安 江 任¹ 荒 井 康 夫¹

Particle Design for New Development of Calcium Compound

by Tamotsu YASUE¹ and Yasuo ARAI¹

1. Prof., Dr., Department of Industrial Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Nihon University, 1-8, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo 101

Commonly called limestone, calcium carbonate is abundant in Japan and it is amply supplied to industries such as steel making, cement manufacturing and raw material of calcium compound. The authors have been performing a series of fundamental studies concerning a development of novel functional materials of calcium compound. It is necessary to control properties such as crystal size, crystal shape, structure and surface in order to improve their functions. Thus there are very many factors to be taken into consideration concerning particle design.

Amorphous calcium compound is an unstable precursor, much more soluble in water than the crystal system. They can be easily transformed to crystal by placing them in water or various types of aqueous solutions. In particular, their property is expected as raw material for performing particle design of calcium compound. The preparation of artificial biomaterial attaches importance to the approach of new functional materials of calcium compound for the future. The present work is discussed on the conception of particle design of calcium compound and its fundamental techniques.

KEY WORDS: Calcium Compound, Particle Design, Crystal Size, Crystal Shape, Amorphous Calcium Compound, Biomaterial

1. ま え が き

カルシウム化合物は、一般に資源的に恵まれている石灰石を原料として大量生産、大量消費型の製鉄、セメント、化学工業をはじめ、広い工業分野に用いられている。また、われわれの毎日の生活とも密接に関連しており、朝起きてから、夜寝るまでカルシウム化合物系建材に囲まれ、また歯ミガキ、ビデオテープ、化粧品、タバコの巻紙などの充てん材として身近なところでも利用されている。しかし、実際にはカルシウム化合物の用途が多様で、その利用形態が充てん材として複合化されていることが多いために案外知られていない。

最近、病気の中で一番多いとまでいわれている骨粗鬆症（こつそしょうしょう）の予防として健康食品、機能性飲料や薬剤としてのカルシウム補給剤などが市販され、炭酸カルシウム含有ゴミ袋が話題となりカルシウムという言葉に接する機会が非常に多く、ブームを生んでいる感じがえる。

このようなカルシウム化合物の用途の多様化によって、要求される性能が多角化、高度化するにつれて、さまざまな使用目的に適した性能を持つ新しいカルシウム化合物系素材の開発をささえるためには粒子設計がきわめて重要な役割を果たす。すなわち、人類は古くからいろいろなカルシウム化合物を利用してきたが、

その選択についてはできるだけ使用目的に適合した既存の素材を求めるという、いわば受動的な立場にあった。近年、カルシウム化合物を取りまく環境は変化し、素材のオーダーメイドによるカルシウム化合物の新しい材料開発の展開が望まれている。

著者らは、このような観点から、カルシウム化合物の中でも比較的よく知られている炭酸塩、硫酸塩、亜硫酸塩、水酸化物、リン酸塩およびケイ酸塩の非晶質化、超微粒子化、ホイスカー、繊維状化、薄膜、大形単結晶などの新しい材料形態とその機能の開発について一連の研究を行っている^{1)~20)}。

本稿では、カルシウム化合物の新しい展開のための粒子設計の着眼点、カルシウム化合物の魅力、粒径、形状、表面および構造制御、化学反応制御によるエネルギー貯蔵、天然素材の模倣設計と再生利用などを中心テーマとして国内外および著者らの具体的な研究成果を紹介しながら解説する。

2. 粒子設計の着眼点

カルシウム化合物系材料は粉体粒子を原料として、これをバルク化して利用するのが一般的である。具体的用途を念頭において素材を粒子設計するには、それを構成する粒子の機能、組成、粒径、形状、表面および構造などをできるだけ精密に制御することが不可欠となる。ユーザーのカルシウム化合物系材料の使用条件などに応じて要求される性能を具体化し、機能を高めるためには製造者側で使用目的に合った原料を選定、粒子設計の内容の優先順位を決定、装置の選定もしくは装置の開発が必要となる。ユーザーの要求を的確に把握し、新しい素材を開発するためのプロセスについて示したのが図1である。

* 1994年12月28日受付 1995年1月5日受理

1. 工博 日本大学教授 理工学部工業化学科

[著者連絡先] FAX 03-3293-7572 (日大・理工・工業化学)

キーワード: カルシウム化合物, 粒子設計, 粒径, 形状, 非晶質カルシウム化合物, 人工生体材料

図1 粒子設計によるカルシウム系材料の開発

表1 粉体素材の粒子設計

機能	化学的、力学的、光学的、熱的、電磁氣的
組成	高純度化、組成の均質化
粒子径	粒子の大きさおよび分布
粒子形状	球状、針状、板状、繊維状および分布
構造	単結晶、多結晶、非晶質、多形
表面物性	反応性、吸着性
複合化	造粒、改質

表2 アルカリ土類金属元素の性質

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
存在 (%)	5×10^{-4}	1.94	3.39	0.01	0.03
同位体数	1	3	6	4	7
密度 (g/cm ³ , 20℃)	1.85	1.74	1.54	2.54	3.59
原子半径 (Å)	1.11	1.60	1.97	2.15	2.17
イオン半径 (Å)	0.31	0.65	0.99	1.13	1.36
共有結合半径 (Å)	0.09	0.14	0.17	0.19	0.20
電気陰性度	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
電気親和力 (kJ/mol)	-18	-21	-186	-146	-46
電気抵抗率 (10 ⁻⁸ Ω m)	4.0	4.45	3.43	23.0	50
熱膨張係数 (K ⁻¹ × 10 ⁻⁶)	11.5	26.1	22	23	19

表3 アルカリ土類金属化合物の水に対する溶解度

	Mg	Ca	Sr	Ba
塩化物	35.5	45.3	36.0	27.1
水酸化物	1×10^{-3}	0.12	2.2	4.5
炭酸塩	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	1.8×10^{-3}
硝酸塩	42	58	80	9
硫酸塩	27	0.21	13×10^{-3}	0.22×10^{-3}

無水塩 g / 100 g H₂O, 25℃

とくに、ユーザーのニーズを反映させるためには粒子設計と反応設計がもっとも重要である。カルシウム化合物は一般に経済的で簡便な水溶液反応による溶解、析出プロセスにより製造されており、反応条件を精密に調節することによって粒子設計の因子を比較的容易に制御することが可能である。また、カルシウム化合物系材料の性能が原料である粒子のどのような因子で左右されるかを理解しておかなければならない。すなわち、まずカルシウム化合物系素材や材料の開発においては粒子設計の制御内容を明確にすることが出発点である。

表1は粒子設計の具体的内容について示したものである。まず、材料の用途によって優先順位は異なるのは当然であるが、カルシウム化合物自身の機能を選択およびこの化合物を構成する粒子を所定の粒径に均一にそろえ、つぎに均一な形状に制御するのが粒子設計の基本であり、とくに粒子形状の分布幅の広いものは一つ一つの粒子の特性がばやけてしまう。たとえば、粒径と形状の制御はゴム、プラスチック、紙などの充てん材として多量消費されている炭酸カルシウムではもっとも優先される。しかし、練菌ミガキ中には清掃基剤として20~60%配合されているリン酸カルシウム、炭酸カルシウムなどでは歯を研磨せず、高清浄化するには粒度分布幅を持つ粒度配合も重要となる。また、カルシアセラミックスにおいては、素材が高純度で均一な球状の微細粒子であることが理想的である。

素材として結晶質状態を得ることのメリットは高純度、高密度で容積が小さいことで、いままで材料の主流をしめてきたが、非晶質状態においては用途に応じて成分の選択が比較的自由にでき、しかも製造プロセスが単純であるなどのメリットを持っており、非晶質カルシウム化合物は粒子設計における新素材としての魅力をも十分に備えている。

また、粒子設計のお手本はわれわれの身体だけではなく、貝殻、サンゴなどの天然素材にも多く見出すことができる。すなわち、生体鉱物（リン酸カルシウム、炭酸カルシウム）の形成機構を解明することによって生体の機能を模倣設計した新しい材料開発が注目される。

3. カルシウム化合物の魅力

カルシウム化合物の粒子設計を具体化するためには化合物自身

の性質について理解を深めることが必要である。すなわち、カルシウムとその化合物の魅力を知るためには、周期表の同族元素と比較するのがもっとも分かりやすい。アルカリ土類金属元素の性質について示したのが表2である²¹⁾。自然界におけるカルシウムの分布は地殻の約3.39%で、炭酸塩 (CaCO₃・CaMg(CO₃)₂)、リン酸塩 (Ca₁₀(PO₄)₆F₂)、硫酸塩 (CaSO₄・2H₂O, II - CaSO₄) およびケイ酸塩 (たとえばCaO・Al₂O₃・2SiO₂) などとして5番目に存在頻度の高い元素である。また、海水中に溶存するカルシウムの総量は552 × 10¹²tと推定されている。天然に化合物として存在するカルシウムは6種の⁴⁰C (96.96%), ⁴⁴Ca (2.06%), ⁴²Ca (0.64%), ⁴⁸Ca (0.19%), ⁴³Ca (0.15%), ⁴⁶Ca (0.0033%) などの安定な混合物であるが、放射性の⁴⁵Ca (半減期152日) は生体内の骨格形成のトレーサとして利用されている。すなわち、アルカリ土類金属化合物のうちで、カルシウム化合物が資源的に豊富で、工業的にも経済的にもっとも重要である。

また、生体内に存在するアルカリ土類金属元素のうちで、カルシウムとマグネシウムがもっとも重要な役割を果たしている。たとえば、貝殻、卵殻、サンゴ、骨などを構成する主成分はCaCO₃, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂である。このほかの元素はすべて程度の差はあるが毒性がある。しかし、水溶液中でCa²⁺が水分子がついたり離れたりする速度 (水分子の交換反応) は1 × 10⁸s⁻¹でイオン半径の小さなMg²⁺のそれ (5.3 × 10⁵s⁻¹) の1,000倍ほどである。たとえば、タンパク質に結合する速度はMg²⁺よりCa²⁺の方が有利であるが、イオン半径の小さい分極性の大きいMg²⁺は生体触媒作用のあるタンパク質 (酵素) に強く結合し、離れにくくなるため生体内の触媒反応にとっては不都合となる。したがって、生体内におけるカルシウムの代謝がもっとも重要な役割を果たしている。すなわち、カルシウム化合物は環境適合性素材であることも魅力の一つである。

アルカリ土類金属化合物の溶解度を表3に示す²¹⁾。この族に共通して難溶なものは炭酸塩であるが、アルカリ土類金属化合物の溶解度はイオンの大きさによって決まる。たとえば、炭酸塩、水酸化物、塩化物に対する水の溶解度は同族の原子番号が大きくなるに従って増加するが、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩では低下する。溶解度を決定づける因子は格子エネルギーと水和エネルギー

表4 アルカリ土類金属炭酸塩の構造

炭酸塩	陽イオンの半径(Å)	配位数	結晶型
MgCO ₃	0.65	6	カルサイト
CaCO ₃	0.99	6 9	カルサイト、バテライト アラゴナイト
SrCO ₃ BaCO ₃	1.13 1.35	9 9	アラゴナイト アラゴナイト

であり、陰陽イオンの水和エネルギーの総和に対して結晶の格子エネルギーが比較的小さいとき、結晶の溶解熱が大きくなり、溶解度が增大する。

たとえば、水酸化物ではOH⁻の見かけのイオン半径が1.45 Åと小さいが、同族の下になるにつれ陽イオン半径が大きくなると水和エネルギーに比較して格子エネルギーの低下効果が著しいために溶解度は増大する。一方、大形の陰イオンであるCO₃²⁻(1.85 Å)、NO₃⁻(1.89 Å)、SO₄²⁻(2.30 Å)などでは族の下になるにつれて格子エネルギーに比較して水和エネルギーの低下効果が大きいのである。これらのアルカリ土類金属塩および水酸化物のうちでカルシウム化合物以外はすべて温度上昇によって溶解度は増大する。しかし、カルシウム化合物の溶解度は温度上昇によって水酸化物、炭酸塩、硫酸塩では低下、塩化物や硝酸塩では増大する。また、カルシウムの炭酸塩、硫酸塩、リン酸塩、ケイ酸塩および脂肪酸塩などは不溶性の化合物を生成するが、水酸化物、塩化物、硝酸塩は他のアルカリ土類金属のそれと比較して一部を除きもつとも高溶解性である。このような、カルシウム化合物の溶解度の多様性は水溶液反応による溶解、析出プロセスの反応設計においても有利で、反応系の組み合わせ、過飽和度などを多角的に制御できることを示唆している。

アルカリ土類金属炭酸塩の構造は陽イオンと陰イオンとの1:1パッキングによって構成されているイオン結晶で、両イオンの半径比によって構造が相違する(表4)²²⁾。カルサイト型結晶は陽イオンの配位数が6でMg²⁺などのように陽イオンが小さいとき、Sr²⁺、Ba²⁺のようにアラゴナイト型結晶は陽イオンの配位が9で陽イオンが大きいときに生じる。しかし、Ca²⁺のイオン半径0.99 Åは両構造の中間境界に位置するため、カルサイト、アラゴナイト、バテライトの3種の構造をとることができるために、これらはそれぞれ溶解度も相違し特異な形状を示し、粒径および形状制御も容易となる。

このような、アルカリ土類金属化合物の構造と物性の相違はそれを構成する原子やイオン間の化学結合力によるが、その大小は

イオン半径や共有結合半径によって決まる。ベリリウム、マグネシウムはイオン半径が小さいので共有結合性が強く、むしろ分極能が類似する周期表の対角線に位置するそれぞれリチウム、アルミニウムと性質が一致する。すなわち、表2からも明らかなようにカルシウムは原子半径1.97 Å、イオン半径0.99 Åと比較的大きく、陰イオンを引きつける能力は弱いので、カルシウム化合物は構造的にも不安定である。したがって、これらのカルシウム化合物は比較的低温で結晶水を脱水および分解するものが多く、熱化学反応制御も容易で発熱・吸熱の可逆反応の繰り返しも可能となる。

すなわち、カルシウムは同族元素のうちでも中間に位置し、その化合物の構造と物性も中途半端で多様性にとんだ性質を示すために粒子設計や反応設計を実際に具体化するには多角的に対応でき、新しい機能を発現する可能性を秘めていることが魅力となっている。

4. 粒径制御

均一分散超微粒子の合成はカルシウム化合物の機能化のための設計単位として重要である。界面反応を利用した炭酸カルシウムの球状超微粒子の粒径制御について具体例を紹介する。Calcium 1, 2-bis-(2-ethylhexyloxycarbonyl)-1-ethane sulfonate (CaOT) とシクロヘキサン溶液のW/O型(油中水滴型)エマルジョンにCO₂ガスを吹き込むことによって球状の単分散性にすぐれた70~100 Åの炭酸カルシウム超微粒子が得られる²³⁾。ここでは、CaOTとベンゼン溶液とから、W/O型エマルジョンを調製し、このエマルジョンとNa₂CO₃水溶液とを、遠心沈降によって界面反応を行った結果を示す²⁴⁾。

この界面反応を利用した炭酸カルシウムの超微粒子(480~1,200 Å)の制御について示したのが表5である²⁴⁾。H₂O/CaOTモル比が大きくなると、ミセルの平均粒径(D_m)は大きくなり、これに伴い球状超微粒子の平均粒径(D_p)も増大し、いずれのH₂O/CaOT値においても D_p は D_m より大きくなっている。これは、CaOTによって生成した水分子の大きさは炭酸カルシウム粒子の大きさのファクターではなく、水分子のコアと溶媒間の界面引力が影響するものと考えられている。炭酸カルシウム粒子が逆ミセル中に生成したとすると、粒子の数(N_p)はミセルの数(N_m)より多くなるはずであるが、結果は相違する。すなわち、このことは炭酸カルシウム粒子の生成が逆ミセル中への溶解によって起こることを示す。また、 N_m/N_p は1個の粒子の生成に必要なミセルの数を示し、いずれの系においても10⁸オーダーの数である。

一方、5~6 μm(比表面積5~6 m²/g)の球状炭酸カルシウム

表5 界面反応を利用した炭酸カルシウム超微粒子の粒径制御

H ₂ O/CaOT モル比	逆ミセル		CaCO ₃ 粒子		N _m /N _p (×10 ⁸)
	平均直径(D_m , Å)	個数(N _m , 10 ¹⁸ /m ³)	平均直径(D_p , Å)	個数(N _p , 10 ¹⁸ /m ³)	
0	—	8.11	—	—	—
5.0	55.0	4.88	480±114	7.65	0.63
7.5	58.0	3.60	628±170	3.41	1.06
10	75.4	2.11	1156±390	0.55	3.86
15	86.4	1.17	1292±336	0.40	2.93
20	116.4	0.60	1268±354	0.41	1.46
25	139.4	—	1104±200	0.63	—
30	170.2	—	1204±244	0.49	—

CaOT=0.01 mol・kg⁻¹, Ca(OH)₂/CaOTモル比=1.67×10⁻³

図2 界面反応を利用する球状炭酸カルシウム中空体の合成プロセス

微粒子の合成も検討されている^{25)~27)}。これは $1\sim4\text{ mol dm}^{-3}$ K_2CO_3 水溶液を界面活性剤（ソルビタンモノステアリン酸などの非イオン界面活性剤）-ベンゼン系溶液と混合し、W/O型エマルジョンを形成したのち、 0.2 mol dm^{-3} CaCl_2 水溶液中に混合することによってエマルジョン中に沈殿させる方法である。

近年、内燃機関の潤滑油には、エンジンの性能（エンジン高温部の摩耗、沈殿物など）を改善するため、潤滑油に一定の添加物を加える。これには、炭酸カルシウムの超微粒子が有効である。このような超微粒子は界面活性剤、芳香族溶媒、パラフィンオイルの極性混合物中に分散させた CaO や $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の炭酸化によって得られることから、この方面への用途も考えられる²⁸⁾²⁹⁾。

一方、水中の油滴に付着した固体粒子層を各種の無機バインダーにより結合したのち、内部の油を除去することにより、固体微粒子から球状中空体を製造することができる。図2は炭酸カルシウム球状中空体の合成プロセスの概要を示したものである³⁰⁾。具体的には CaCO_3 粒子を分散させた CaCl_2 水溶液にケロシンを加える。これを高速攪拌することにより、 CaCO_3 粒子が付着した油滴が生成する。この CaCO_3 粒子は親水性であるが、 CaCl_2 溶液中では Ca^{2+} の過剰な吸着のため、その表面が正に荷電し、負に荷電した油滴との静電的引力、van der Waals 引力により油滴に付着する。その後、内部のケロシンを溶出または蒸発することによって球状中空体を得ることができる。このプロセスにより粒径 $10\sim20\text{ }\mu\text{m}$ の CaCO_3 粒子を用いて、 $105\sim250\text{ }\mu\text{m}$ 程度の球状中空 CaCO_3 の合成が可能とされている。なお、グリセリン溶液中では油滴は分散し、粘性のために CaCO_3 粒子のはく離は防止されるようである。また、 CaCO_3 結合型石英球状中空体の合成も検討されている³¹⁾。

一方、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 系スラリーのオートクレーブ処理によって球状2次粒子のゾノトライト ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$)、トバモライト ($\text{Ca}_5\text{Si}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$) が生成する。このスラリーを CO_2 ガスにより炭酸化すると、炭酸カルシウムと非晶質シリカが得られる。この炭酸カルシウムを強酸 (HCl) で溶出すると、もとのケイ酸カルシウム2次粒子の形態を保持したままの多孔性シリカの球状中空体を得られる³²⁾。

一般に球状中空体には、防紫外線、防水、防バクテリアなどの機能が期待されているが、無機質壁マイクロカプセルはこのほかに耐熱、耐水、耐酸、耐アルカリ、耐有機溶剤などの性質が付与される。これらの用途として、船底塗料用毒物や農薬の持続効果の延長（徐放性）、化粧品分野、バイオリアクター、触媒などが

図3 亜硫酸カルシウム半水合物の形状

(a)：針状(A)，(b)：柱状(LP)，
(c)：板状(P)，(d)：立方体状(T)

図4 亜硫酸カルシウム半水合物の形状制御

表6 亜硫酸カルシウム半水合物の合成条件

溶液	pH	過飽和度(δ)	$\text{SO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 濃度比 (mmol)
A	4.80~6.20	1.25~2.52	8.5 / 1
B	5.02~6.00	1.37~2.40	6.4 / 1
C	5.22~6.00	1.48~2.24	4.2 / 1
D	5.40~6.00	1.10~2.15	2.1 / 1
E	5.80~6.80	1.69~2.40	10.5 / 1
F	5.80~6.80	1.47~2.21	14.3 / 1

図5 pHによる亜硫酸イオンの変化

あげられている³³⁾。しかし、製造コストの低減など、工業化への道には今後に残された課題も多い。

5. 形状制御

亜硫酸カルシウム半水合物 ($\text{CaSO}_3\cdot1/2\text{H}_2\text{O}$) は排煙脱硫プロセスの副産物として工業的にも重要である。著者らは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{SO}_2$ 系および $\text{CaCl}_2-\text{Na}_2\text{SO}_3$ 系反応による亜硫酸カルシウムの合成、構造と物性に関する一連の研究を行っており^{34)~42)}、いがぐり状、針状、柱状、板状などの形状制御が可能であることを明らかにしている³⁴⁾。ここでは、 $\text{Ca}(\text{OH})_2-\text{NaHSO}_3$ 系反応による $\text{CaSO}_3\cdot1/2\text{H}_2\text{O}$ の形状制御について紹介する⁴³⁾。

$\text{CaSO}_3\cdot1/2\text{H}_2\text{O}$ の形状は合成条件である溶液濃度、pH、過飽和度、添加物などによって影響される。図3は亜硫酸カルシウム半水合物の典型的な形状を示したものである⁴³⁾。2種の異なる F_1 , F_2 面のそれぞれの成長速度を V_1 , V_2 とする。針状 (A)、柱状 (LP)、板状 (P)、立方体状 (T) などの形状制御が可能である。表6は合成条件、図4は形状制御を模式的に示したものであるが、室温 (25°C)、A および B 溶液の低 pH では針状の凝集体であるが、pH の上昇に伴い柱状あるいは板状となる。また、C および D 溶液は低 pH では柱状、高 pH では板状となる。また、E および F 溶液では低 pH では板状、高 pH では立方体状

図6 二水セッコウの核生成速度に及ぼす過飽和度の影響

図7 二水セッコウの結晶成長面に及ぼす過飽和度の影響

となる。

すなわち、pH は $\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の形状制御にとって重要な要因の一つである。図5は亜硫酸イオンの変化について示したものである⁴⁴⁾。高pHにおいては HSO_3^- イオンが SO_3^{2-} イオンに変化し、高過飽和状態となるために、 F_1 面上への HSO_3^- イオンの吸着量が減少、 OH^- イオンの吸着が増大するために成長速度が $V_1 > V_2$ となる。また、溶液の組成、 $\text{SO}_3^{2-}/\text{Ca}^{2+}$ 濃度比 (mmol) が増大すると針状から板状あるいは柱状に変化する。同一pHにおいて濃度比が増大すると SO_3^{2-} 、 HSO_3^- イオンが増大し、 SO_3^{2-} イオンは過飽和状態を高めるために、 HSO_3^- イオンは F_1 面上に多く吸着し、 $V_2 > V_1$ となり針状化する。両者の反応溶液濃度が高いと過飽和度は増大し、自然核発生が生起するために凝集体となる。しかし、この凝集体は低亜硫酸濃度とすることによって単一分散粒子とすることができる。

$\text{CaSO}_3 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ の形状制御をモデル化した図4の結果から、 HSO_3^- イオン濃度は全亜硫酸 (TSO) の高濃度化に伴い増大し、pHは低下する。また、過飽和度は全亜硫酸濃度およびpHが高くなるに従い増大する。すなわち、立方体状は $\text{pH} > 6.5$ 、 $\text{pH} 5.6 \sim 6.5$ で板状、 $\text{pH} 5.1 \sim 5.6$ で柱状、 $\text{pH} < 5.1$ で針状となる。また、E溶液にEDTAを0.5~2.4 mmol添加すると、添加量の増大とともに凝集体の生成は低下し、立方体状から板状、柱状へと変化する。これはEDTAと Ca^{2+} との錯体生成により Ca^{2+} 濃度が低下し、 HSO_3^- 濃度が増大するために過飽和度が低下し、 V_1 の生成速度が抑制されるためである。

亜硫酸カルシウム半水和物を酸化すれば、二水セッコウ ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) が生成するが、 $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 系反応によるセッコウ飽和溶液から二水セッコウの生成機構、過飽和度が形状に及ぼす影響について検討されている⁴⁵⁾。図6は初期過飽和度が核生成速度と形状に及ぼす影響について示したものである⁴⁵⁾。過飽和度が高いと核生成速度は促進される。過飽和度が1.5~4.0の領域で(0k1)、(0k0)面が発達した大形繊維状、4.0~8.0では

図8 二水セッコウの典型的双晶

 図9 二水セッコウの形状に及ぼすpHと α -アミラーゼ濃度の影響

(0k0)、(hk0)、(hk1)面が発達した薄板状、8.0以上では(0k1)面が発達した微細な針状の凝集体(樹枝状)である。

また、結晶成長面に及ぼす過飽和度の影響について示したのが図7である⁴⁵⁾。過飽和度が低いときには二水セッコウの表面エネルギーの低い(010)面、中間では(011)面、高いときには(231)面が成長する。

すなわち、一般に過飽和度によって結晶の成長速度は3段階に分けられ、過飽和度の低い領域では表面の格子欠陥、たとえばらせん転移により生成するらせん状のステップにより進み、結晶は原子密度の高い平らな安定面がゆっくりと成長して大形結晶となる。さらに、過飽和度が高いと、とくに表面エネルギーの高い面が発達するようになり、異方性の高い特異な樹枝状、ぼうすい状となる。また、中間領域では生成した多数の核がいっせいに成長する領域で、この場合は粒子表面に多数のステップ、キックができて核生成速度がもっとも速やかである。これについては、すでに炭酸カルシウムを例として著者らによっても明らかにされている²²⁾。

つぎに、形状を変化させる要因として、結晶成長が進行する固-液界面における表面構造と分子、イオンの吸着が重要である。すなわち、特定の結晶面にイオンや分子を選択的に吸着させることができれば、それぞれの結晶面の成長速度に差が表われ、形状制御が可能となる。

ここでは、二水セッコウの双晶を例として、添加物による形状制御について紹介する⁴⁶⁾。2個の結晶がある平面を対称面、あるいはある軸を互いに共通して接しているものを双晶という。図8は二水セッコウの接触あるいは貫入双晶を示したものである⁴⁶⁾。典型的なものがa(100)、d(101)双晶である。双晶はU字管を用いて α -アミラーゼ (MW: 50,000) を含むモンロロナイト

ゲルでの $\text{CaCl}_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ 系反応によって行ったものである。二水セッコウ双晶の形状に及ぼす pH と α -アミラーゼ濃度の影響について模式的に示したのが図 9 である⁴⁶⁾。 α -アミラーゼ濃度が高く、低 pH においては d {101} 貫入双晶が生成する。高 pH では酵素分子中のカルボキシル基およびヒドロキシル基の増大により、これらの基は二水セッコウの l {111}, e {103}, t {101} 面に影響を及ぼし、板状結晶となる。また、 α -アミラーゼは二水セッコウの結晶抑制剤として作用し、臨界粒径の前駆体である結晶はい（エンブリオ）の段階で吸着し、誘導期は増大する。すなわち、 α -アミラーゼは錯体生成によって溶液中に Ca^{2+} イオンをとり込み、二水セッコウの析出を抑制する。

一例として、二水セッコウの (111) 面への d-グルタミン酸の吸着について示したのが図 10 である⁴⁷⁾。d-グルタミン酸の脱プロトン化したカルボン酸塩は二水セッコウ結晶格子中の (111) 面上のカルシウムイオン間の距離に一致する。また、d-グルタミン酸分子のアミノ酸基は (111) 面上の SO_4^{2-} 基に一致することから、(111) 面に影響を及ぼすものと考えられている。

二水セッコウは水溶液中においては水分子にとり囲まれて水和イオンを形成しており、この表面の水分子の脱水が生成速度に影響を及ぼす。すなわち、水分子は成長速度を低下する。二水セッコウの近接結合を仮定して PBC (periodic bond chain, 周期的結合鎖) を決定する幾何学的な理論的研究によって、構造の投

影を行い、結晶成長についても検討されている⁴⁸⁾。二水セッコウは (010), (120), (011), (111) 面が成長層を作って成長できるが、とくに (111) 面に水分子を強く吸着しやすいことから (111) 面の成長は抑制される。

図 11 は各面の H_{hkl} 逆ベクトルに沿った距離 (Å) の函数としての各面の電荷密度を示したものである⁴⁹⁾。(111), (011) 面は Ca^{2+} に吸着した水分子によって結合できることが期待される。二水セッコウの形状に及ぼす有機物の添加では、水溶液中においては (111) 面が水分子によって強く吸着するが、有機物の吸着では (111) 面より (011) 面が優先し、抑制する。しかし、少量のリン酸塩およびカルボン酸は (011) 面を成長させるようである。一方、(111) 面はゆっくりと消滅する。二水セッコウの平衡系の各結晶面の表面エネルギーから計算された各面の表面積の割合は (010) 面が 75 %, (120) 面は 15 %, (011) と (111) 面は 10 % とされている。

このように、添加成分を特定結晶面上へ選択的に吸着させることができれば、形状制御にとってきわめて有効な手段である。

6. 構造制御

非晶質材料はいままで主流を占めてきた結晶材料では実現できない魅力的な特性をもち、応用分野も広いため、粒子設計のための素材として注目される¹⁸⁾。すなわち、不安定系 → 安定系への変化を利用した素材の形態制御がしだいに注目されるであろう。

著者らは、新しい機能性の発現に期待して非晶質カルシウム化

図 10 二水セッコウの (111) 面への d-グルタミン酸の吸着

図 11 H_{hkl} 距離の函数としての電荷密度

懸濁液 (g/100 cm³): 1.0, 攪拌 (rpm): 90, 熟成時間 (h): 1, ○: カルサイト, ●: $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, □: アラゴナイト, ■: バテライト

図 12 水溶液中での非晶質炭酸カルシウムの構造制御

図 13 非晶質炭酸カルシウムの結晶化による構造制御

図14 非晶質リン酸カルシウムの結晶化による構造制御

化合物（非晶質炭酸カルシウム、非晶質リン酸カルシウム、セッコウゲル、CSH ゲル）に関する一連の研究を行っている^{1)~3)6)8)11)16)17)50)~56)}。ここでは、非晶質炭酸カルシウム、非晶質リン酸カルシウムを例として著者らの研究成果の一端を紹介する^{17)51)~56)}。

炭酸カルシウムの多形として、カルサイト（六方晶系）、アラゴナイト（斜方晶系）、バテライト（六方晶系）および炭酸カルシウム水和物としては一水和物（六方晶系， $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）、六水和物（単斜晶系， $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、非晶質炭酸カルシウム（ $\text{CaCO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ，ACC）、その他に塩基性炭酸カルシウム（斜方晶系， $\text{Ca}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ）などが知られている。これらはそれぞれ特異な構造と形状を示すために、粒径、形状の制御が可能となる。とくに、炭酸カルシウム水和物、非晶質炭酸カルシウムは不安定で、容易に脱水して各種炭酸カルシウムに転移するために炭酸カルシウムの構造制御の手段として注目される。

ACCは水溶液反応による炭酸カルシウムの合成の初期段階で生成する結晶化前の不安定な前駆体であり、特定の形状をもたない微細粒子が集合した粒径 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 程度の球状凝集体（比表面積 $30\text{ m}^2/\text{g}$ ）で水に対する溶解度（ $1.8 \times 10^{-4}\text{ mol Ca}^{2+}/100\text{ g H}_2\text{O}$ ）も結晶質炭酸カルシウムよりもはるかに高い。また、室温でも湿度 $20\sim 30\%$ の状態では長期保存が可能である。したがって水溶液中などに浸漬すると溶解、析出プロセスによって結晶化して、炭酸カルシウムの多形制御が可能となる¹⁷⁾。

すなわち、ACCの浸漬する溶液の温度、pHおよび MgCl_2 濃度などの条件を変化させ、脱水転移させる簡便な方法により、炭酸カルシウムの多形（カルサイト、アラゴナイト、バテライト）、炭酸カルシウム水和物（一水和物、六水和物）および塩基性炭酸カルシウムなどの単独相が容易に得られる。また、これらの炭酸カルシウムの形状および粒径制御も可能である⁵²⁾。

たとえば、ACCを所定温度の水溶液中に1時間保持した場合には、 0°C では $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 20°C ではカルサイト、 40°C ではバテライト、 80°C ではアラゴナイトの単独相が得られる（図12）⁵²⁾。図13はACCの結晶化による構造制御について整理したものである⁵²⁾。

つぎに、非晶質リン酸カルシウム（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，ACP）の合成と構造制御について述べる^{53)~56)}。リン酸二水素カルシウム（ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，MCP）の加水分解は一般に

図15 カルシウム化合物の可逆反応を利用するエネルギー貯蔵

(1)~(3)式で示される。

MCPは水存在下で H_3PO_4 を遊離して、リン酸一水素カルシウム二水和物（DCPD）およびリン酸八カルシウム（OCP）をへて最終的には安定なヒドロキシアパタイト（HAp）に加水分解する。しかし、MCPの加水分解速度はきわめて遅いので水に代わりアンモニア水を用いてpHを急速に上昇させると加水分解を促進させることができる。そこで、MCP水溶液にアンモニア水を急速に滴下し、加水分解することによりCa/P原子比 $1.25\sim 1.57$ の広範囲の組成を持つACPを合成できる。このACPは粒径 $0.05\sim 0.20\text{ }\mu\text{m}$ 程度の微粒子の球状凝集体（比表面積 $60\sim 70\text{ m}^2/\text{g}$ ）である⁵¹⁾。

図14はACPの結晶化による構造制御について模式的に示したものである。ACPを所定のpHと温度の水溶液中に12時間浸漬すると、温度とpHが高い条件においてはHAp、温度が低いときには新相（ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ）⁵⁵⁾、また温度 $25\sim 60^\circ\text{C}$ 、pH $4\sim 8$ の領域においてはDCPD、OCPに結晶化することができる。したがって、ACPを出発原料として必要に応じて任意に構造制御した各種リン酸カルシウムの合成が可能となる。

7. 熱化学反応制御によるエネルギー貯蔵

太陽熱、地熱などの自然エネルギー、工業排熱の有効利用のためには蓄熱技術の開発が急務とされている。現在の石油、石炭、天然ガスなどの化石燃料は長期を費やし、生物が太陽エネルギーを自然のプロセスで貯蔵したものである。ここでは、これらの熱エネルギーを蓄熱量の大きいカルシウム化合物によって化学エネルギーに変換して貯蔵する蓄熱プロセスについて紹介する^{57)~59)}。蓄熱は、過剰に生産されたエネルギーを蓄えて、無駄にすることなく活用することにある。たとえば、太陽エネルギーを夜間に利用、夜間電力を昼の空調に利用、工業排熱を活用するにはエネルギーの貯蔵が必要である。カルシウム化合物の可逆反応を利用するエネルギー貯蔵の原理は次式によって示される。

たとえば、(4)式のⅢ- CaSO_4 と H_2O とを反応させると、半水セッコウ（ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ）が生成し、発熱反応が起こる。

この発熱量が利用できれば、これをエネルギー源として利用できる。これは、Ⅲ - CaSO_4 と H_2O に蓄えられていた熱エネルギーを取り出したことに相当する。一方、太陽エネルギー、電力、排熱などを用いて $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ を熱分解すると、 CaSO_4 と H_2O などの形でエネルギーを貯蔵したことになり、発熱と吸熱の可逆反応をサイクルすることによって空調、太陽エネルギーによる発電システムなどに利用することができる。図 15 はカルシウム化合物の可逆反応を利用するエネルギー貯蔵についての原理を示したものである。

とくに、 $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 系、 $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ 系および $\text{CaO} - \text{CO}_2$ 系の発熱、吸熱の可逆反応が注目されるのは、(1) 反応速度が大きい、(2) 可逆性にすぐれている、(3) 反応熱が比較的大きい、(4) 反応物質の分離が容易、(5) 無公害反応システムである、(6) 原料が安価であることなどである。

$\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ 系^{60) - 72)}、 $\text{CaO} - \text{CO}_2$ 系^{73) - 75)} および $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ 系^{76) 77)} などの逆反応を利用したエネルギー貯蔵については、すでに具体的な装置とプロセスが提案されているが、詳細については著者らの解説を参照されたい^{57) - 59)}。一般に、カルシウム化合物は高温プロセス工業によって成り立っており、これらの工業から発生する排熱をこの系の反応サイクルを利用することによってエネルギーの高度有効利用に寄与するものと考えられる。

8. 天然素材の模倣設計と再生利用

最近、天然素材の独特の機能、形成機構を学び、これを模倣することによって新しい材料を開発しようとする努力がなされている。天然におけるカルシウム化合物の活躍ぶりは目を見張るものがある。このような観点から、カルシウム化合物を眺めてみたい。生物が体内や体表に持っている鉱物を生体鉱物という。生体鉱物は炭酸塩鉱物（カルサイト、アラゴナイト、バテライト、炭酸カルシウム一水和物、非晶質炭酸カルシウム）とリン酸塩鉱物（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ）に大別され、そのほとんどがカルシウム化合物が主体となっている。一般に炭酸塩の多くはサンゴの骨格や貝殻をつくり、リン酸塩は脊椎動物の骨格を形成する。

まず、身体中のカルシウムについて考えてみよう。炭酸カルシウムのカルシウム供給源としての役割はきわめて重要である。近年、カルシウム摂取が十分でなく、骨量が減少し、骨折しやすい骨粗鬆症（こつそしょうしょう）が多くなっている。成人に必要なカルシウム量は1日当たり約 600 mg とされている。表 7 は健康な成人のカルシウムの吸収率について示したものである⁷⁸⁾。健康な成人 1,000 名に 10 日間低カルシウム（0.1~0.15 g Ca/日）、さらに 3 日間、牛乳、小魚、野菜、炭酸カルシウムの添加食、最後の 2 日間を基本食期間とした実験結果である⁷⁸⁾。平均吸収率は牛乳 53 %、炭酸カルシウム 42 %、小魚 38 %、野菜 18 % となる。近年、健康食品、機能的飲料や薬剤としてカルシウム化合物の利用が注目されているが、カルシウム補給剤としては、日本ではカキ殻からつくられたカルシウム素材、アメリカでは炭酸カ

表 7 添加食品のカルシウム吸収率

添加 カルシウム食(g)	食品(%)	牛乳	小魚	野菜	炭酸カル シウム
0.2		70.6	41.2	5.1	48.0
0.4		48.9	53.2	18.7	44.3
0.6		54.3	25.0	26.5	47.5
0.8		36.9	31.4	20.8	27.2
平均		52.7	37.7	17.8	41.8

図 16 生体中のトリカルボン酸 (TCA) サイクル

図 17 アワビ貝殻の真珠層

ルシウムが利用されているようである。著者らの合成した非晶質炭酸カルシウム、非晶質リン酸カルシウムは溶解度も大きく、生体内への吸収率もさらに向上するものと考えられる。

リン酸カルシウムは、骨や歯などの生体硬組織内を構成する無機化合物の主成分であり、硬タンパク質の一種であるコラーゲンと複合体を形成した形で存在し、この主体はヒドロキシアパタイト（ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp）であることが知られている。近年、生体材料として、この HAp が注目されているが、生体環境条件下においては HAp の初期生成段階で非晶質リン酸カルシウム（ACP）が生成し、最終的に安定な HAp に結晶化するものと考えられている^{51) 53) 54)}。現在、人工生体材料に関する研究は HAp を中心に行われているが、この ACP は比表面積も大きいので、有機酸、アミノ酸の吸収、複合化などによる生体材料への利用が期待される⁵¹⁾。図 16 は生体内でのトリカルボン酸 (TCA) サイクルについて示したものである⁵³⁾。繊維状タンパク質の一種であるグリシンは体外から摂取されたアミノ酸が、トリカルボン酸サイクルを経由して各種有機酸（リンゴ酸、クエン酸、コハク酸など）を中間体として形成したのち、解糖経路で合成されている。著者らは、生体鉱物の前駆体として生成する ACP に注目して、ACP とタンパク質との複合化の基礎的研究を行っている。生体親和性にすぐれたコハク酸やグリシン吸着 ACP の合成が可能であるが、詳細については報告を参照されたい^{53) 54)}。

一方、貝殻は炭酸カルシウム 99 %、有機物 1 % の複合材料であり、その引っ張り強さは 1,000 MPa 以上である。図 17 はアワビ貝殻の真珠層を観察したものである。アワビ貝殻の真珠層は有機膜が基板となって、その表面にアラゴナイト層が有機マトリックス層間に析出することにより複合構造を形成しているが、この機構を模倣した研究も行われている^{79) 80)}。いずれにせよ、非晶質リン酸カルシウム、非晶質炭酸カルシウムは天然素材を模倣設計するための前駆体としての魅力を十分に備えているものと考えられる。

石灰石は長年月を経過して形成された多結晶体である。このよ

CaCO₃-SrCO₃-NaOH 系圧縮体
○：ホットプレス (300°C), ●：コールドプレス, 圧力：25 MPa

図 18 炭酸カルシウム固化体のち密化

うな天然と同じ石灰石を粉体から合成できれば、人工のサンゴ、真珠や大理石の合成も期待できる。炭酸カルシウムは熱分解しやすく焼結が困難であるが、水熱溶液中での炭酸カルシウムの溶解と析出による固化反応を利用すればこのような難焼結性の炭酸カルシウムを固化することができる。すなわち、水溶液で混練した炭酸カルシウムを 300~400°C、800 kg/cm² でホットプレスすると石灰石と同程度の強度が得られることが報告されている^{81)~83)}。一例として、CaCO₃ (0.005 μm) と SrCO₃ (0.0005 μm) の混合物粉体をホットプレスおよびコールドプレスした場合の炭酸カルシウム固化体のち密化について示したのが図 18 である⁸³⁾。SrCO₃ の添加は CaCO₃ のち密化に有効であり、CaCO₃ 粉末間の結合を促進させる⁸³⁾。さらに、大理石化を目的とした研究も見られる⁸⁴⁾。また、カキ貝殻、アコヤ貝殻および造礁サンゴを原料として 600~650°C、600~660 kg/cm² でホットプレスすることによって合成サンゴも作製されている⁸⁵⁾。しかし、天然品により近い状態とするためにはち密化、光透過性および加工性の改善が必要のようである。

一方、貝殻 (カキ、ホタテ) 廃棄物の有効利用は省資源化とも関連して重要な問題となっている。たとえば、ホタテ貝殻は一部薬品用あるいは土壌改良材、カキ貝殻は肥料や飼料として利用されている。著者らは、繊維状カルシウム化合物の合成について一連の研究を行っているが⁹⁾、ここではカキ貝殻から繊維状炭酸カルシウムの製造方法についての報告を紹介する⁸⁶⁾。この方法はカキ貝殻 (0.59~2.36 mm ふり下) をアルカリにて加熱処理後、ボールミル粉砕する。この懸濁液を濾過、乾燥すると繊維状炭酸カルシウム (収率 60~65%, 長さ 0.5~1.5 μm) が得られる。この繊維状粉末はかさ比重が小さく水によく分散する。

したがって、プラスチック、ゴム、顔料、農薬、医薬品、建材、製紙および化粧品用などの無機フィラー、バイオリアクター、各種複合材への添加材や補強材などへの新しい展開も期待できるであろう。

9. あとがき

最近では、カルシウム化合物の用途の多様化、高機能化に伴って、積極的にカルシウム化合物系素材を粒子設計する時代になりつつある。しかし、現在のところ、カルシウム化合物の粒子設計が技術的にはいまだ確立されておらず、今後はさらに粒子設計をめざした、溶解、析出プロセスでの核生成、核成長の機構解明などの基礎研究の積み重ねの努力が必要である。

粒径、形状、組成および構造の均一なカルシウム化合物を用途に応じて自由に制御できれば、材料の物性評価も可能となり新し

い用途も拡大する。カルシウム化合物が今後とも必要不可欠な材料として多様化するニーズに応じるためには、粒子設計とこれを具体化する反応設計の飛躍的な進歩がますます重要な役割を果たすこととなる。

本稿では、そのアプローチとして著者らの専門とするカルシウム化合物をモデルとして、目的とする素材の機能の発現、制御手法および考え方を述べた。とくに、今後は天然素材の独特の機能を学び、模倣する技術の確立、また非晶質カルシウム化合物は粒子設計を積極的に行うための素材として有効であると考えられる。本稿が粒子設計によるカルシウム化合物の新展開のための研究のなんらかの視点を提供できれば幸いである。

引用文献

- 1) 荒井康夫・安江 任・湧井康之：日化, p. 1402, (1982)
- 2) 安江 任・間宮 晶・高橋祐八・築坂亮吾・荒井康夫：日化, p. 1107, (1984)
- 3) 安江 任・瀬高俊哉・梅澤英之・荒井康夫：石膏と石灰, No. 216, p. 41, (1988)
- 4) 安江 任・土田良明・荒井康夫：石膏と石灰, No. 188, p. 17, (1984)
- 5) 安江 任・小嶋芳行・荒井康夫：石膏と石灰, No. 206, p. 3, (1987)
- 6) 安江 任・小嶋芳行・荒井康夫：日化, p. 1556, (1988)
- 7) 安江 任・小嶋芳行・荒井康夫：日本セラミックス論文誌, Vol. 97, p. 728, (1989)
- 8) 安江 任・小嶋芳行・井上浩朗・荒井康夫：日本セラミックス論文誌, Vol. 98, p. 483, (1990)
- 9) 荒井康夫・安江 任：石膏と石灰, No. 216, p. 3, (1989)
- 10) 荒井康夫・安江 任：石膏と石灰, No. 228, p. 27, (1990)
- 11) 安江 任・榊田順子・吉山明裕・荒井康夫：石膏と石灰, No. 229, p. 3, (1990)
- 12) 荒井康夫：石膏と石灰, No. 229, p. 62, (1990)
- 13) 安江 任・小嶋芳行・岸本幸尚・荒井康夫：石膏と石灰, No. 239, p. 12, (1992)
- 14) 安江 任・金井謙介・小嶋芳行・荒井康夫：J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 100, p. 1053, (1992)
- 15) 小嶋芳行・佐渡友明子・安江 任・荒井康夫：J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 100, p. 1145, (1992)
- 16) 安江 任・荒井康夫：石膏と石灰, No. 243, p. 42, (1993)
- 17) 小嶋芳行・川野辺晃生・安江 任・荒井康夫：J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 101, p. 1145, (1993)
- 18) 安江 任・小嶋芳行・荒井康夫：石膏と石灰, No. 247, p. 63, (1993)
- 19) 荒井康夫・安江 任：粉体と工業, Vol. 21, No. 3, p. 68, (1989)
- 20) 荒井康夫・安江 任：色材協会誌, Vol. 64, p. 2, (1991)
- 21) King, R. B.: Encyclopedia of Inorganic Chemistry (William S. R.), Vol. 1, p. 67, (1994), John Wiley & Sons, Ltd.
- 22) 荒井康夫・安江 任：粉体と工業, Vol. 21, No. 6, p. 62, (1989)
- 23) 今野紀二郎・静 延彦：色材協会誌, Vol. 63, p. 65, (1990)
- 24) Kandori, K., Konno, K. and Kitahara, A.: J. Coll. Inter. Sci., Vol. 122, p. 78, (1988)
- 25) 中原桂子・多沢敏夫・宮田謙一：日化, p. 732, (1976)
- 26) 宮田謙一・中原桂子・角田光雄：日化, p. 976, (1976)
- 27) 久保輝一郎・小石真純・角田光雄：複合材料, p. 202, (1986), 総合出版
- 28) Roman, J. P., Hoornaert, P., Faure, D., Biver, C., Jacquet, F. and Martin, J. M.: J. Coll. Inter. Sci., Vol. 144, p. 324, (1991)
- 29) O'Sullivan, T. P. and Vickers, M. E.: J. Appl. Cryst., Vol. 24, p. 732, (1991)
- 30) 野澤美樹・本宮憲一・田路和幸・松岡 功：日化, p. 309, (1993)
- 31) 野澤美樹・田路和幸・松岡 功：日化, p. 977, (1994)
- 32) 小島生範：セラミックス, Vol. 29, p. 1120, (1994)
- 33) 久保輝一郎・小石真純・角田光雄：複合材料, p. 210, (1986), 総合出版
- 34) 安江 任・宮本和男・荒井康夫：日化, p. 1478, (1978)
- 35) 安江 任・荒井康夫：石膏と石灰, No. 203, p. 39, (1986)
- 36) 安江 任・椎野宏明・荒井康夫：窯業協会誌, Vol. 88, p. 197, (1980)
- 37) 荒井康夫・安江 任・永田憲史・椎野宏明：石膏と石灰, No. 177, p. 3, (1982)
- 38) Arai, Y., Yasue, T., Nagata, N. and Shiino, H.: Bull. Chem. Soc. Japan, Vol. 55, p. 738, (1982)
- 39) 椎野宏明・安江 任・荒井康夫：石膏と石灰, No. 180, p. 3, (1982)
- 40) 椎野宏明・安江 任・荒井康夫：石膏と石灰, No. 188, p. 3, (1984)
- 41) 椎野宏明・安江 任・荒井康夫：石膏と石灰, No. 177, p. 35, (1982)
- 42) 椎野宏明・荒井康夫：石膏と石灰, No. 177, p. 35, (1982)
- 43) Chen, P. C. and Tai, C. Y.: J. Cryst. Growth, Vol. 123, p. 277, (1992)
- 44) Huss, A., Lim, P. K. and Eckert, C. A.: J. Phys. Chem., Vol. 88, p. 4224, (1982)
- 45) Hunger, K. J. and Henning, O.: Z. K. G. Int. Ed., Vol. B41, p. 174, (1988)
- 46) Cody, A. M. and Cody, R. D.: J. Cryst. Growth, Vol. 98, p. 721, (1989)

- 47) Cody, A. M. and Cody, R. D.: J. Cryst. Growth, Vol. 113, p. 508, (1991)
- 48) Weijnen, M. P. C., Rosmalen, G. M. and Rijpkema, J. J. M.: J. Cryst. Growth, Vol. 82, p. 509, (1987)
- 49) Voort, E. and Hartman, P.: J. Cryst. Growth, Vol. 112, p. 445, (1991)
- 50) 安江 任・間宮 晶・福島 貴・荒井康夫：石膏と石灰，No. 198, p. 3, (1985)
- 51) Yasue, T., Yoshiyama, A. and Arai, Y.: Phosphorus Research Bulletin, Vol. 1, p. 27, (1991)
- 52) 小嶋芳行・川野辺晃生・安江 任・荒井康夫：J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 102, p. 1128, (1994)
- 53) 安江 任・増田賢太・小嶋芳行・荒井康夫：J. Ceram. Soc. Japan, Vol. 102, p. 1122, (1994)
- 54) 安江 任・小嶋芳行・山本義成・荒井康夫：第89回石膏石灰学会学術講演会講演要旨，p. 10, (1994)
- 55) 安江 任・小嶋芳行・坂間和弘・遠山岳史・荒井康夫：第89回石膏石灰学会学術講演会講演要旨，p. 8, (1994)
- 56) Kojima, Y., Shiraishi, S., Ishii, K., Yasue, T. and Arai, Y.: Phosphorus Research Bulletin, Vol. 3, p. 79, (1993)
- 57) 荒井康夫・安江 任：石膏と石灰，No. 176, p. 31, (1982)
- 58) 荒井康夫・安江 任：石膏と石灰，No. 185, p. 35, (1983)
- 59) 安江 任・小嶋芳行・荒井康夫：無機マテリアル，Vol. 1, p. 68, (1994)
- 60) Ervin, G.: J. Solid State Chem., Vol. 22, p. 51, (1977)
- 61) Rosemary, J. K., Bauerle, G. L. and Springer, T. H.: J. Energy, Vol. 3, p. 321, (1979)
- 62) Wereko-Brobby, C. Y. and Gibbs, B. M.: IEE Conf. Publ., Vol. 171, p. 207, (1979)
- 63) Fujii, I. and Tsuchiya, K.: Alternative Energy Sources, No. 9, p. 4021, (1978)
- 64) 藤井石根：太陽エネルギー，Vol. 5, p. 30, (1979)
- 65) Kanazawa, A. and Arai, Y.: Solar Energy, Vol. 27, p. 289, (1981)
- 66) 松田仁樹・石津 貴・李寿珪・架谷昌信：化学工学論文集，Vol. 11, p. 542, (1985)
- 67) 李寿珪・松田仁樹・架谷昌信：化学工学論文集，Vol. 12, p. 165, (1986)
- 68) 松田仁樹・李寿珪・石津 貴・架谷昌信：化学工学論文集，Vol. 13, p. 20, (1987)
- 69) 松田仁樹・宮崎光俊・架谷昌信・架取美知雄：化学工学論文集，Vol. 14, p. 769, (1988)
- 70) 松田仁樹：化学工学，Vol. 54, p. 404, (1990)
- 71) 小倉裕直・金森道人・松田仁樹・架谷昌信・架取美知雄・平松正義：化学工学論文集，Vol. 19, p. 553, (1993)
- 72) 小倉裕直・金森道人・松田仁樹・架谷昌信：化学工学論文集，Vol. 19, p. 941, (1993)
- 73) Flamant, G., Hermandy, D. and Bonet, C.: Solar Energy, Vol. 24, p. 385, (1980)
- 74) Barker, R.: J. Appl. Chem. Biotechnol., Vol. 23, p. 733, (1973)
- 75) Barker, R.: J. Appl. Chem. Biotechnol., Vol. 24, p. 221, (1974)
- 76) Beall, S. E., Barmberger, J. C. E. and Goeller, H. A., "Application of High-Temperature Solar Heat to The Production of Selected Fuels and Chemicals", United States of America, (1981)
- 77) Pangborn, J. B.: United States Patent, 4, 303, 121, (1981)
- 78) 桑田 有：資源テクノロジー，No. 239, p. 50, (1993)
- 79) 相澤益男：セラミックス，Vol. 28, p. 4, (1993)
- 80) Mann, T., Heywood, B. R. and Bircholl, J. D.: Nature, Vol. 334, p. 692, (1988)
- 81) 山崎伸道・柳沢知雄・西岡 守：溶融塩および高温化学，Vol. 32, p. 177, (1989)
- 82) Yamasaki, N., Weiping, T. and Jiajun, K.: J. Mater. Sci. Lett., Vol. 11, p. 934, (1992)
- 83) Yamasaki, N., Weiping, T. and Yanagisawa, K.: J. Mater. Res., Vol. 8, p. 1972, (1993)
- 84) Olgaard, D. L. and Evans, B.: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, p. 2427, (1986)
- 85) 小松通部・山本雪子：セラミックス，Vol. 28, p. 37, (1993)
- 86) 世良時夫・丸下清志・藤本宗之・中塩武之・関 守雄：広島県立西部工業技術センター研究報告，No. 35, p. 82, (1992)