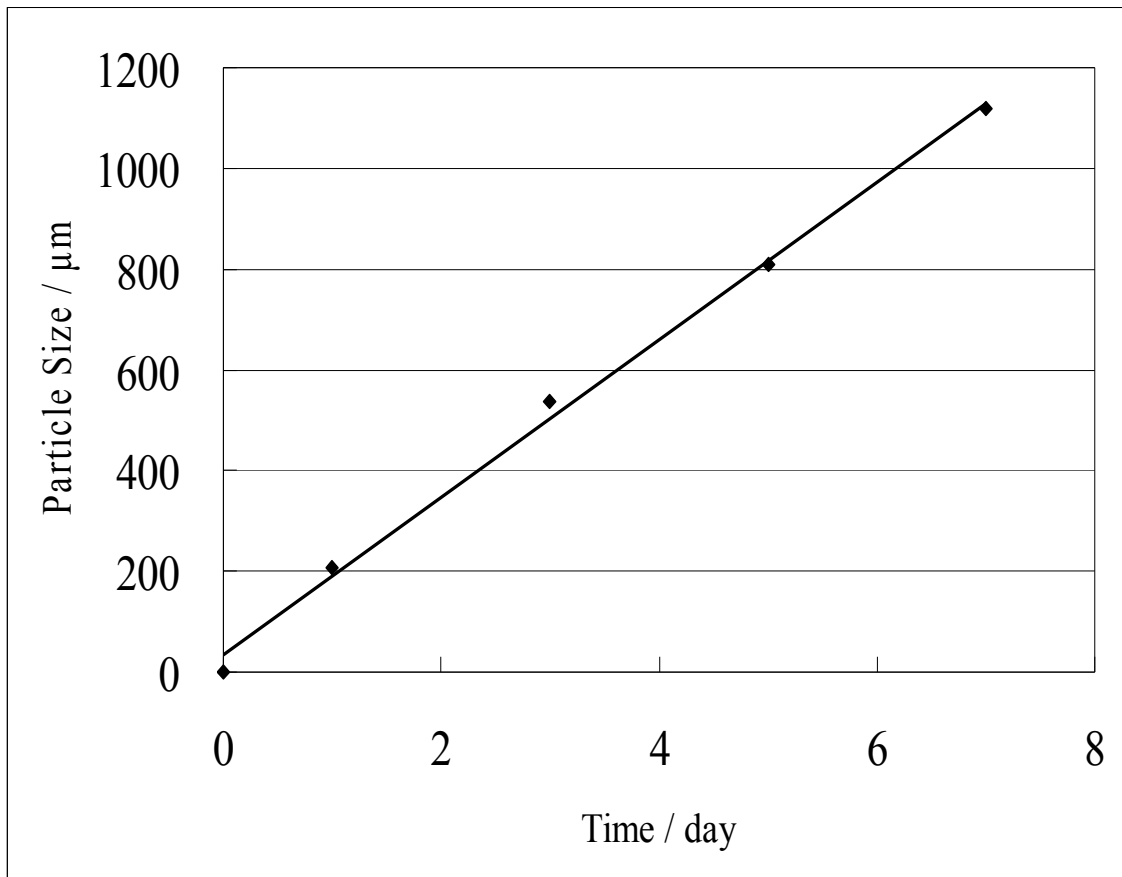


図 17 六角板状粒子の粒径

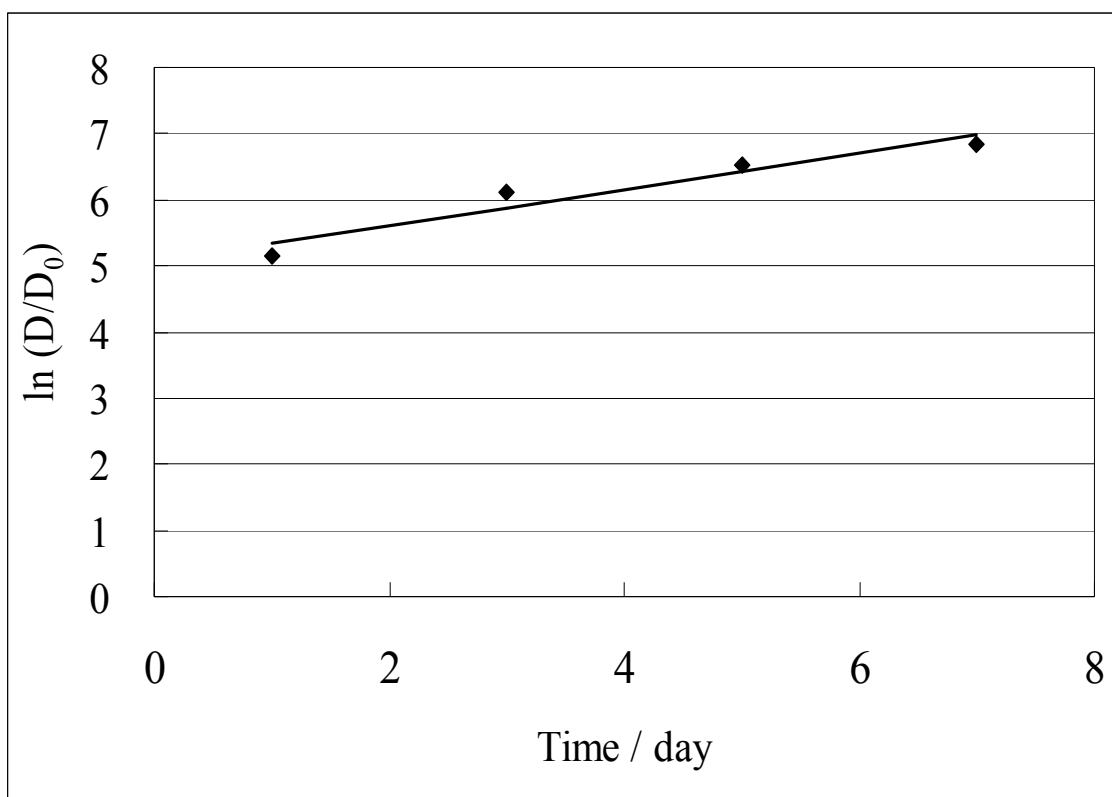


図 18 界面反応律速式のプロット

2-5 まとめ

XRD の結果(001)面の強いピークが得られた。どの時間においても、壁面の試料では六角板状粒子が得られ、液中の試料では柱状粒子と六角板状粒子の混合物であった。また、時間の経過とともに六角板状粒子の大きさと量が増大した。粒成長速度は $157 \mu\text{m/day}$ であった。この系の反応は界面反応律速だった。

第 4 章

総括

本研究では、水酸化カルシウムを取り上げて、溶解 - 析出による形態制御の可能性を検討した。

第 1 章では水酸化カルシウムの物性・用途を述べ、本研究の目的について示した。

第 2 章では温度のみによる溶解 - 析出と、添加物による形態への影響を観察した。溶解 - 析出により粒成長し、六角板状の水酸化カルシウムが得られた。水酸化マグネシウムを添加した試料では粒成長促進効果が観察された。水酸化マグネシウムが粒成長の鋳型として作用する可能性がある。反応は拡散律速であると考えられ、活性化エネルギーは液中の拡散によるものと一致した。

第 3 章ではソックスレー抽出器を用いて、長期的に溶解 - 析出を繰り返し形態制御した。ソックスレー抽出器のフラスコ内壁の気 - 液界面付近に付着していた粒子は、粒成長の結果 1 mm を超える大きさまで成長した。この壁面の環境が六角板状粒子の成長にエネルギー的に有利な環境であることが考えられるが、なぜ六角板状に成長するかは明らかにできなかった。

第4章では総括として、本研究の内容をまとめた。

今後の展望

溶解 - 析出を繰り返す容易な方法で形態制御に対する一定の成果を得た。実験Ⅱでは、フラスコ内壁に六角板状粒子が析出していた。従って、フラスコ内部に邪魔板などを設置し、壁面となる面積を大きくすれば、六角板状粒子の析出量の増加が期待できる。また、実験Ⅰでの水酸化マグネシウムのように粒成長を促進する添加物を発見できれば、短時間で同様な大きさの粒子が得られる可能性がある。この形態制御の手法は簡便なので、工業的な応用も期待できる。

参考文献

- 1) 無機マテリアル学会 編、セメント・セッコウ・石灰ハンドブック、117 (1995)
技報道出版発行
- 2) 大木道則・大沢利昭・田中元治・千原秀昭 編、化学大辞典、1170、1173 (1989)
東京化学同人発行
- 3) 日本化学会 編、化学便覧 基礎編 改訂 4 版、II-162、II-218、II-286 (1993)
丸善発行
- 4) 守吉佑介 他、無機材料必須 300 ー原理・物性・応用ー、477 (2008) 三共
出版発行
- 5) P. W. Atkins、アトキンス 物理化学 (上) 第 6 版、120~124 (2001) 東京化学
同人発行
- 6) 太田博道・岩村道子・大場 茂・西山 繁、生命科学のための基礎シリーズ
化学、69 (2002) 実教出版発行
- 7) J. W. Mullin、CRYSTALLIZATION THIRD EDITION、237 (1993)、
Butterworth-Heinemann 発行

謝辞

本研究において、非常に多くの方から、ご指導ならびにご支援を頂きました。
法政大学工学部物質化学科 浜中廣見 教授、法政大学マイクロ・ナノテクノロジー研究センター 守吉佑介 客員教授には、筆者が卒業研究生として研究室に配属されてから今日に至るまでの3年間、研究活動に関して、懇切丁寧なご指導、ご協力をいただきました。心より感謝し、厚く御礼申し上げます。

法政大学工学部物質化学科 大河内正一 教授には、本論文の審査過程において、貴重な御教示と御助言と頂きました。

また、奥多摩工業株式会社の田中宏一氏には、本研究において貴重なご意見をいただきました。他にも多くの方に研究活動に対してご協力いただいたことを深謝いたします。

そして、これまで大学生活において充実した時間を共に過ごしてきた同級生諸氏、先輩・後輩一同、そして卒業生の皆様にも心から感謝いたします。本当にありがとうございました。

以上に述べました方々、及び御氏名を挙げることを略させて頂きました多くの方々に厚く御礼を申し上げます。

付録

1 界面反応律速式の導出

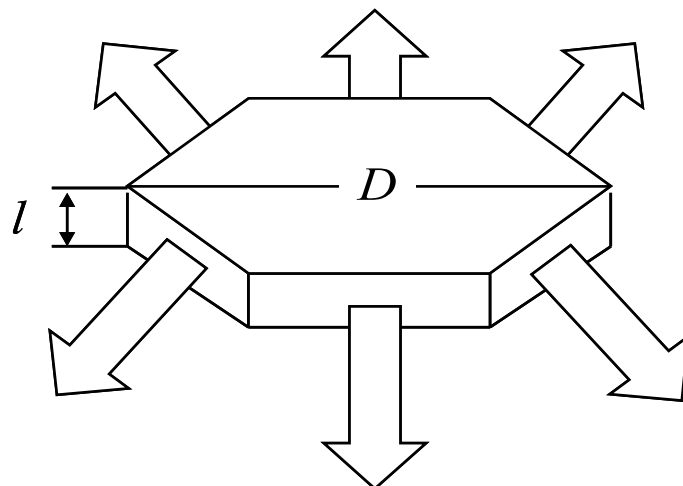


図 19 界面反応律速式のモデル

板状水酸化カルシウム粒子を図 19 のようなモデルとして考える。界面反応律速の速度式は面積にのみ依存する。粒子の厚さ l はほとんど成長に関与せず、図の矢印方向、つまり $[001]$ 方向にのみ成長するとする。

$$dD/dt = k \cdot 6 \cdot l \cdot D/2 = KD \quad (\text{a})$$

D : 粒径、 t : 時間、 k : 速度定数、 $K = 3kl$ 。(a)を整理して、

$$dD/D = Kdt \quad (\text{b})$$

(b)を積分して、

$$\ln D = Kt + C \quad (c)$$

$t = 0$ のとき、 $D = D_0$ より $C = \ln D_0$ 、 D_0 は初期粒径。 よって、

$$\ln D/D_0 = Kt \quad (d)$$

(d)が図 19 の界面反応律速の式である。

2 拡散律速式の導出

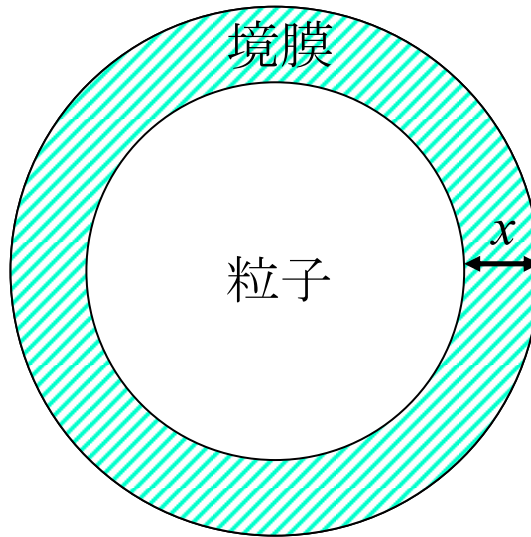


図 20 拡散律速式のモデル

拡散速度は拡散距離 x に反比例するので、

$$dx/dt = k'/x \quad (\text{a})$$

(a)を整理して、

$$x dx = k' dt \quad (\text{b})$$

(b)を積分して、

$$x^2/2 = k't + C \quad (\text{c})$$

$t=0$ のとき、 $C=x_0^2/2$ とおくと

$$x^2 - x_0^2 = kt \quad (\text{d})$$

x : 粒径、 x_0 : 初期粒径、 k : 速度定数、 t : 時間。ここでは粒子表面の拡散を考えているので、拡散距離を粒径とした。

3 結晶面

XRD によりピークが得られる水酸化カルシウムの主な面を示した。

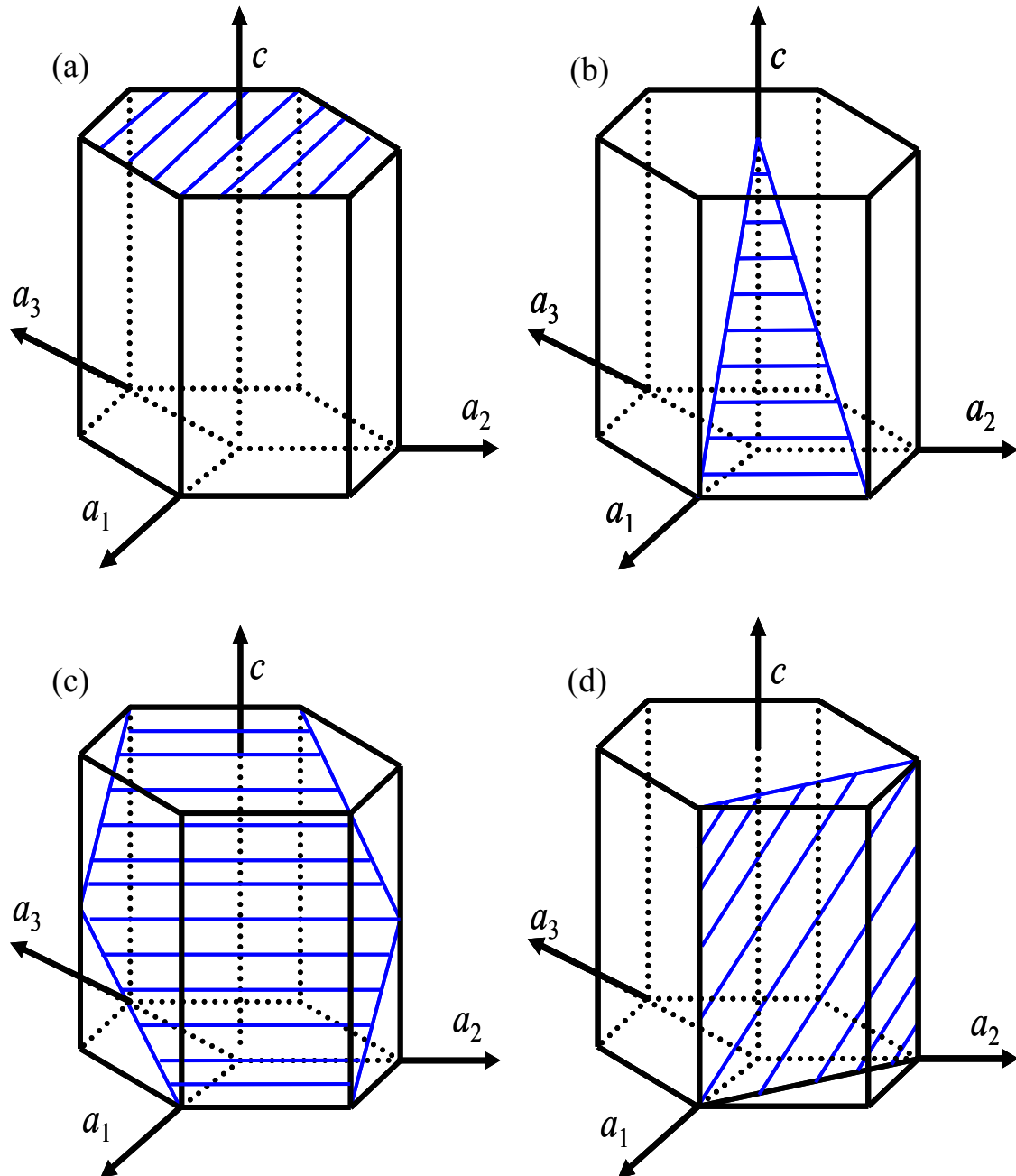


図 21 六方晶系の結晶面

(a) : (001)面、(b) : (101)面、(c) : (102)面、(d) : (110)面