

Synthetic Chemistry of Fine Particles, 2017

微粒子合成化学・講義

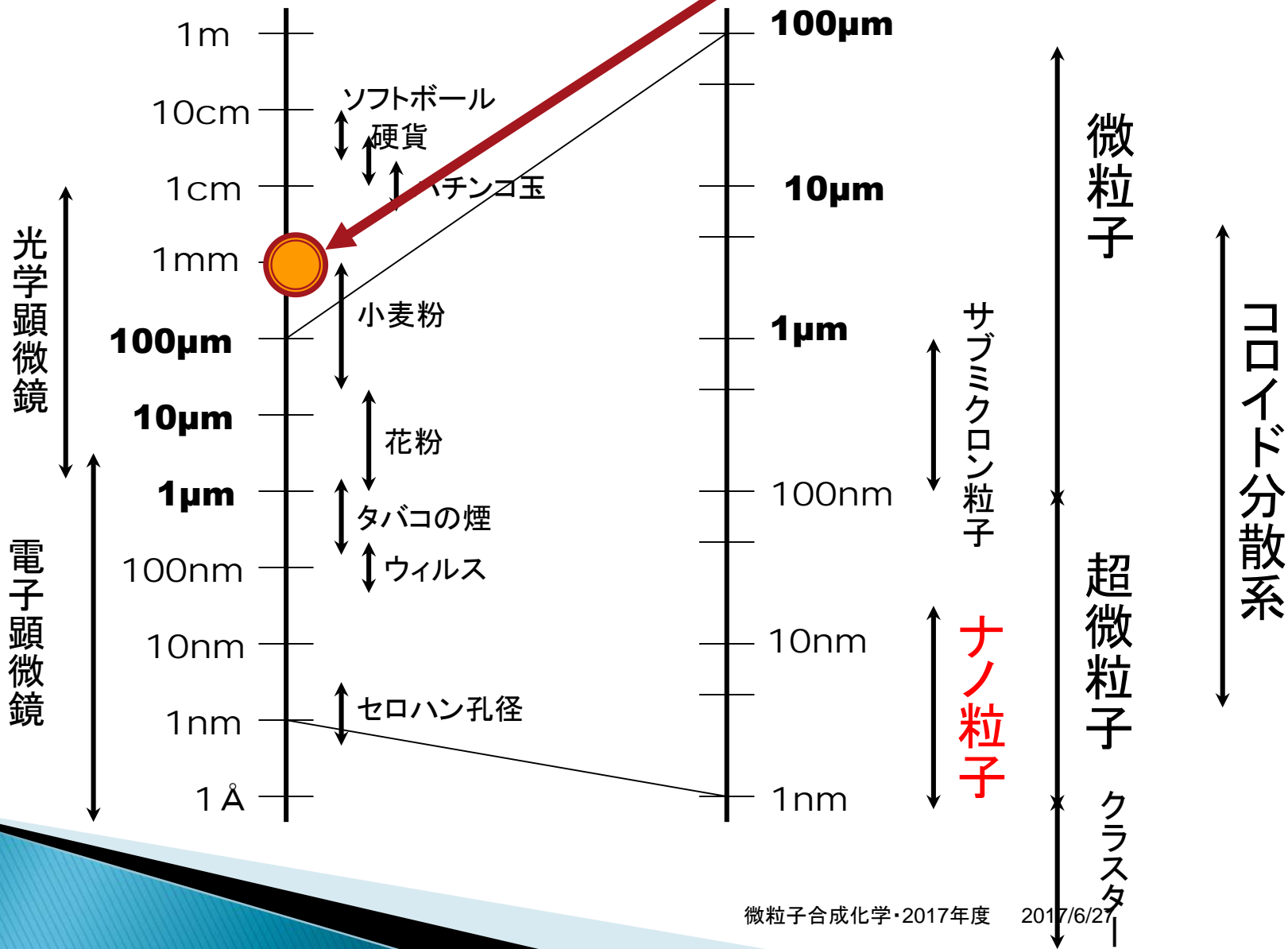
<http://res.tagen.tohoku.ac.jp/mura/kogi/>

E-mail: mura@tagen.tohoku.ac.jp

多元物質科学研究所 村松淳司

粒子径による粒子の分類

ビールの泡！



ビールの上手な注ぎ方

あとはゆっくりと泡を立てずに
静かに注ぎます

ビールは純粹系



缶ビールを開けます



1/3まで一気に!





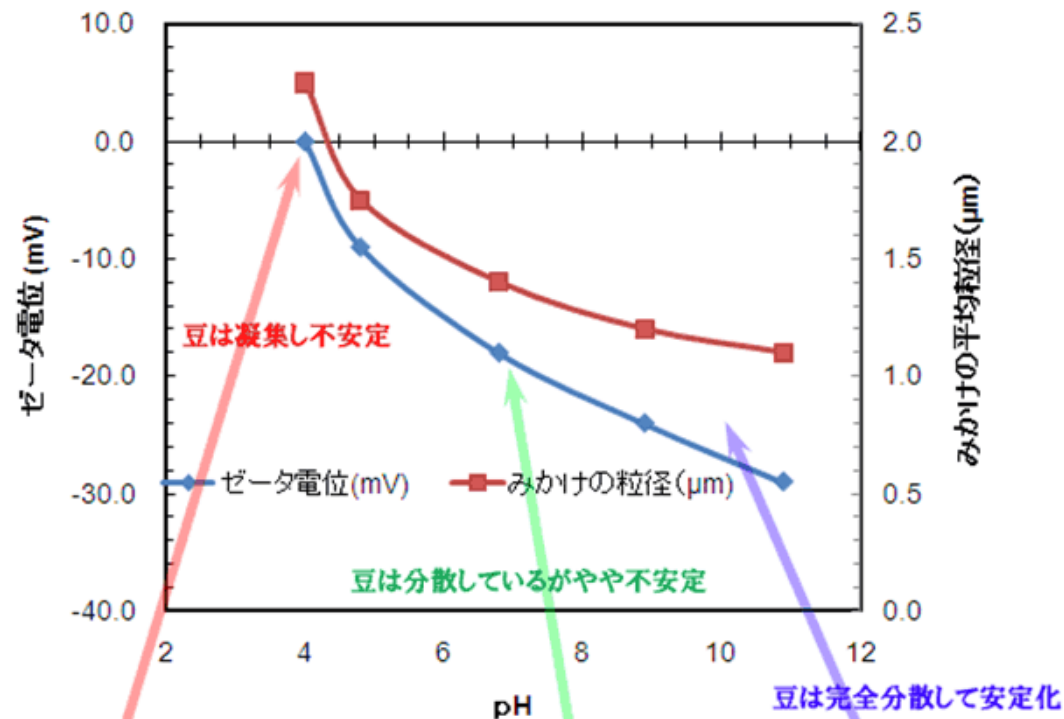
均一核生成：溶液中から泡が出てくる



不均一核生成：割り箸から泡が出てくる

お茶も、紅茶も、コーヒーもコロイド

コーヒー飲料のコーヒー豆粒子のゼータ電位の特性





湯気粒子の散乱光

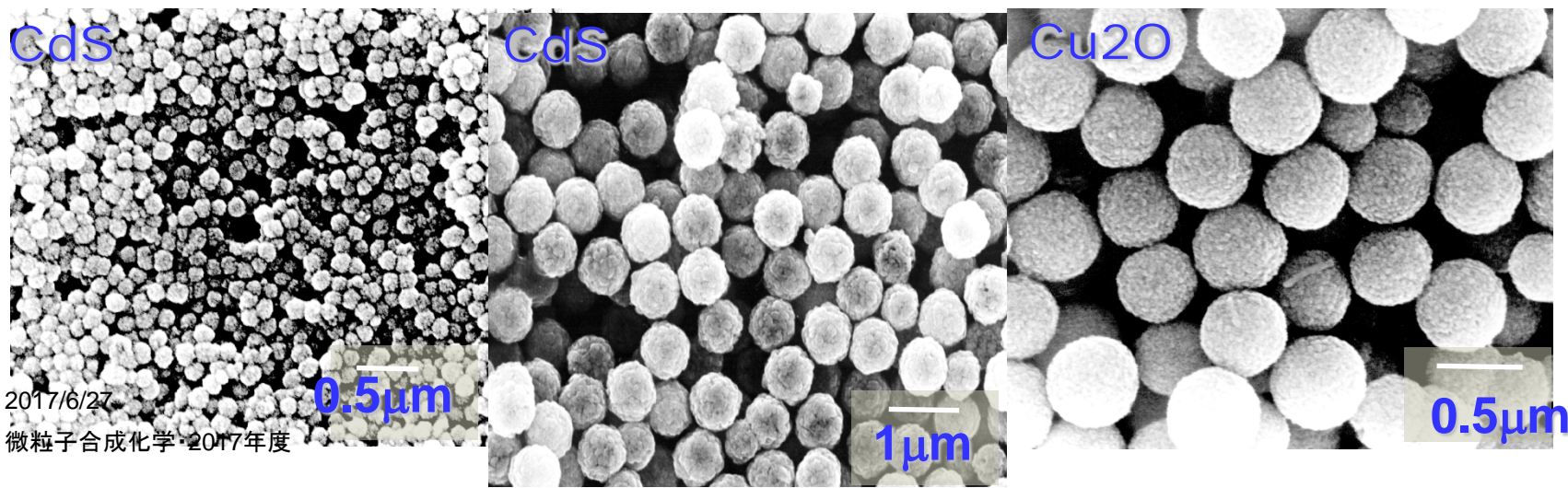
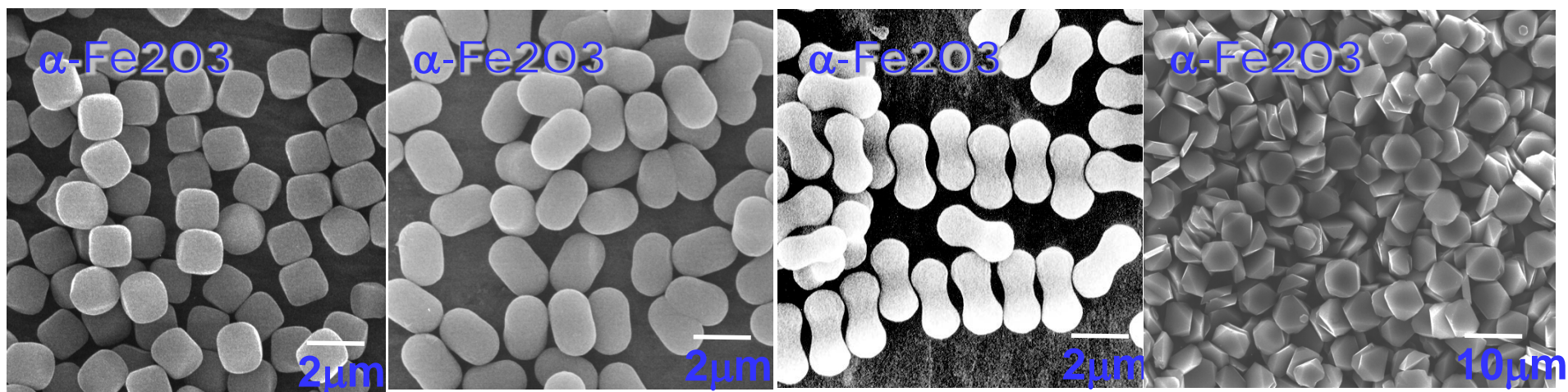
コーヒー粒子の散乱光

水表面からの反射光

微粒子合成法

2017/6/27

单分散粒子



単分散粒子とは

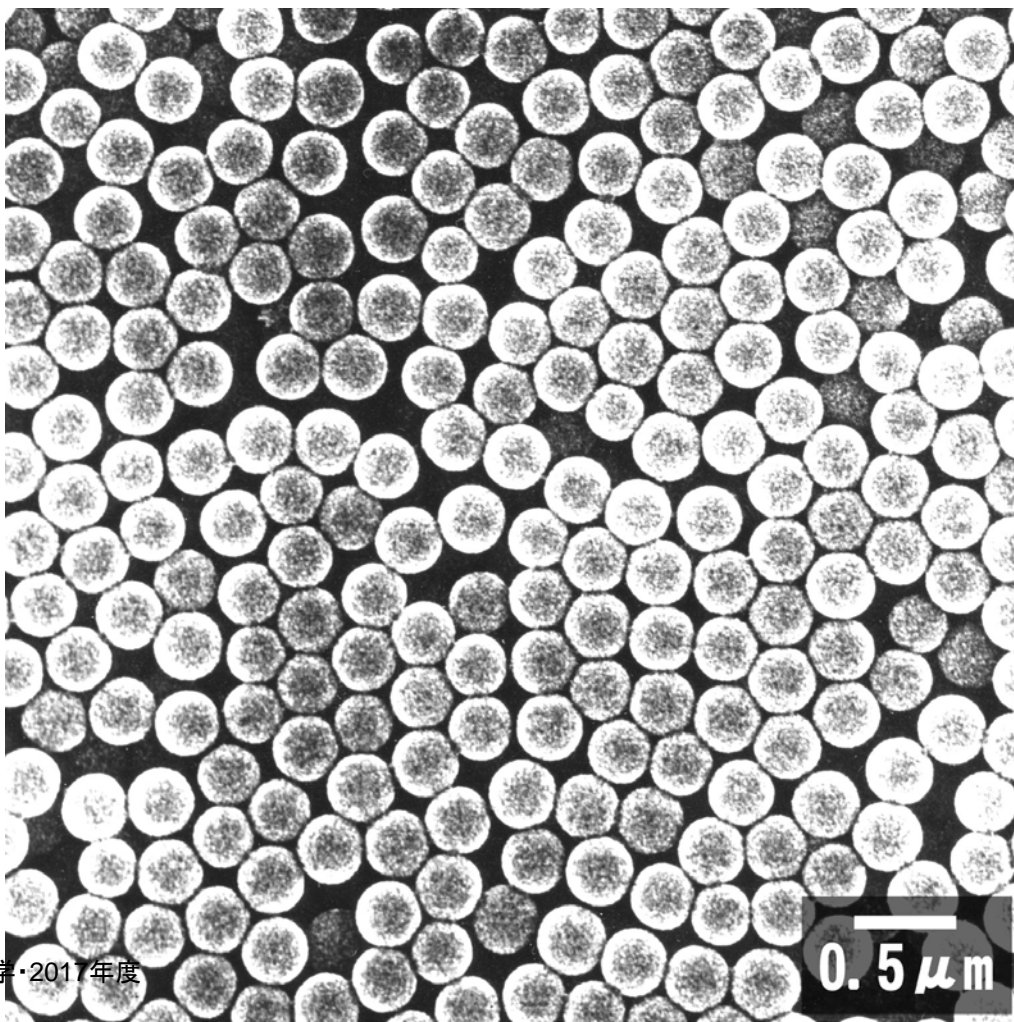
サイズ、形態、構造、組成が均一な粒子群

おおむねサイズの標準偏差が10%以内のものをさす

単分散粒子は上記の性能が均一であるために、それだけで機能性材料となる。なぜならば、全体で平均化されるのではなく、粒子1個1個がもつ特性がそのまま反映されるから。

たとえば、酸化鉄($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)だと、単分散粒子ではないと、べんがらと呼ばれる真っ赤な塗料だが、サイズが $1\mu\text{m}$ 程度で、形態が長いと黄色っぽくなり、平板だと真っ赤になる。

Stöber法シリカ粒子



きれいな単分散粒子で、工業的にも多く利用されている。

非晶質粒子

比較的低温で合成されると生成

ただし、アルミナのように、通常は結晶相を示すが、液相合成では非晶質になる場合がある

非晶質粒子は、すべて、球形となる

逆に、球形粒子が、すべて、非晶質というわけではない。多結晶粒子の場合がある。

単分散粒子合成のための一般的指針

1. 核生成と粒子成長の分離
2. 粒子間凝集の防止
3. モノマーの留保

(T. Sugimoto, Adv. Colloid Interface Sci. 28, 65 (1987).)

単分散粒子

成長は基本的に、単純な、溶質の直接析出によるもの

凝集機構による成長は極めて稀

⇒ わずかにマグネタイト Fe_3O_4 粒子生成のみ

単分散粒子以外の材料では、凝集機構による成長が一般的であり、混同してはならない

粒子生成は速度論

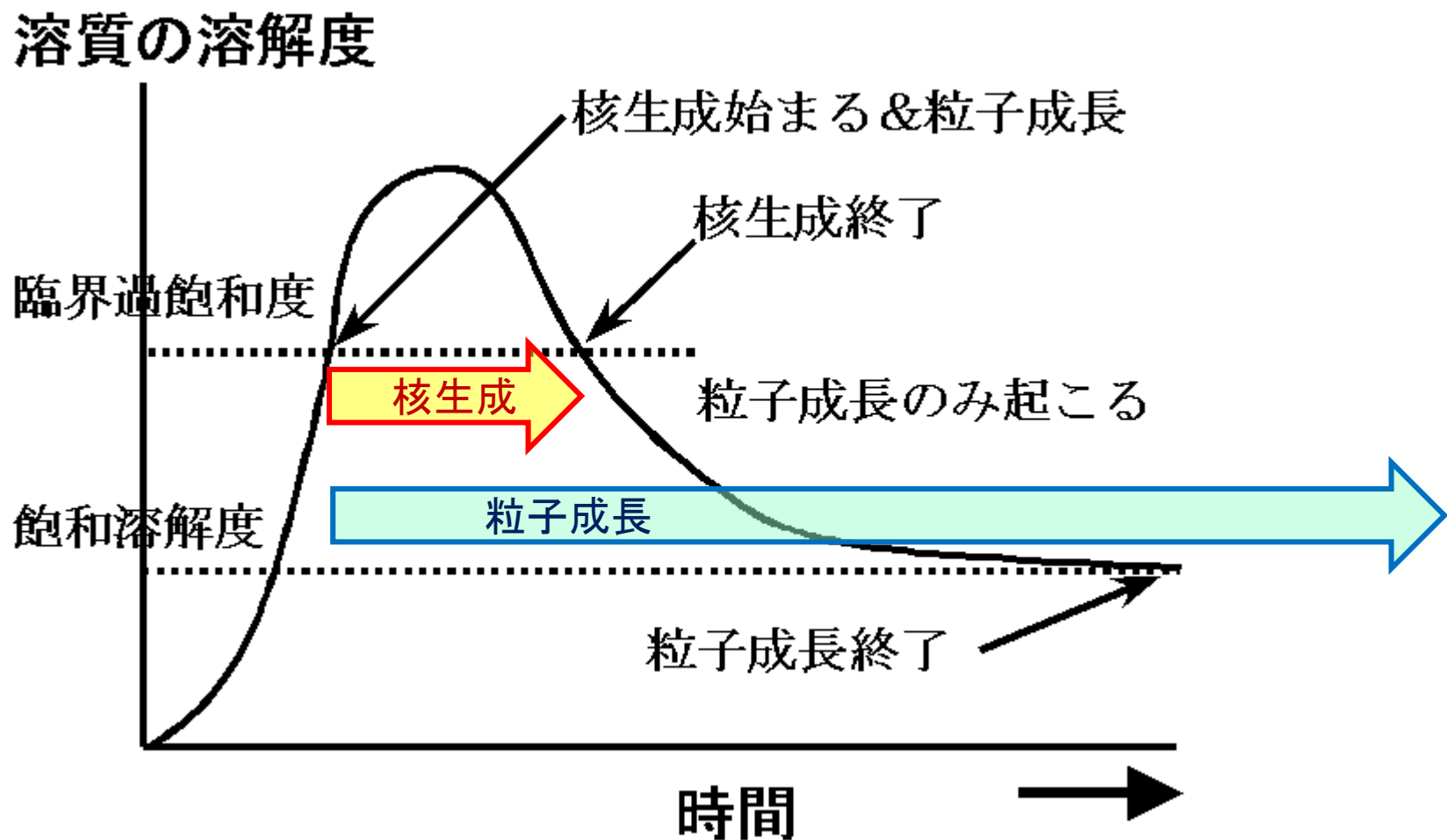
単分散粒子生成機構は、速度論をベースにする

平衡的に生成する組成、構造の材料が、速度論制御で生成する

制御されるのは固相析出の際の、核生成と成長の過程を経る

これを、LaMerモデルで描くことができる

LaMerモデル



過飽和状態

氷の過冷却現象を想像するとよい

水の温度を下げて行っても、 0°C では氷はできない

過冷却されて、はじめて、核生成が始まる

核生成が起こると、凝集的な成長が起こり、一気に氷が生成する

単分散粒子合成ではこれを避けねばならない

核生成

幼核 (embryo) \Rightarrow 不安定核 \Rightarrow 安定核

3つは、不確定性的に発生し、幼核、不安定核はすぐに再溶解する

一定の時間後、安定核が生成し、その後、粒子成長段階に入る

Gibbs-Thomson 効果

溶解度の粒径依存性に対する Gibbs-Thomson 効果は次の式で表される

$$\ln(C_r/C_\infty) = 2\gamma V_M / (rRT)$$

ここで C_r は半径 r の粒子に対する平衡溶質濃度, C_∞ は無限平面に対する平衡溶質濃度 (溶解度), γ は表面自由エネルギー (正確にはこの固体/液体界面における界面自由エネルギー), V_M はモル体積 (物質 1 mol の示す体積, すなわちモル質量/比重), r は粒子半径, R は気体定数, T は温度

大雑把には1 μ m以下程度の微粒子系に Gibbs-Thomson 効果は表れることがわかる. なお, 1 nm では極端に大きな値になるが, そもそもこの大きさでは巨視的な熱力学をそのまま適用すること自体に問題がある.

安定核の大きさ

核生成

幼核 (embryo) 生成 → 不安定核

安定核生成 【不確定性原理的】

安定核サイズは、溶解度に依存

溶解度が大きい材料の安定核サイズは大きくなる

溶解度が小さいと、サイズは小さくなる

→ この場合、成長できないことが多い

安定核の大きさ

核生成

水溶液系(加水分解)酸化物生成の場合

一般に酸化物の溶解度は大きい

⇒ 安定核は大きくなる ⇒ 1~10 nm

水溶液系の金属粒子生成の場合

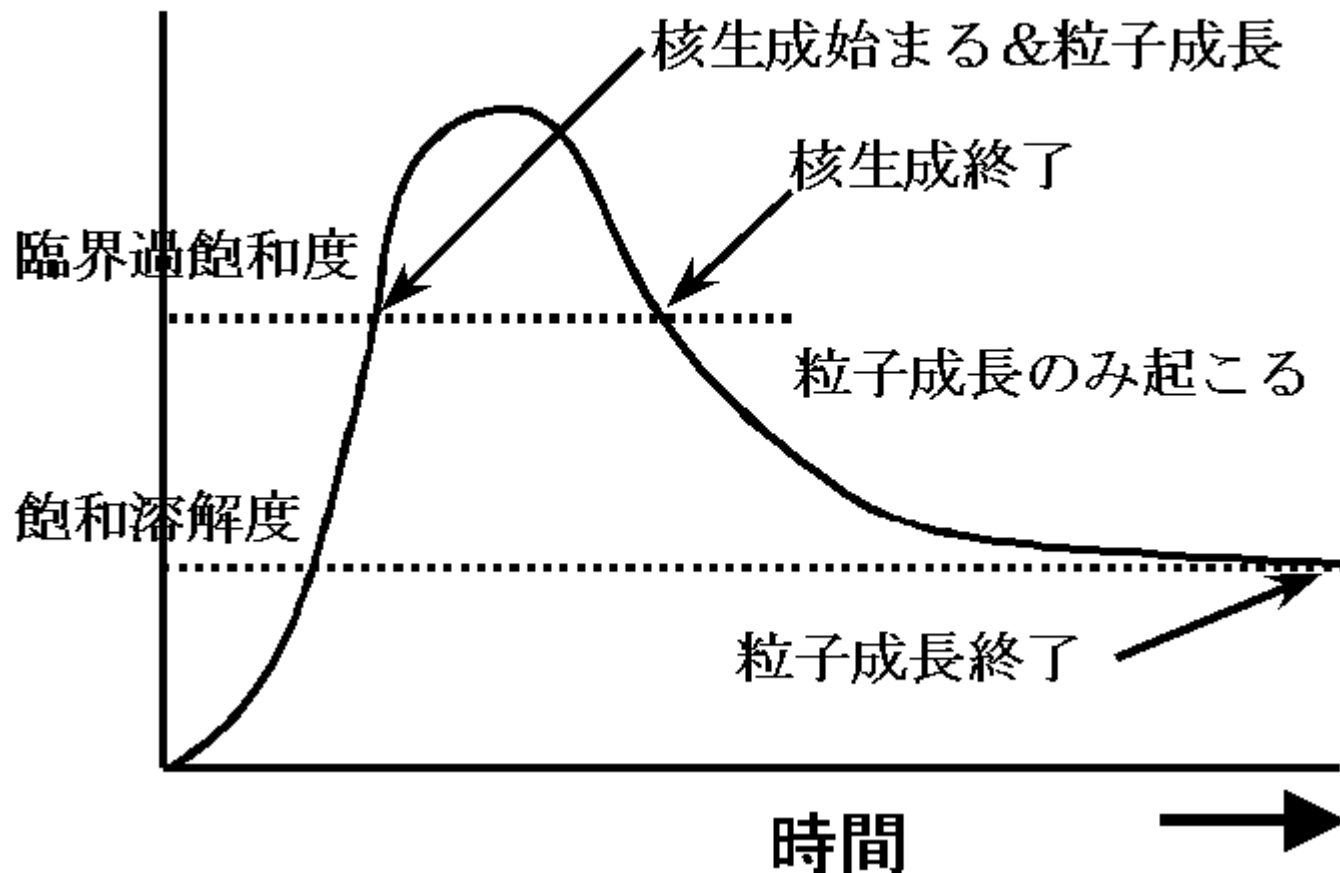
一般に金属の溶解は非常に低い

⇒ 安定核は非常に小さくなる ⇒ 0.1~1 nm

LaMerモデル

核生成期の最初に析出した核は、後半で析出した核に比較して、大きく成長する。
これが、粒子サイズの標準偏差に大きく影響する

溶質の溶解度



核生成と成長の分離

過飽和度の制御

- 希薄系あるいはリザーバーの存在
- 均一核生成に必要な過飽和度は通常不均一核生成に比べて大きい

核生成期間の制御

- 核生成期を成長期に比べて格段に短くするなど

均一核生成

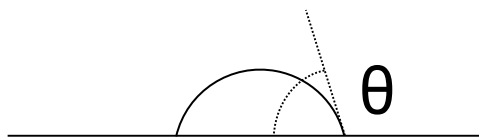
溶液中に n モルの溶質が析出し半径 r の結晶相(固相)が生成したとき(均一核生成)の自由エネルギー変化 $\Delta G(n)$ は

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - n\Delta\mu$$

γ は液固界面エネルギー、 $\Delta\mu$ は1 molあたりの自由エネルギー、 $\Delta\mu$ は過飽和度の関数であり過飽和度が大きくなると $\Delta\mu$ はも大きくなる。析出する結晶相を球形とすれば、結晶相のモル体積を v として次のように書ける。

$$\Delta G(n) = 4\pi r^2 \gamma - (4\pi r^3 \Delta\mu)/3v$$

不均一核生成



溶質と平面の濡れ角を θ 、曲率半径を r とすれば、析出に伴うエネルギー変化 $\Delta G'(r)$

$$\Delta G'(r) = \left\{ 4\pi r^2 \gamma - (4\pi r^3 \Delta\mu)/3v \right\} \times f(\theta)$$

$$f(\theta) = \left\{ (1 - \cos \theta)(2 - \cos \theta - \cos^2 \theta) \right\} / 4$$

$$\therefore 0 \leq f(\theta) \leq 1$$

r で微分して0に等しいとし、 $\Delta G(r)$ が極大をとる r の値を臨界半径(臨界曲率半径)といい r^* で表す。

$$r^* = 2\gamma\nu / \Delta\mu$$

別の言い方では、安定核のサイズ。

臨界曲率半径が r^* であるならば、その時の析出核の体積は、それぞれ

均一核生成 $(4\pi/3) \times (r^*)^3$

不均一核生成 $(4\pi/3) \times (r^*)^3 \times f(\theta)$

となり、常に不均一核の方が体積は小さい

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度 J は

$$J_{\text{homo}} = N_A \exp(-\Delta G(r^*)/RT)$$

$$J_{\text{hetero}} = N_C \exp(-\Delta G'(r^*)/RT)$$

均一核生成と不均一核生成のそれぞれの生成速度の比は

$$N_A \cong N_C$$

$$\therefore J_{\text{homo}} / J_{\text{hetero}} = \exp[-\Delta G(r^*)\{1 - f(\theta)\}]/RT$$

となり、常に1より小さい。すなわち、不均一核生成の方が速度論的にも有利なのである。

三次元核と二次元核

- 均一核生成と不均一核生成を接触角で整理する方法と、もう一つ、前者を三次元核、後者を二次元核で整理する方法がある
- 定性的には、二次元核の方がコンデンセーションによるエネルギー変化が小さい(三次元でないだけ)ので、安定核のサイズが小さくなり、エネルギー的に有利とされる

凝集防止

溶液条件制御

- pHや溶媒の選択など
 - 豆腐、温泉 など

希薄系

- 塩濃度を低くして電気二重層による静電的反発力で凝集防止
 - 海地獄やビール、日本酒など

保護コロイド

- 粒子表面に吸着させて凝集を防止
 - 牛乳、墨、豆腐 など、たくさんの例あり

粒子固定

- ゲル網などに固定化してブラウン運動を抑制
 - 豆腐、バター など

モノマーの留保

リザーバーの存在

- 酸化物粒子：酸化物のOは水がリザーバー。故に金属イオンの方を制御する
- 金属：金属状態は溶解度が非常に低いので成長させるための工夫が必要

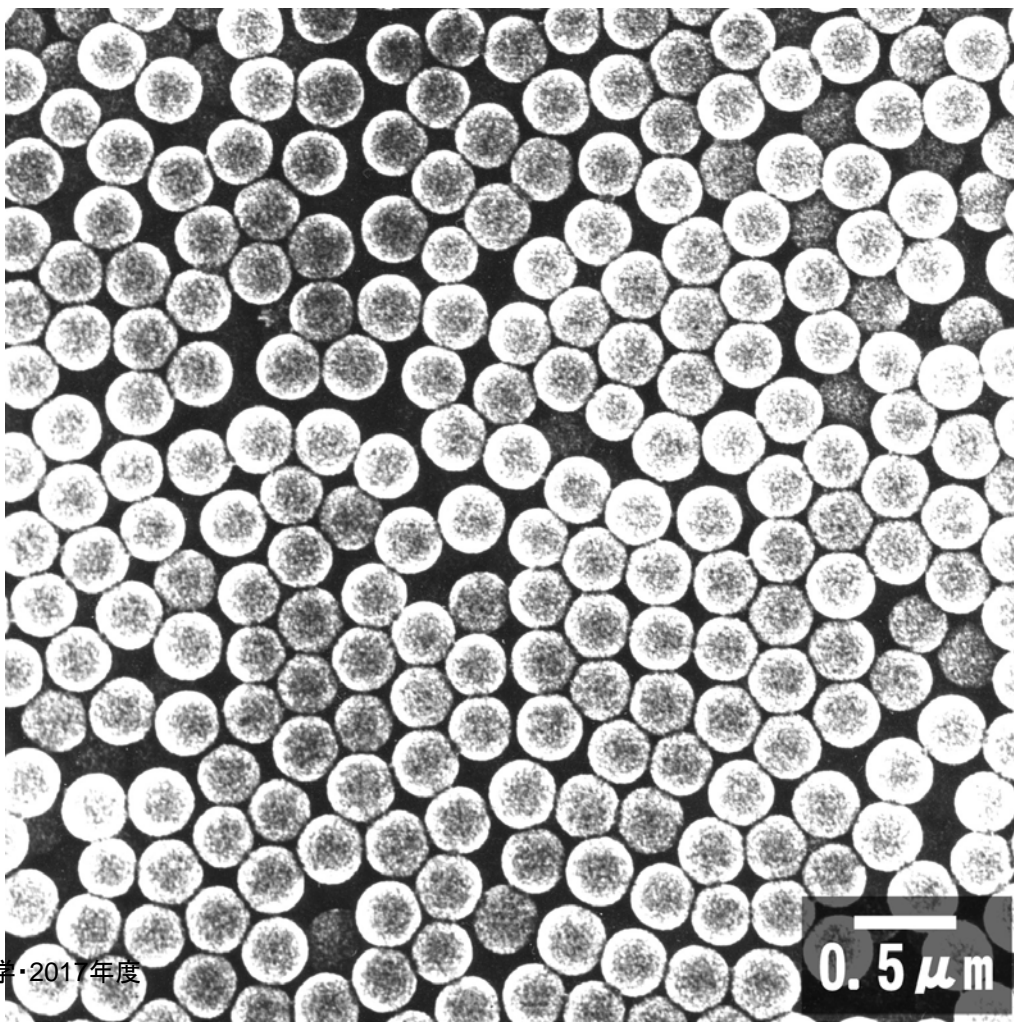
外部からの添加

- ハロゲン化銀のようにダブルジェット法などを利用する

単分散粒子合成法

ゾルーゲル法、希薄系など

Stöber法シリカ粒子



主要な合成条件:

TEOS=Tetraethylorthosilicate, $\text{Si}(-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 0.1 ~ 0.5 mol/L

溶媒=エタノール

NH_3 (触媒)=1 ~ 10 mol/L

H_2O = 0.5 ~ 2.0 mol/L

温度= 0 ~ 30 °C

ゾルーゲル法粒子

TiO₂, ZrO₂など

温度が低いいため、調製直後は非晶質のものが多い。
そのため、高温処理する場合がある

非晶質の場合は球形となる

SiO₂: W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn: J. Colloid Interface Sci. 26, (1968) 62.

TiO₂: E.A. Barringer and H.K. Bowen: J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C-113.

E. A. Barringer, N. Jubb, B. Fegley, Jr., R. L. Pober, and H. K. Bowen: in "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites," (L. L. Hench and D. R. Ulrich, Eds.), pp. 315-333. Wiley, New York, 1984.

B. Fegley, Jr., E. A. Barringer, and H. K. Bowen: J. Am. Ceram. Soc. 67, (1984) C-113.

ZrO₂: K. Uchiyama, T. Ogihara, T. Ikemoto, N. Mizutani, and M. Kato: J. Mater. Sci. 22, (1987) 4343.

T. Ogihara, N. Mizutani, and M. Kato: Ceram. Intern. 13, (1987) 35.

PZT: T. Ogihara, H. Kaneko, N. Mizutani, and M. Kato: J. Mater. Sci. Lett. 7, (1988) 867.

H. Hirashima, E. Onishi, and M. Nakagawa: J. Non-Cryst. Solids 121, (1990) 404.

その他の単分散粒子合成

希薄系

- Matijevicコロイドなどが有名

ポリスチレンラテックス

- 重合反応
- エマルジョン
- 界面活性剤を使う使わないで違いがある

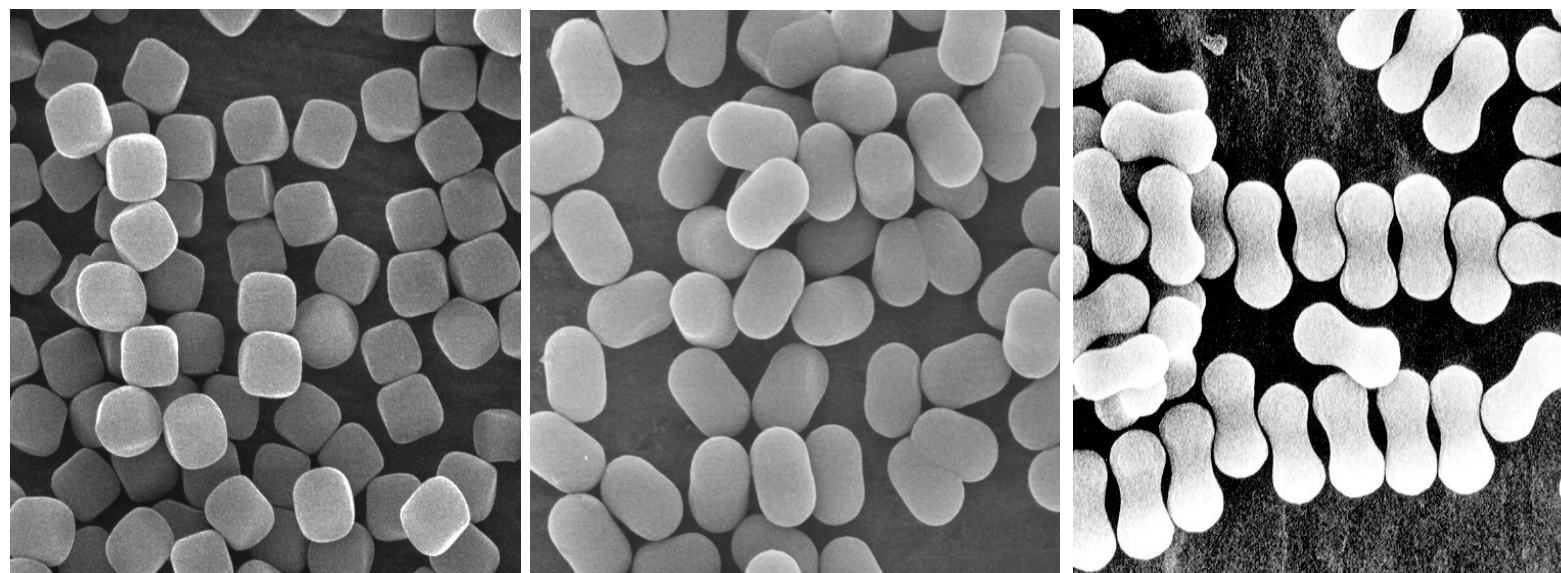
その他

ゲルゾル法

東北大学多元研における研究

ゲルゾル法による

単分散ヘマタイト粒子の合成

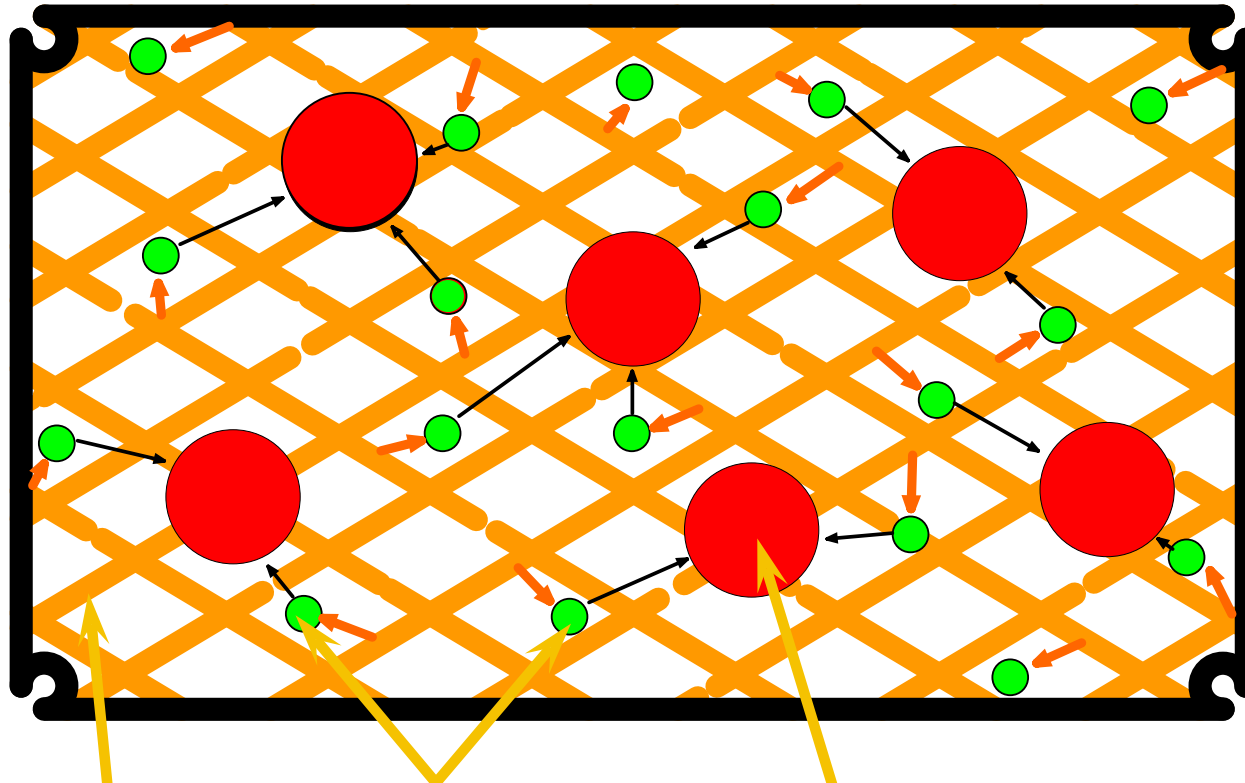


—
2μm

凝集防止機構

ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子がゲル網に固定化される

$\beta\text{-FeOOH}$ (中間生成物)のゲル網



ゲル網

モノマー

成長する粒子

例えば、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子合成では前駆固体として濃厚な非晶質水酸化鉄ゲルを用い、非晶質水酸化鉄→含水酸化鉄(アカガナイト)→ヘマタイトの2ステップの相転移を経て生成する。この場合、中間生成物である含水酸化鉄がヘマタイト前駆体のリザーバーとなり、かつ凝集抑制効果を担っている。

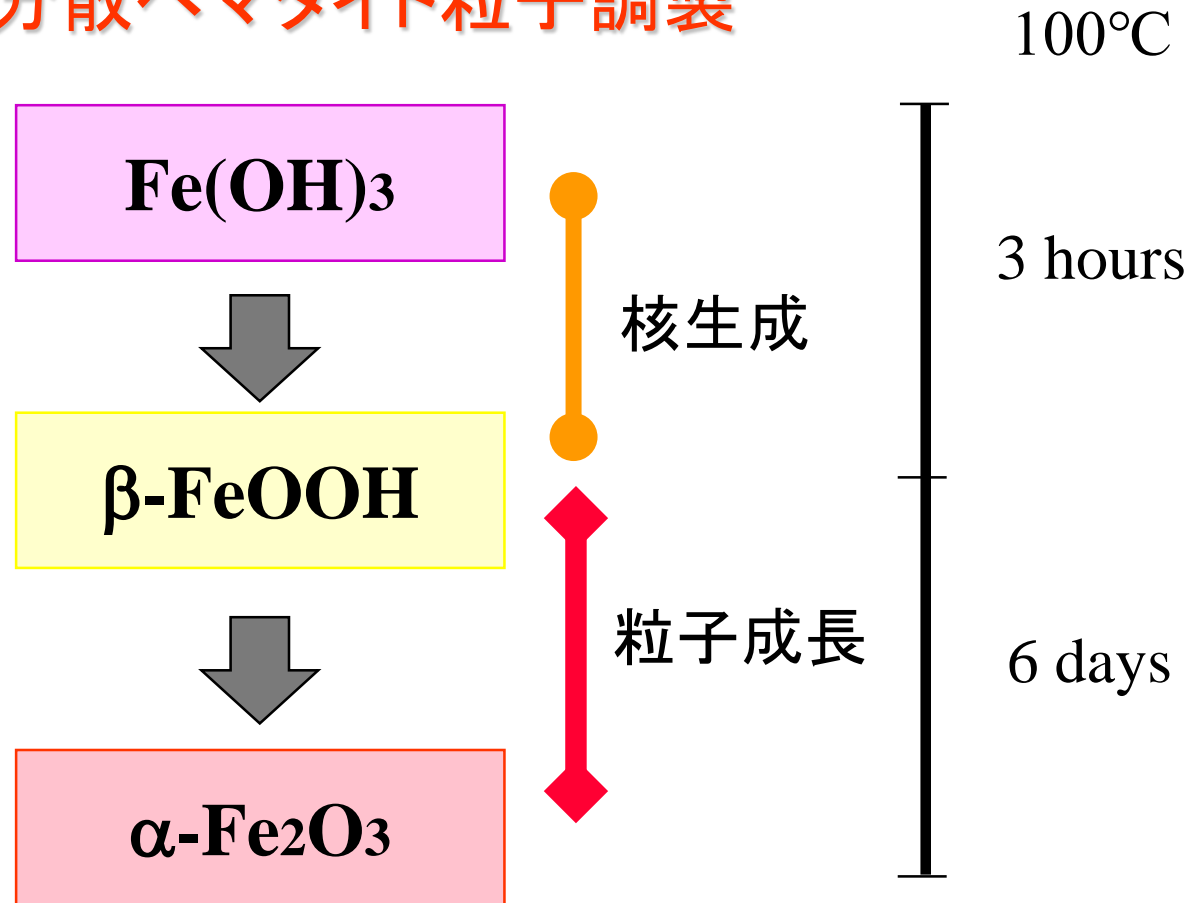
また、ヘマタイトの形の制御は硫酸根、リン酸根などの吸着性イオンを共存させることにより達成される。

2017/6/27

その1つの解決策:

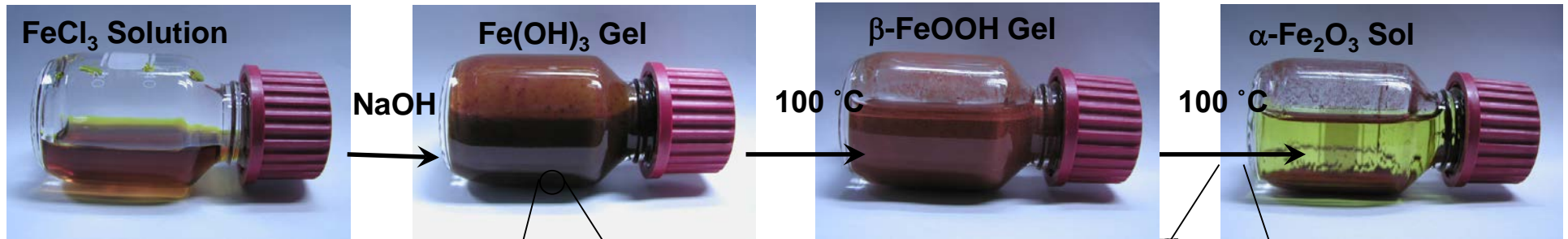
ゲルゾル法

単分散ヘマタイト粒子調製

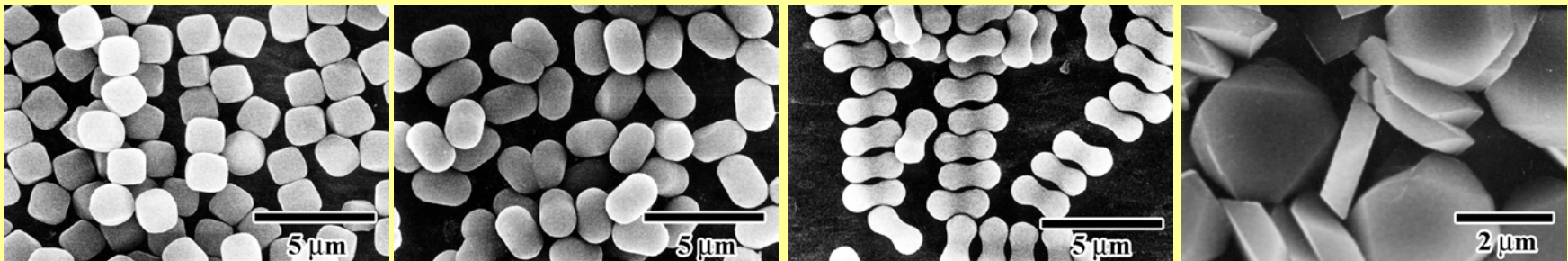
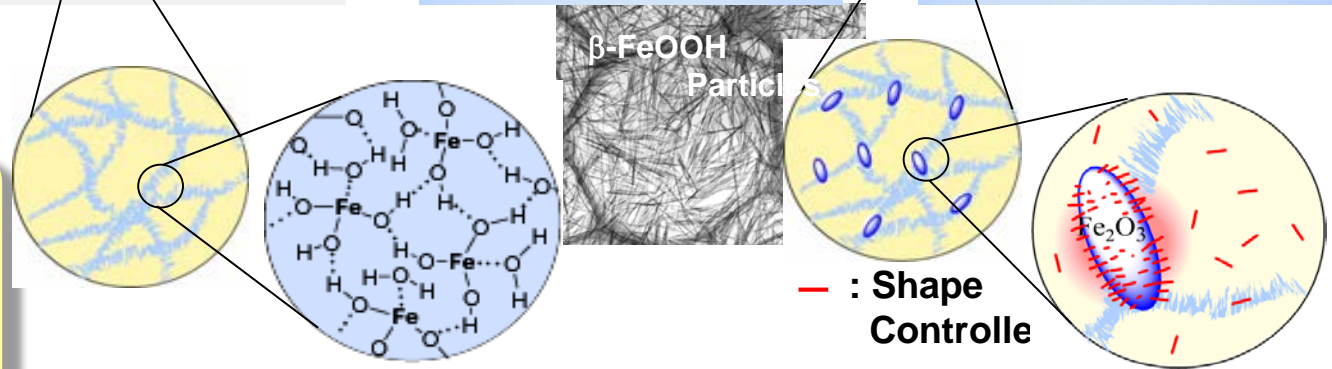


“Gel-Sol Method”: Synthesis of Monodispersed Particles

Synthesis of Monodispersed α - Fe_2O_3 Particle with Different Size and Shape



SEM Images of α -Fe₂O₃ Particle Obtained by the “Gel-Sol Method”



T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu, H. Itoh, *J. Colloids Surf. A*, **79**, 233 (1993).

T. Sugimoto, *Chem. Eng. Technol.*, **26**, 313 (2003).

2017/6/27

微粒子合成化学・2017年度

Gel-Sol Process

Titanium(IV) isopropoxide (TIPO)

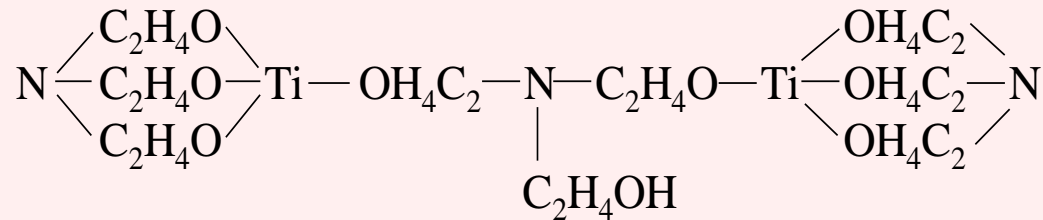


Triethanolamine (TEOA) $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3]$

TIPO:TEOA = 1:2

$([\text{TIPO}]_0 = 0.25 \text{ mol dm}^{-3})$

Stable complex



H_2O (+HClO₄ or + NaOH)

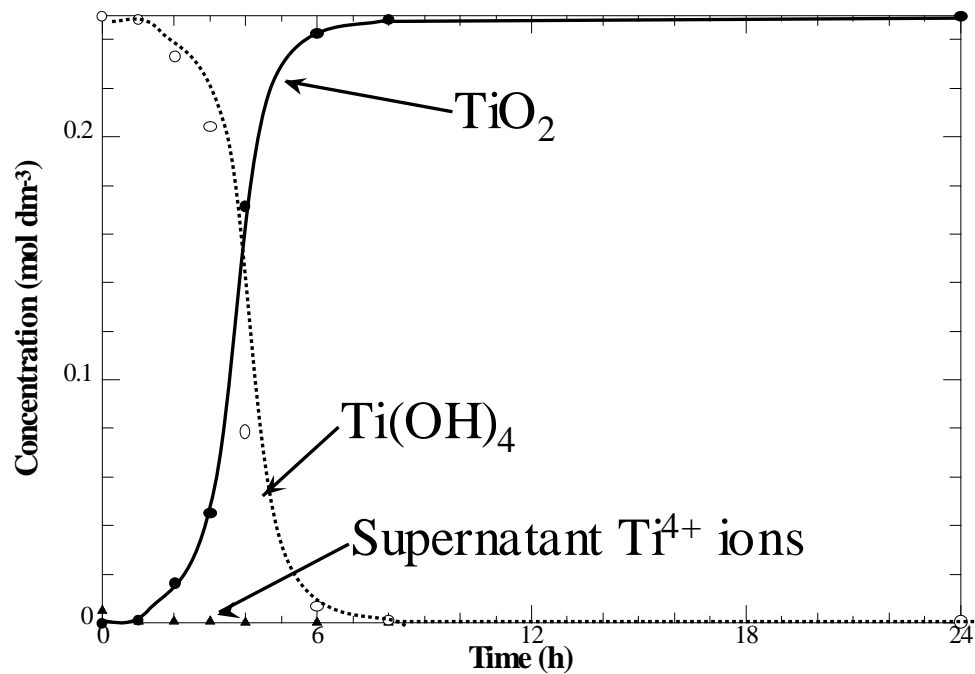
Shape controller

1st aging (100°C, 1 day)

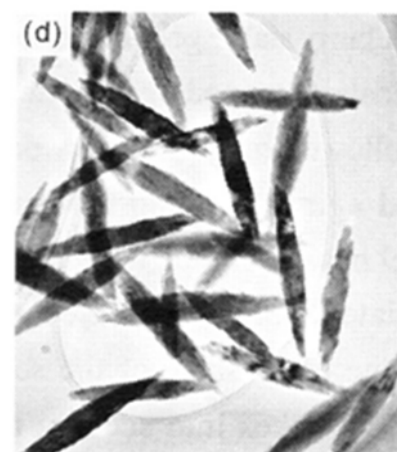
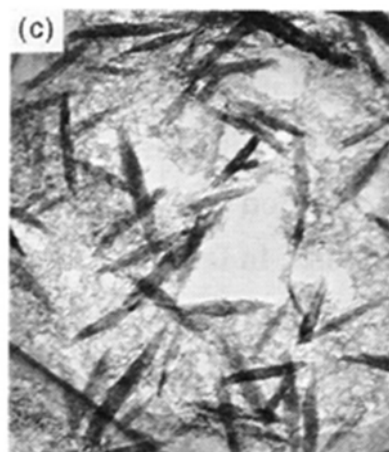
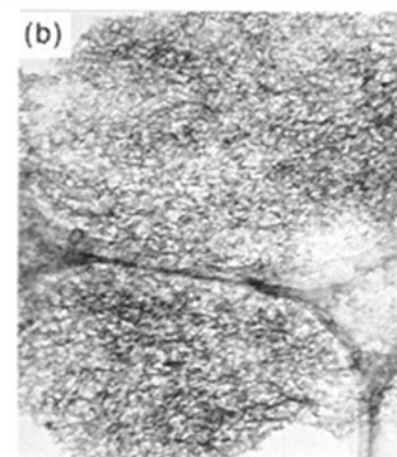
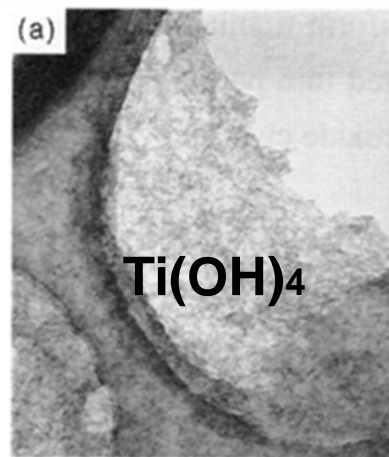
Ti(OH)₄ gel

2nd aging (140°C, 3 days)

TiO₂ (anatase)



Phase transformation: $\text{Ti(OH)}_4 \longrightarrow \text{TiO}_2$



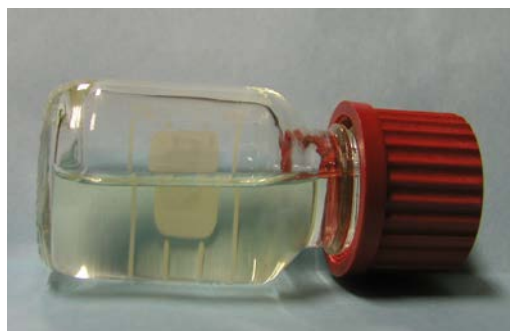
TiO₂

0.2 μm

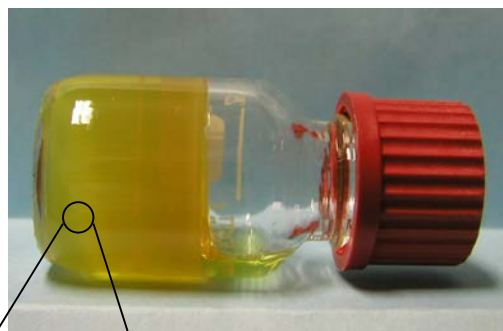
Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO₂ Particles

Gel-Sol Method: Particle Preparation Technique by using **Metal Hydroxide Gels**

Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO₂ Particles



100 °C
→
24 h



140 °C
→

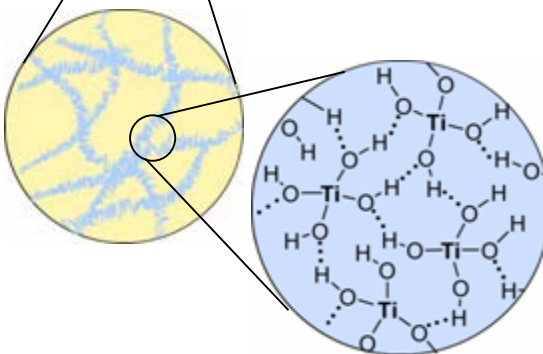


• Ti(OPr)₄

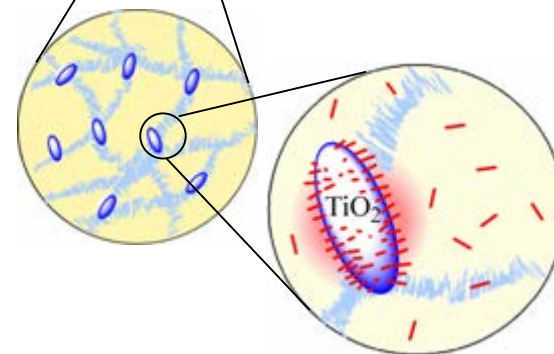
• Stabilizer (N(CH₂CH₂OH)₃)

• **Shape Controller**
(Amine, Amino Acid)

• pH Controller



Gel Formation by H-Bonding Network of Ti(OH)₄



Sol Formation by Crystal Growth

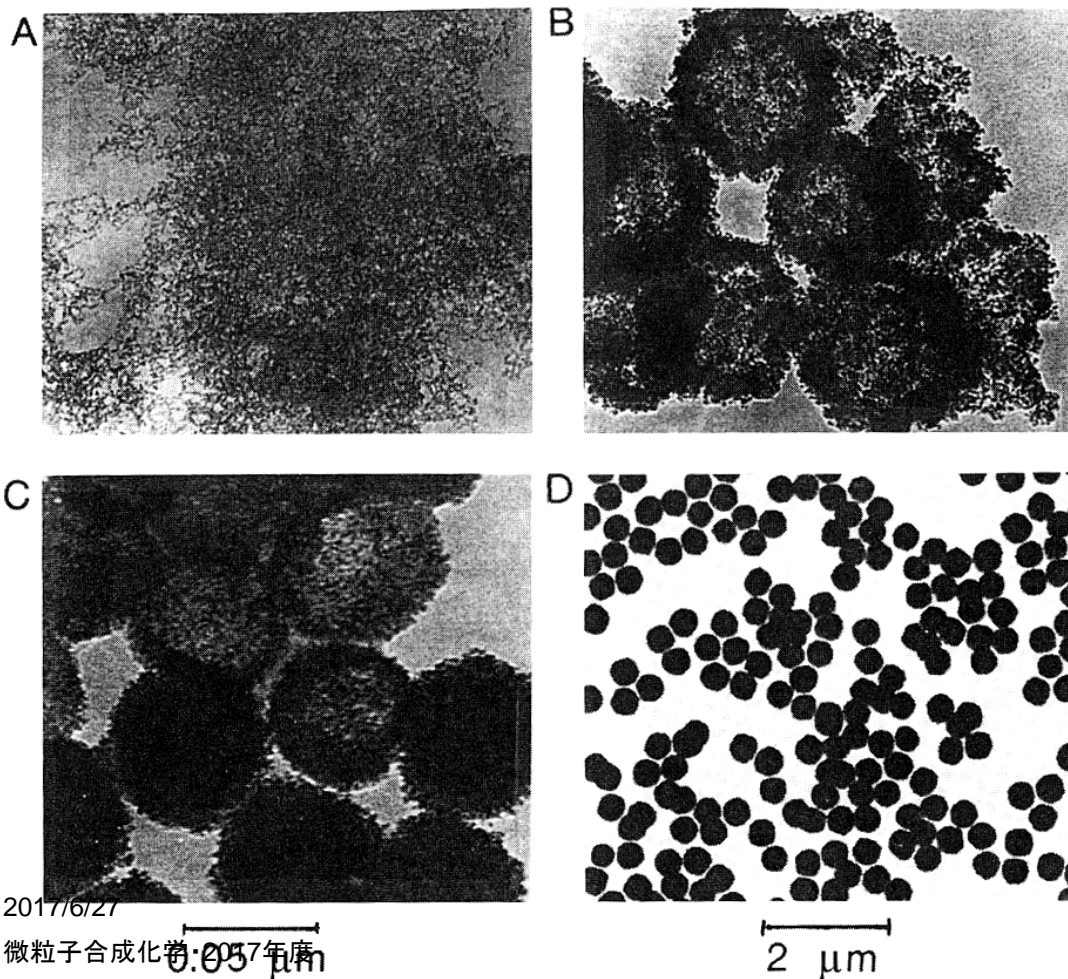
単分散粒子成長機構

単分散粒子はごく一部の例外(磁性粒子)をのぞけば、すべての粒子は、凝集機構ではなく、単純な溶質の析出機構で成長している。

一次粒子の凝集では説明できない物理化学的現象が多い。

ただし、単分散粒子以外の物質の多くは凝集機構である。

CeO₂粒子生成が発端



1.0×10^{-3} mol/l Ce(SO₄)₂
 4.0×10^{-2} mol/l H₂SO₄
90 °C

Aは数時間後、B,Cと経過している。
Bでは一次粒子が集まって凝集体を形成しているように見える。

TEM(透過型電子顕微鏡)

黒こげの魚を見て、生きて泳いでいる姿を想像する

これがTEMの限界

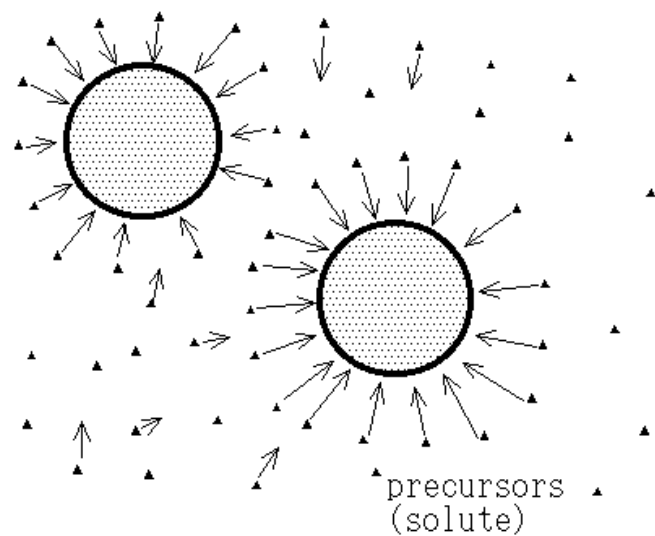
含水酸化物等変化しやすい材料は、TEM中に置くだけで変化する

さらに、強い電子線を浴びて、組成も大きく変化する

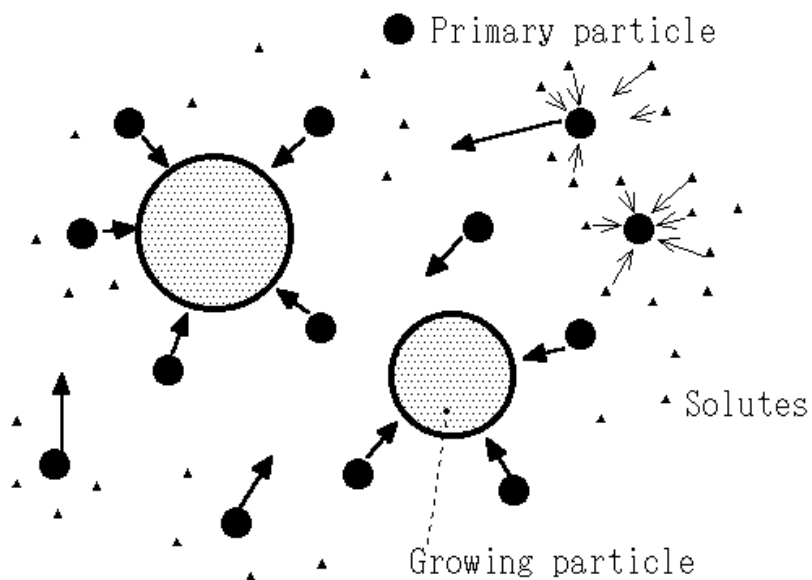
電子顕微鏡を生成機構に使用する場合には厳に気を付けたい

凝集機構との比較

溶質析出によるLaMer機構



凝集機構

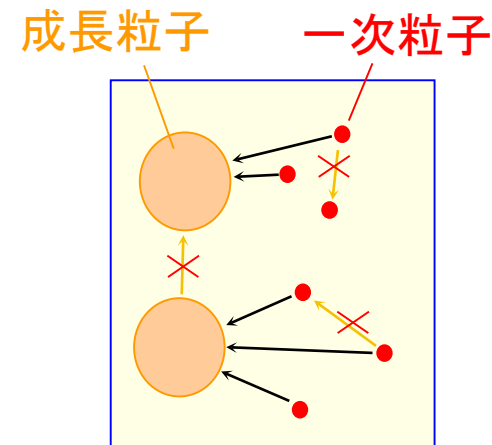


凝集機構の問題点

1. 成長する粒子に選択的に凝集？

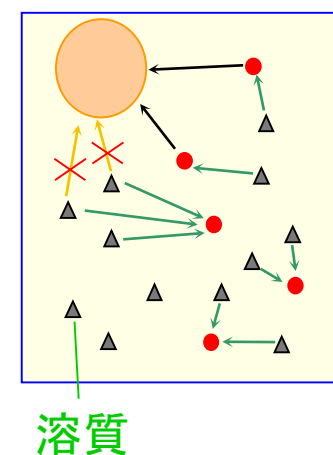
一次粒子同士、成長する粒子同士の凝集はなぜないのか？

(これらの凝集が起こると、単分散粒子は得られない)



2. 一次粒子の生成は溶質の析出では？

一次粒子や核が生成する機構は、溶質の析出であり、成長中一次粒子も生成しているとする、その間は、一次粒子の生成が溶質の析出、粒子成長は凝集で、と機構が分かれて併発しているということになる。



希薄系へマタイト生成

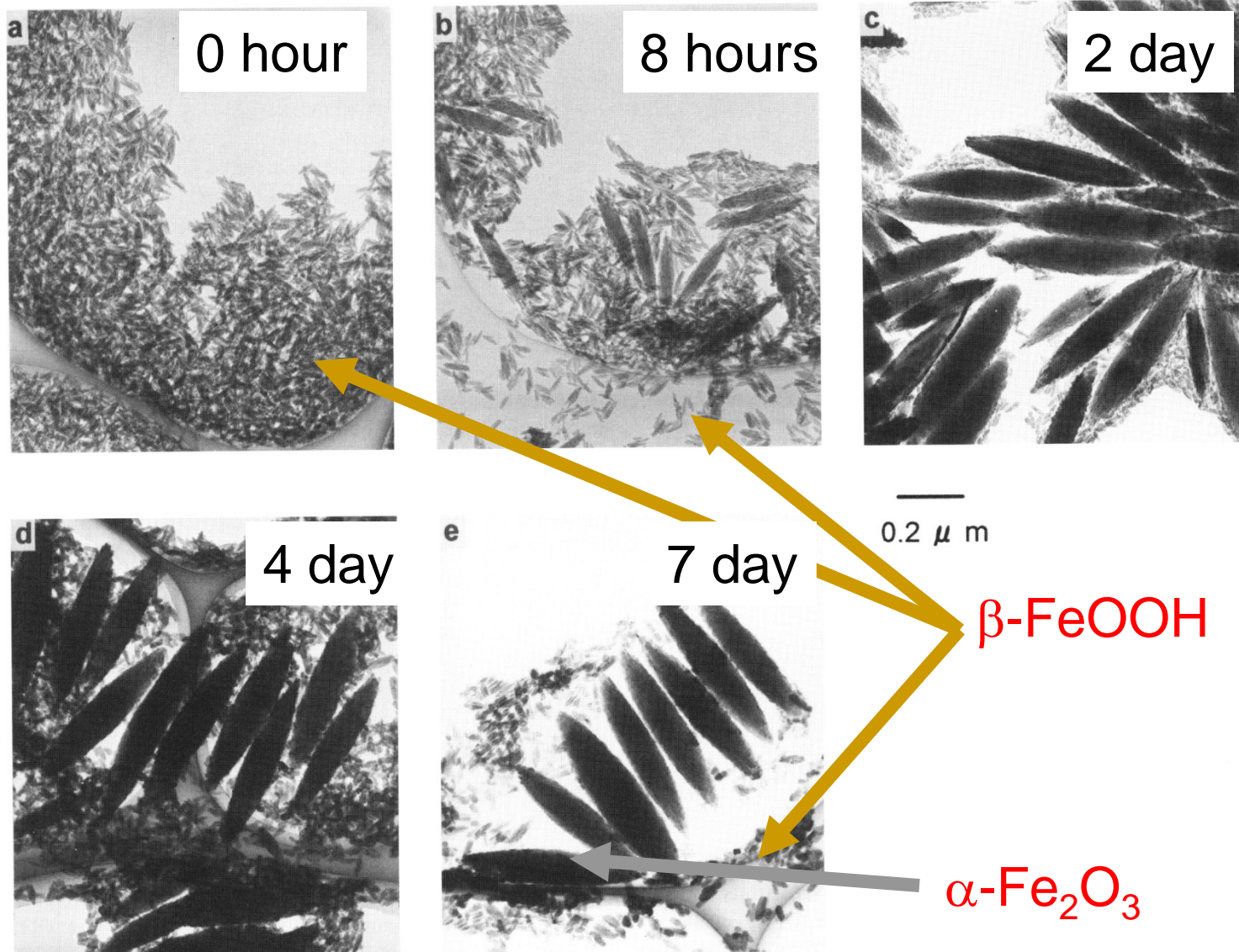
合成条件

$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$ and $4.5 \times 10^{-4} \text{ KH}_2\text{PO}_4$ at $100 \text{ }^\circ\text{C}$

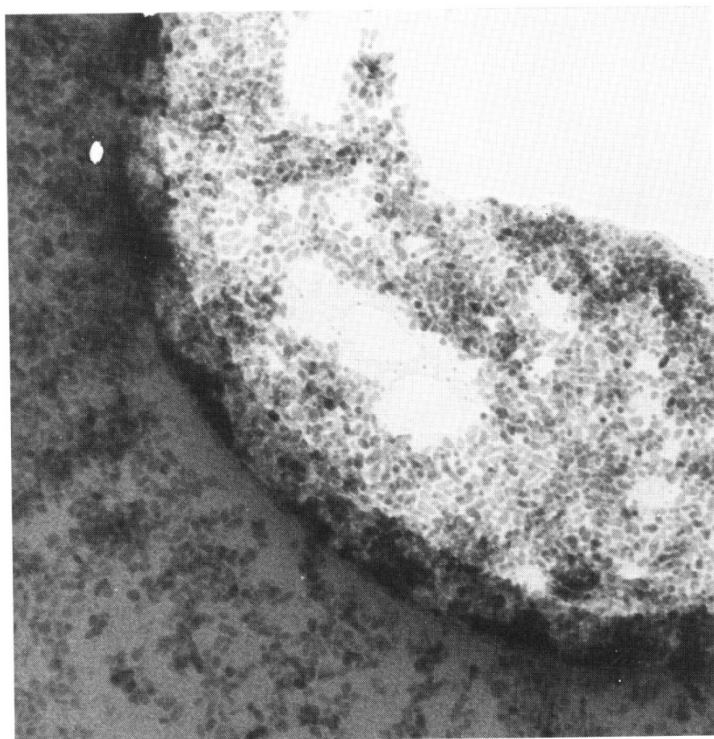
凝集機構の成長モデルを支持する論文多い

M. Ocana, M. Morales, and C.J. Serna: J. Colloid Interface Sci. 171 (1995) 85.
M. Ocana, R. Rodriguez-Clemente, C.J. Serna: Adv. Mater. 7 (1995) 212.

生成プロセス



種添加による成長機構の解明



0.1 μm

種添加

- ・凝集機構なら全体の反応速度は変化しない。
- ・なぜなら凝集機構では平衡関係にある一次粒子が粒子成長速度を担っている。
- ・溶質の直接析出なら、種添加で全体の表面積が大きくなるので速度は速くなる。
- ・添加する種の数に粒子数は依存する。

種添加結果

Run 1 種なし



Run2 種量・少



Run3 種量・多



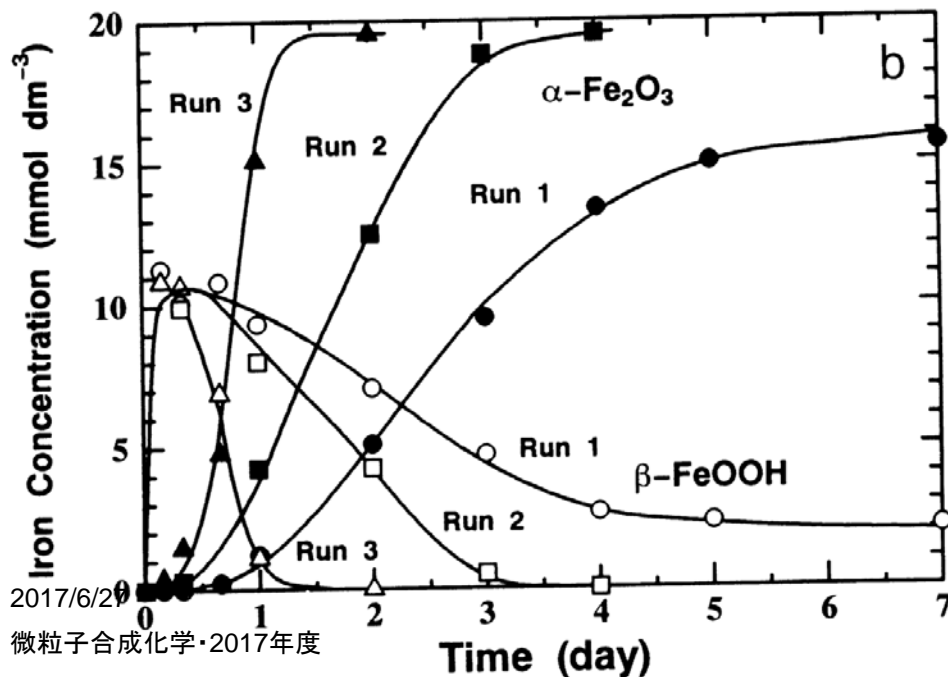
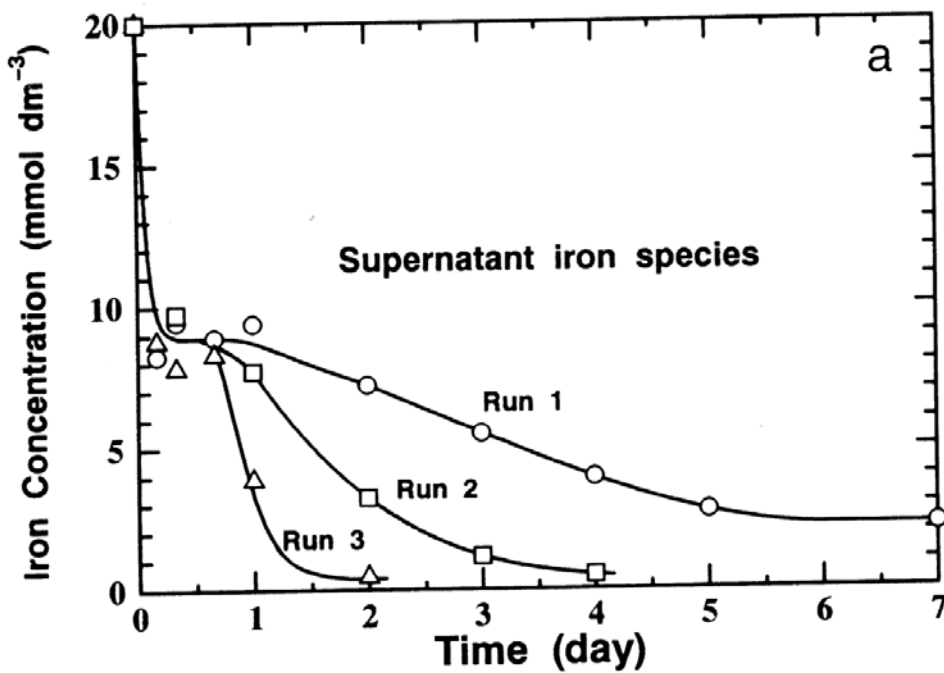
生成速度への効果

種添加量が増すに従い、見かけの生成速度は増大

↓
従って、凝集機構の可能性はない。

加えて、生成物が単結晶であること、生成経路で一次粒子が観察されないこと、などが決めてとなった。

粒子成長 = 溶質の直接析出
≠ 凝集機構



従来、凝集機構といわれた 粒子生成系

CuO粒子合成系は、電子顕微鏡観察の結果から、凝集機構といわれたが、それは違うことが証明されている。

では、Stober法シリカ粒子はどうか。

現在、学会では熱い議論が進んでいる。

粒子の形態

平衡形と成長形

- 平衡論的制御と、速度論的制御

ほとんどの場合は成長形

一部、鉱物などで平衡形が見られる

成長形は各面の法線方向への成長速度の差によって生まれる

したがって、成長速度に差をつければ粒子の形態を制御できる。

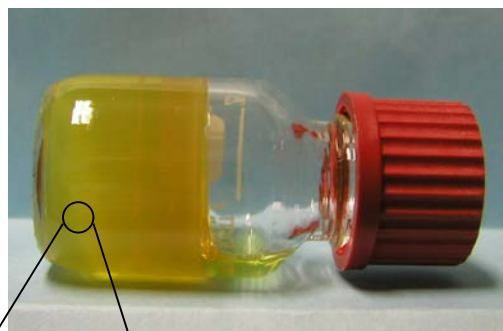
Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO_2 Particles

Gel-Sol Method: Particle Preparation Technique by using **Metal Hydroxide Gels**

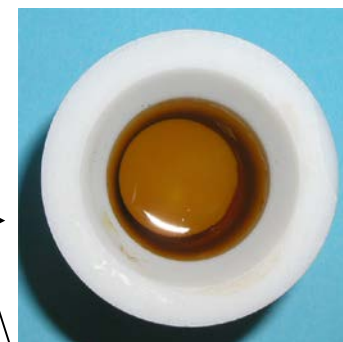
Synthesis of Monodispersed Anisotropic TiO_2 Particles



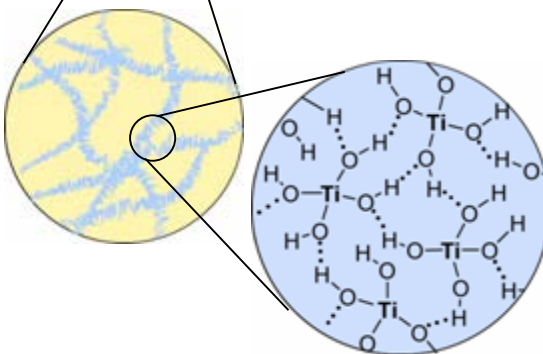
100
C
24 h



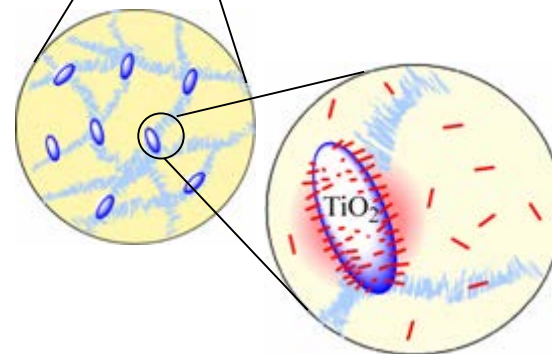
140 °C



- $\text{Ti}(\text{OPr})_4$
- Stabilizer $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)$
- **Shape Controller**
(Amine, Amino Acid)
- pH Controller

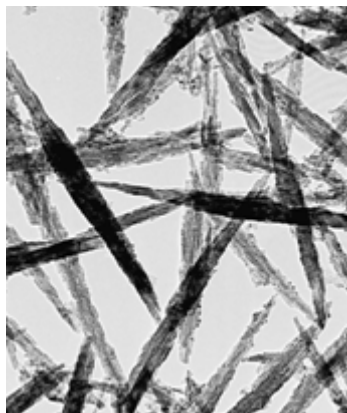


Gel Formation by H-Bonding Network of $\text{Ti}(\text{OH})_4$

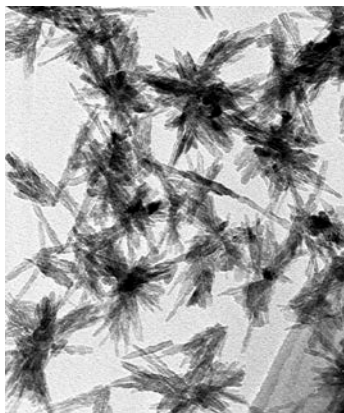


Sol Formation by Crystal Growth

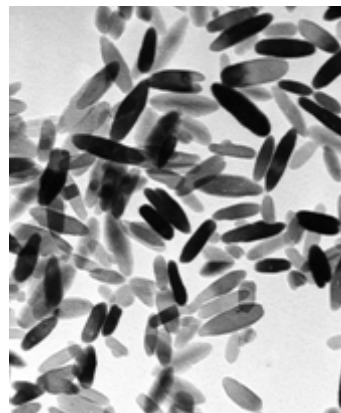
Anisotropic TiO₂ Particles Obtained by the “Gel-Sol” Method



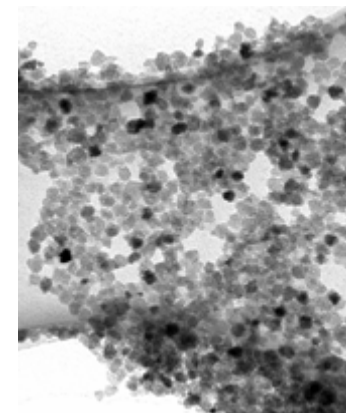
Ethylenediamine
Init pH: 10.5



Ethylenediamine
Init pH: 10.5, Seeds



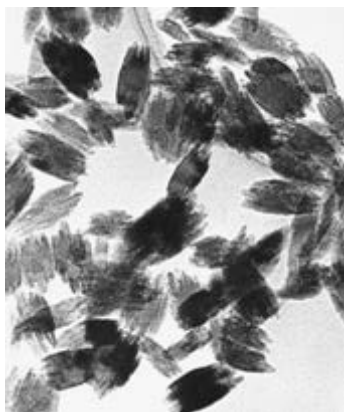
Succinic Acid
Init pH: 10.5



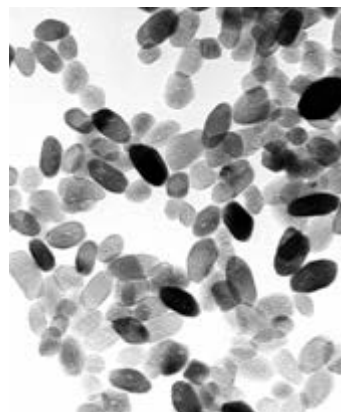
Gluconic Acid
Init pH: 9.5



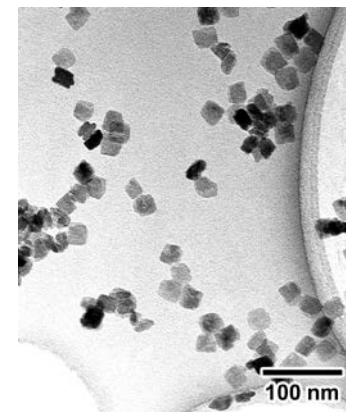
Glutamic Acid
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 11.5

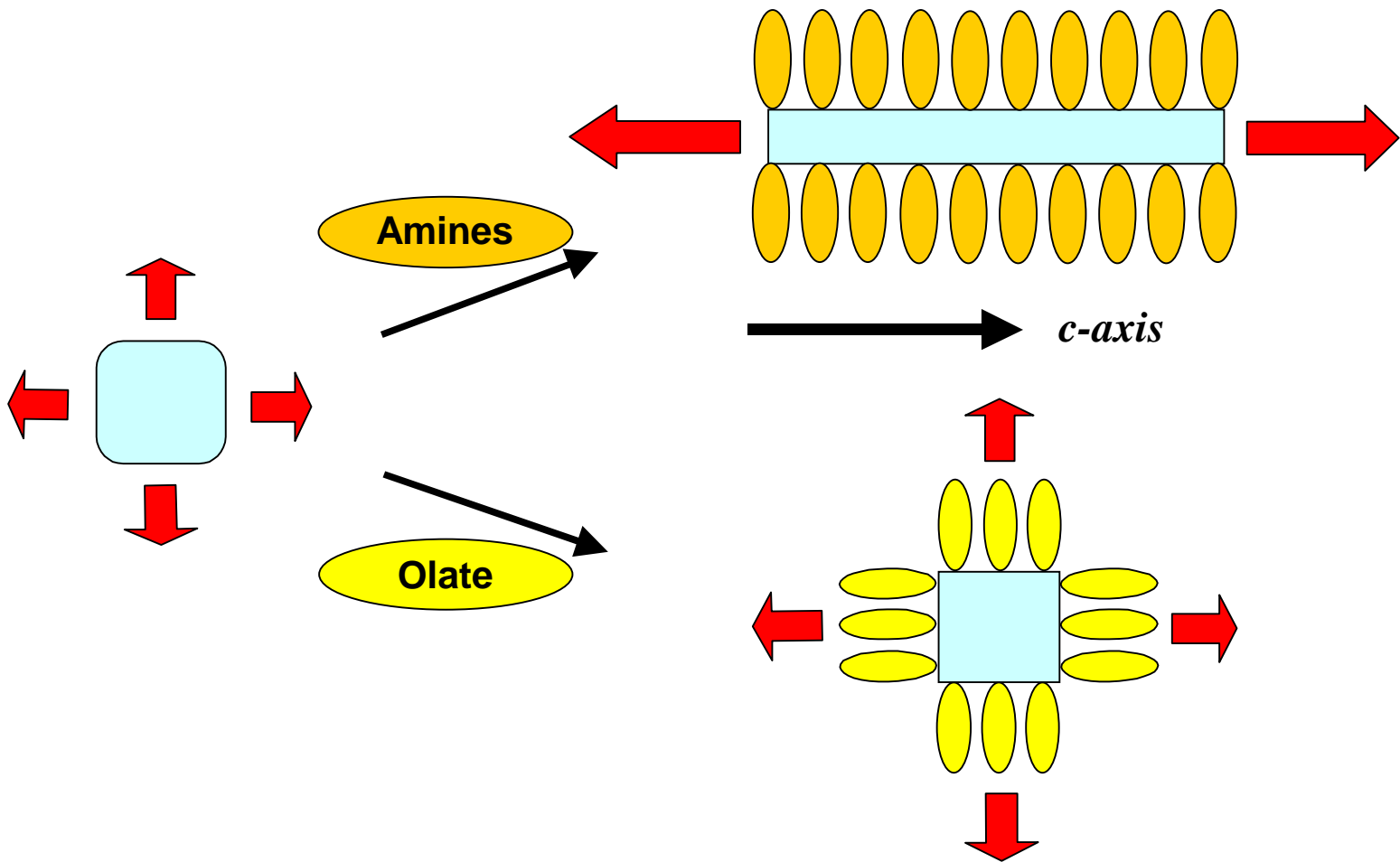


none
Init pH: 10.5



Oleic Acid
Init pH: 9.9

Shape Control by Amines and Oleate

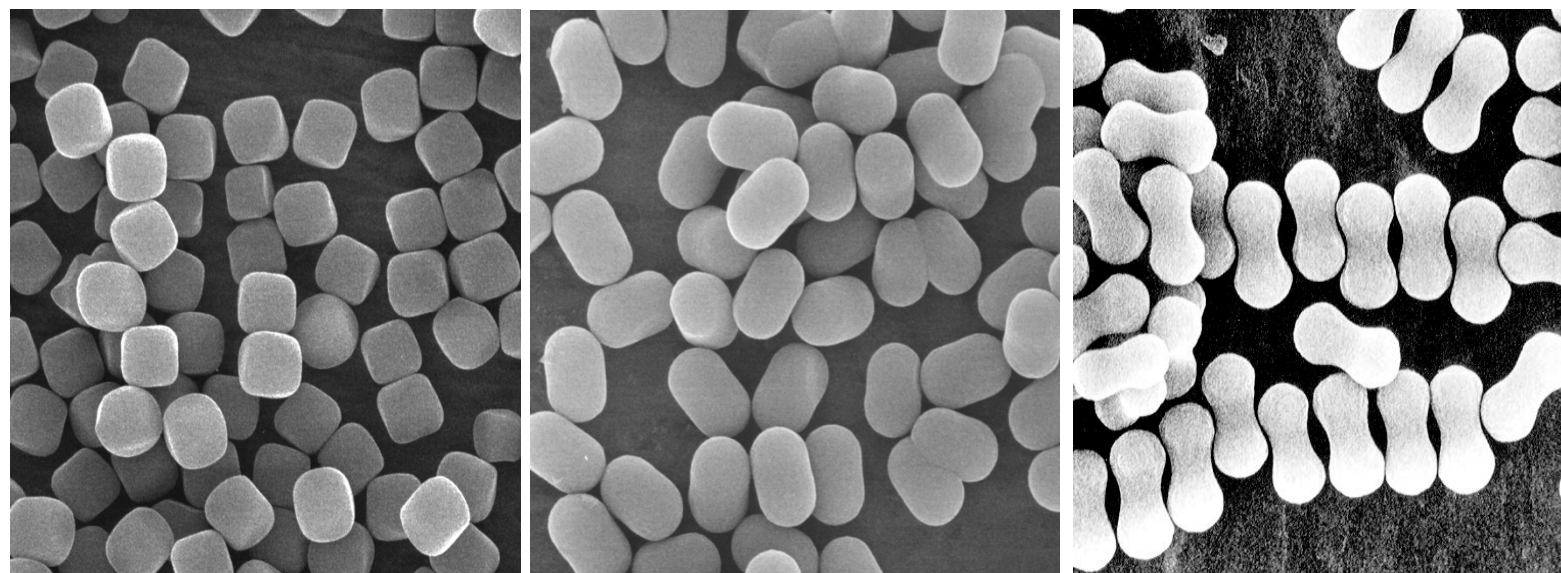


Organic Amines → Adsorb on TiO₂ Surfaces

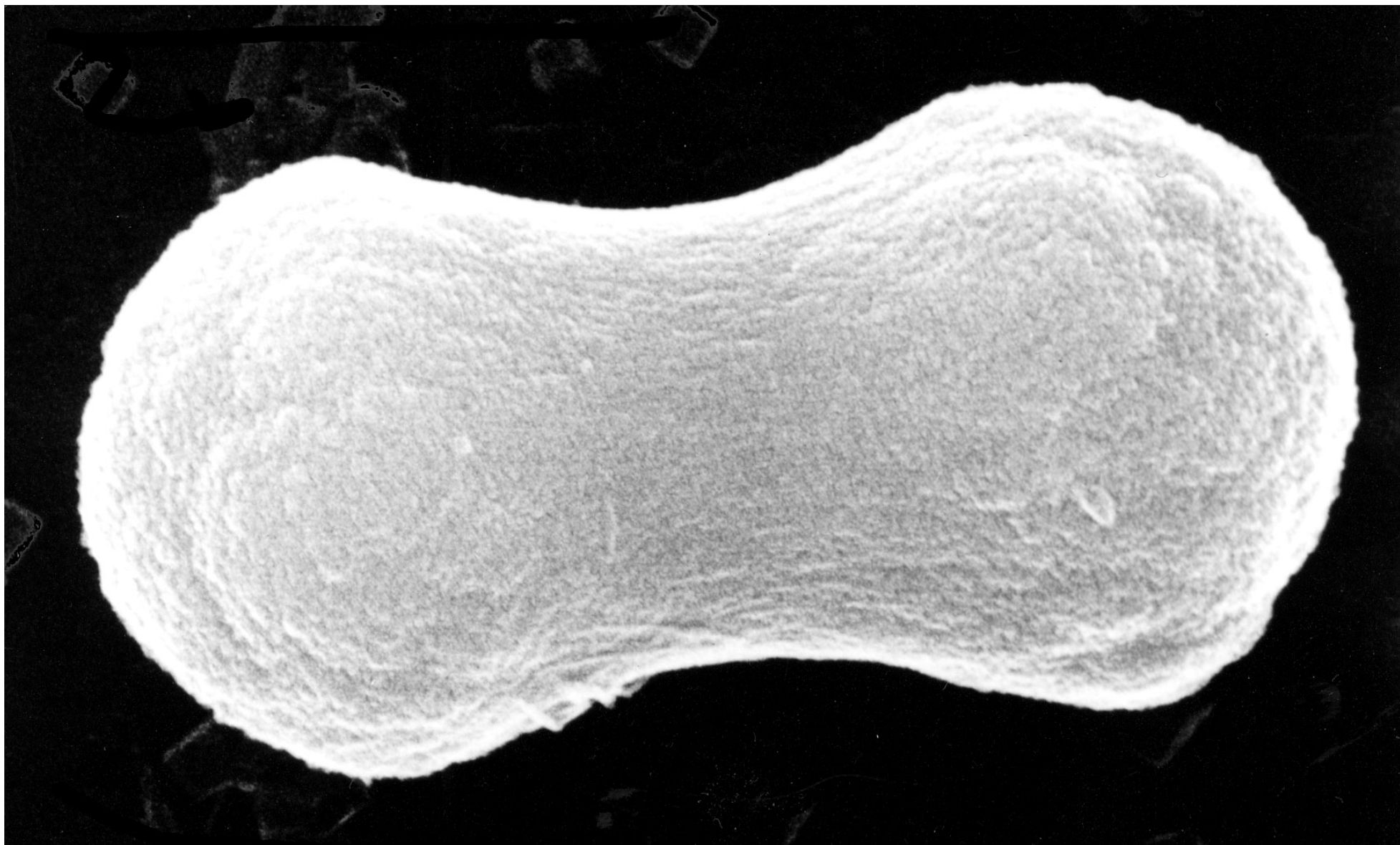
→ Utilization for Organic-Inorganic Hybridization

ゲルゾル法による

単分散ヘマタイト粒子の合成



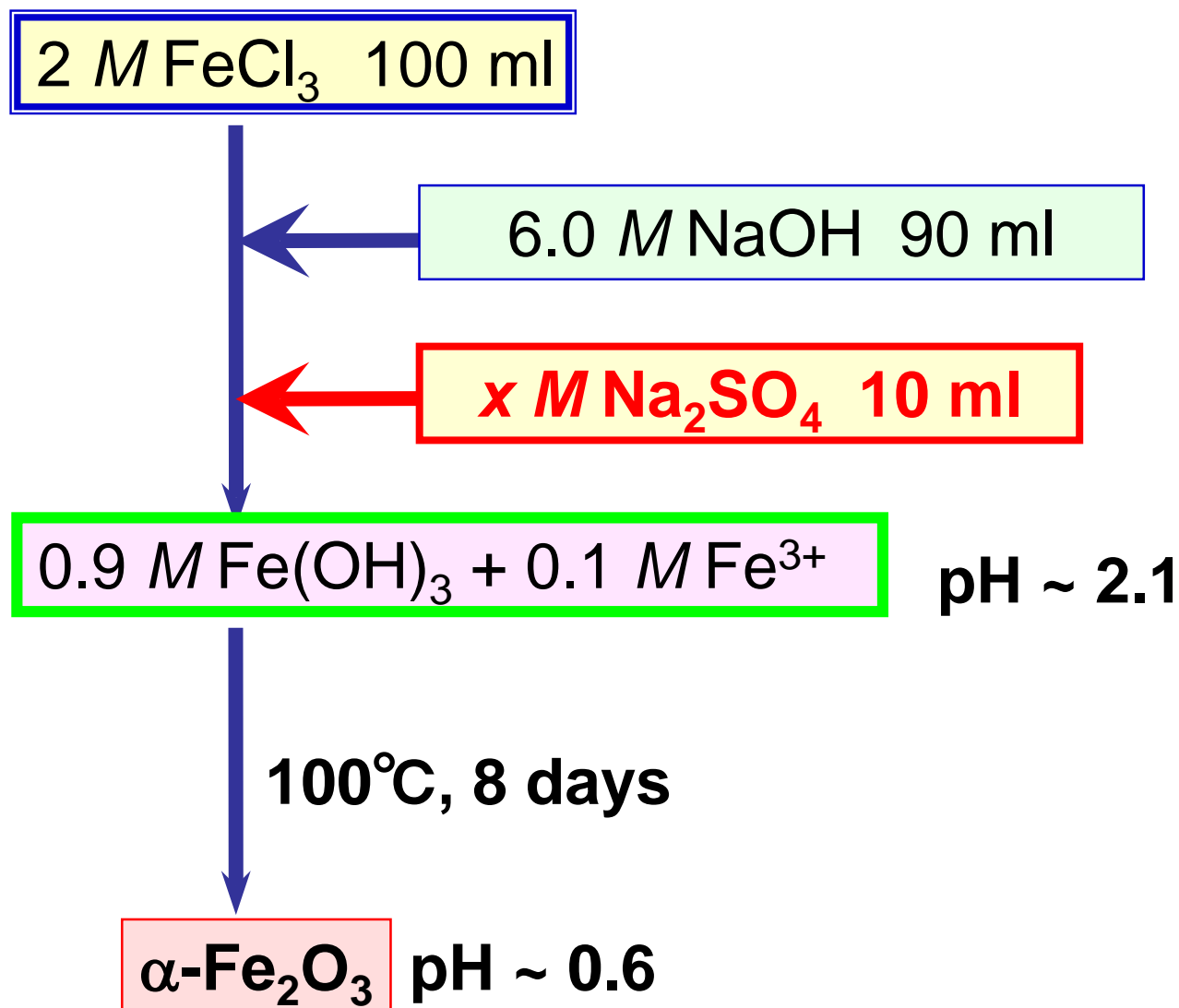
—
2μm

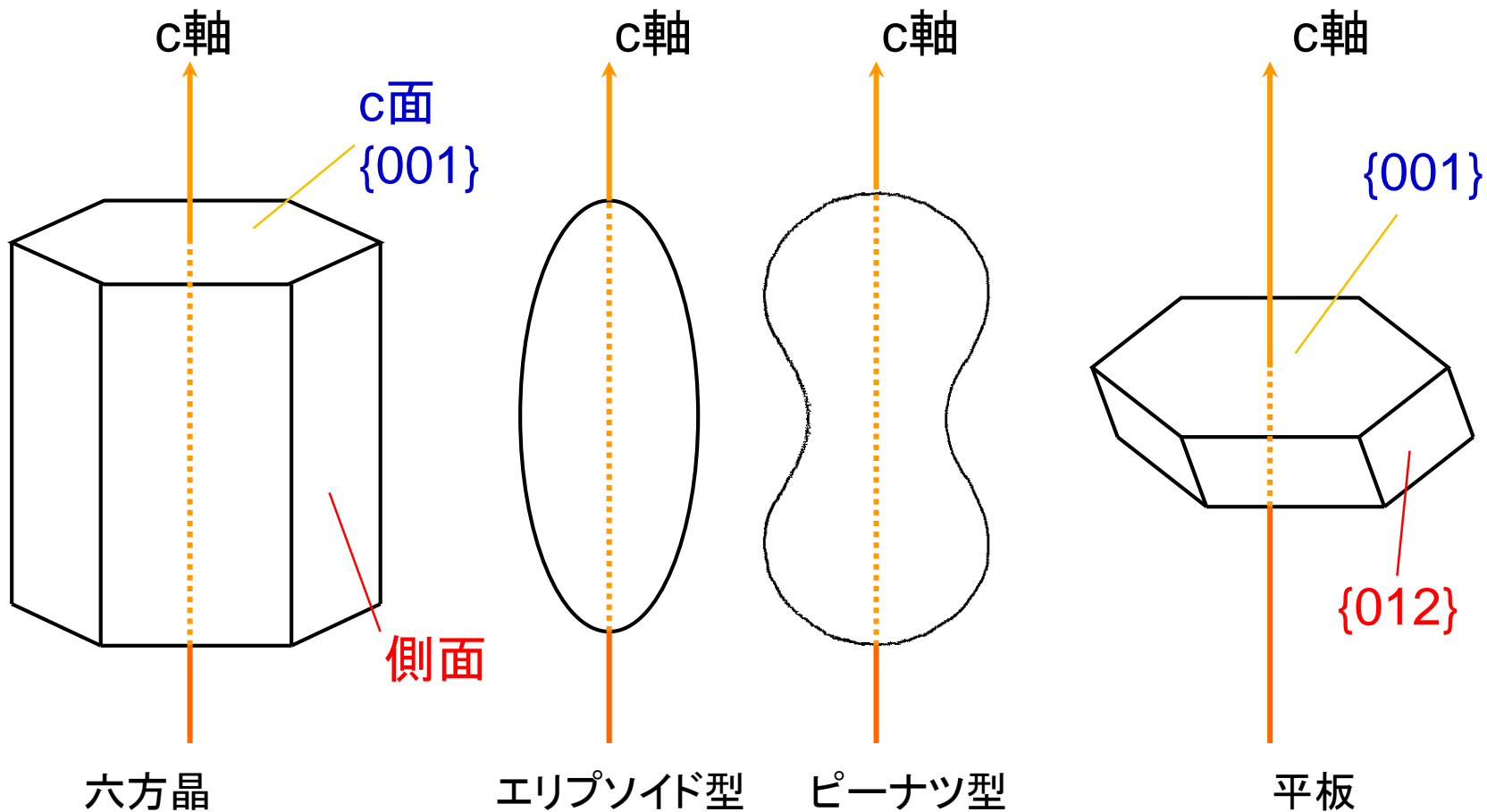


2017/6/27

微粒子合成化学・2017年度

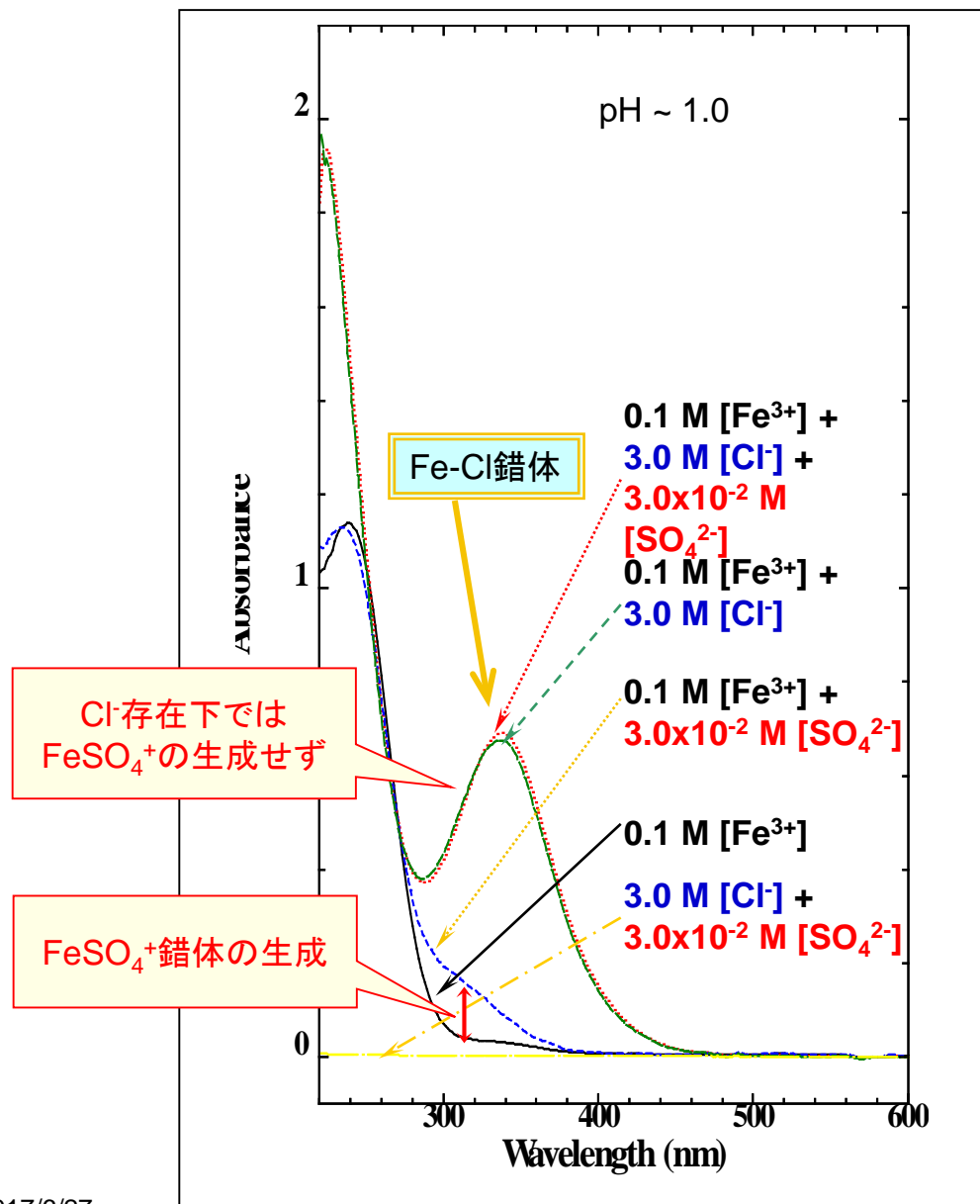
硫酸根による形態制御





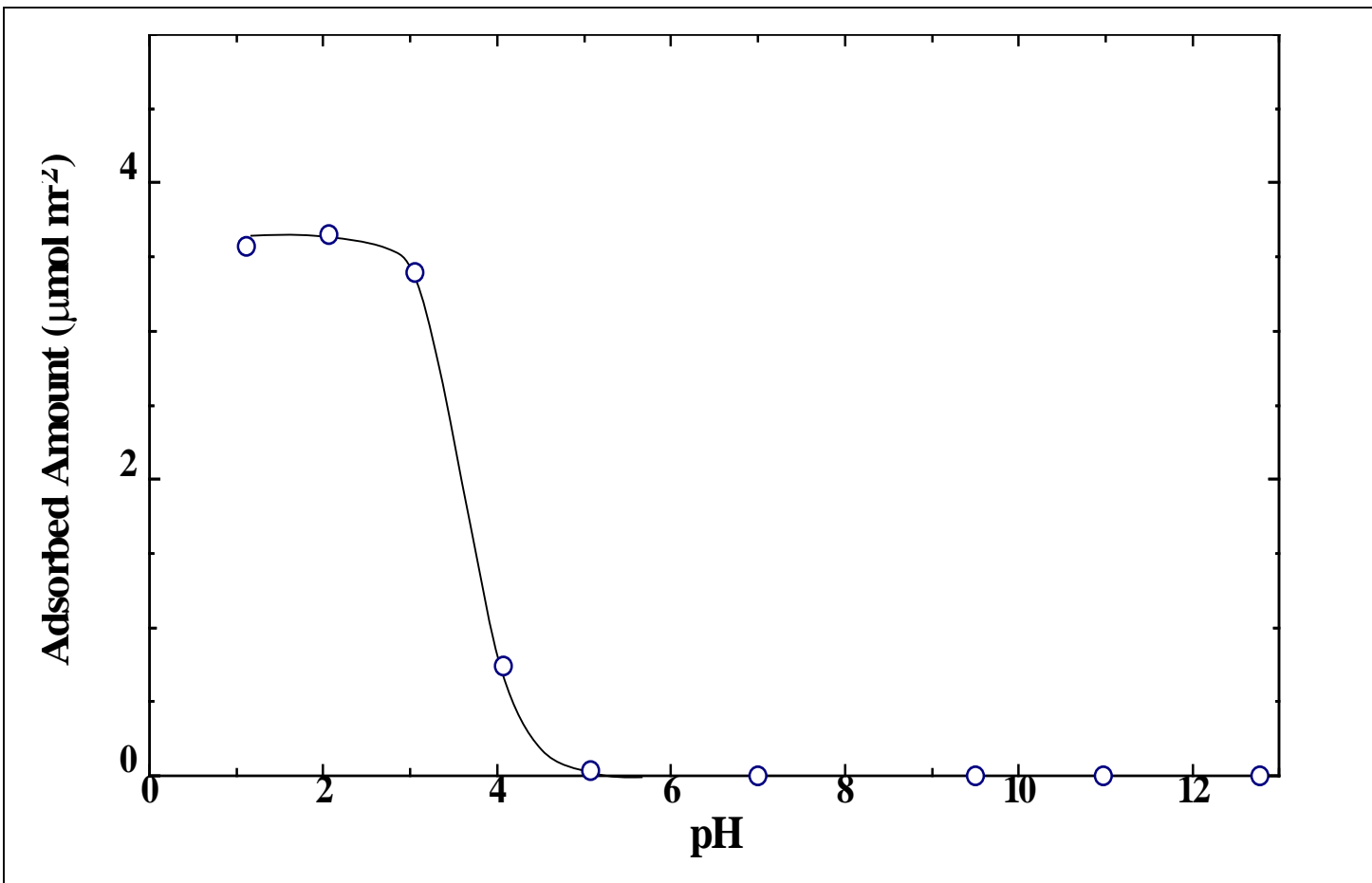
★ この結果より、 SO_4^{2-} の側面への強い吸着が示唆される。

. 形態制御する硫酸イオン



- ★ $\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{FeSO}_4^+$ 錯体の生成
- ★ 3.0 M Cl⁻存在下: Fe-Cl錯体の生成が主。FeSO₄⁺の錯体の生成は認められない。
- ★ 実際の粒子生成系では、SO₄²⁻が成長面に吸着することで、形態制御が行われると考えられる。

硫酸根吸着量へのpH効果

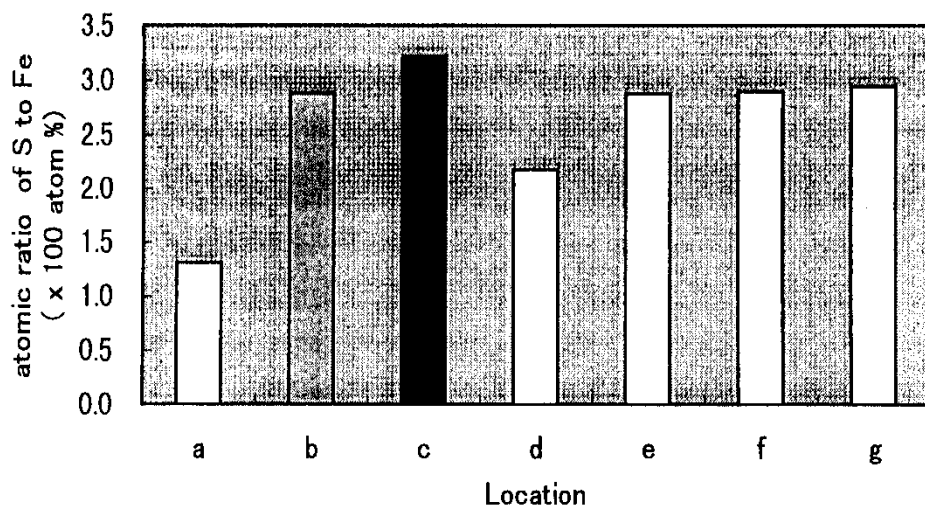
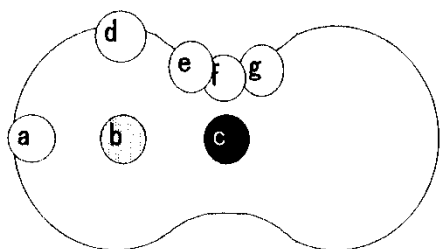


★ pH 4以上では、ほとんど SO_4^{2-} は吸着しない。これは、 OH^- との競争吸着によるものであろう。(ヘマタイトの等電点=7.5)

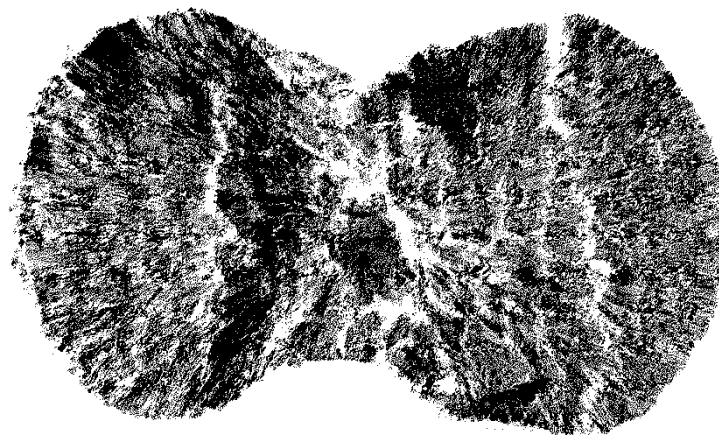
SO₄²⁻イオンの粒子内分布

EDX解析

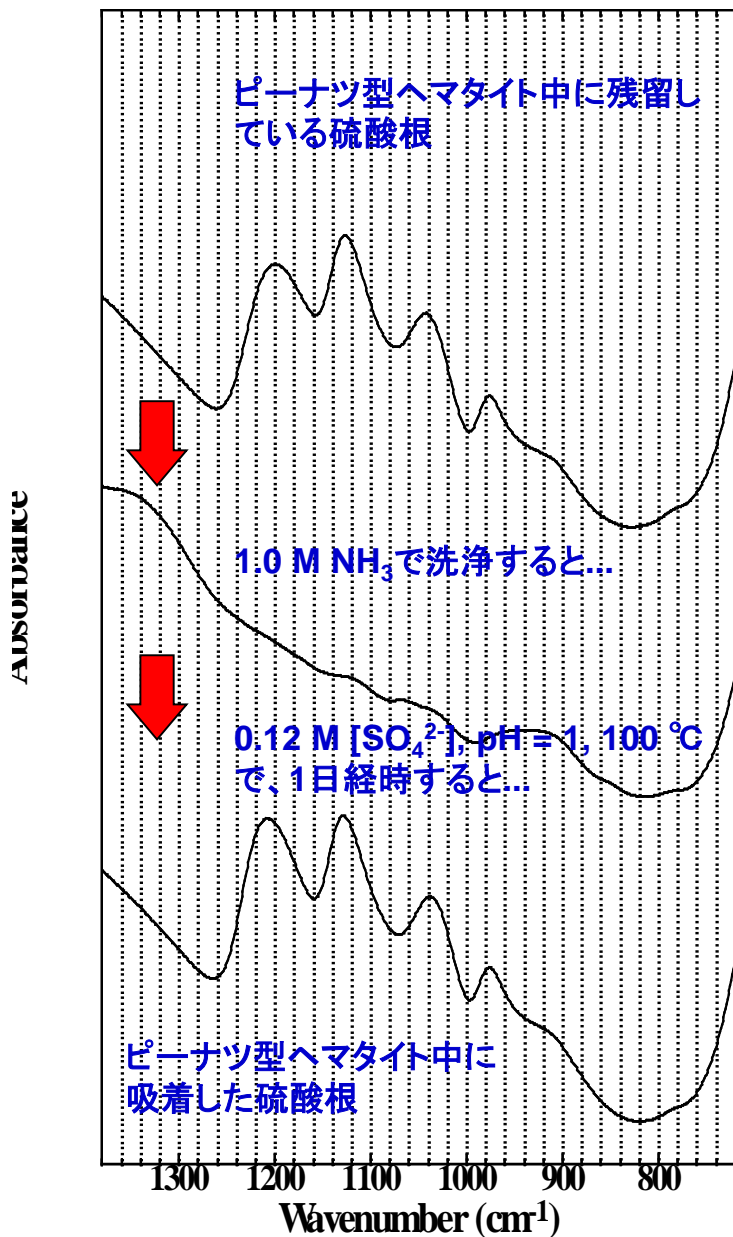
粒子



超薄切片TEM写真

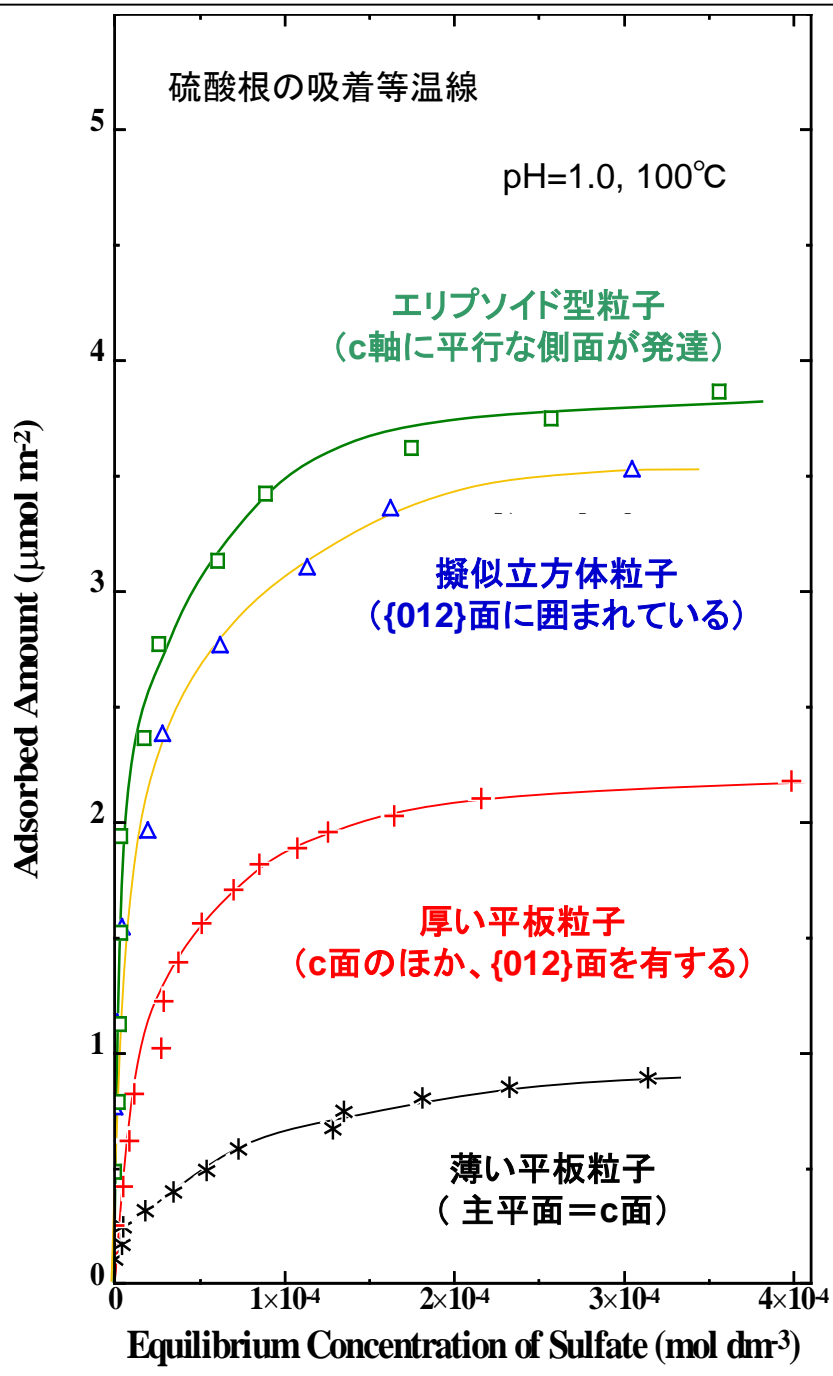


★ SO₄²⁻は添加量の約90%が粒子内に取り込まれ、表面及び内部にほぼ均一に分布している。



- ★ 粒子内に残存する硫酸根はアンモニア処理で脱着し、100°Cにおける吸着処理で再び吸着する。また、吸着種は粒子内に残存していた硫酸種と同じである。
- ★ 異方成長はフリーの硫酸根の特定の面への吸着によるものであろう。

形態制御は硫酸根の特定の面への吸着によりものであり、溶液相で硫酸根に由来する錯体が生成しそれが、異方成長に参加した可能性はない。



硫酸根の吸着量など (pH 1, 100°C, 24h)

粒子	比表面積 m ² /g	最大吸着量 μmol/m ²	占有面積 Å ²
エリプソイド	12.4	3.60	46.1
擬似立方体	2.67	3.16	52.6
厚い平板	2.10	2.28	72.9
薄い平板	0.70	0.86	193

ピーナツ型ヘマタイト



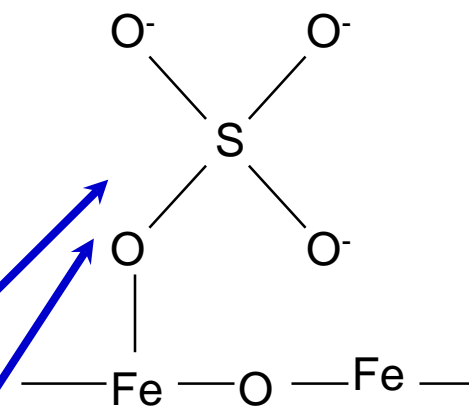
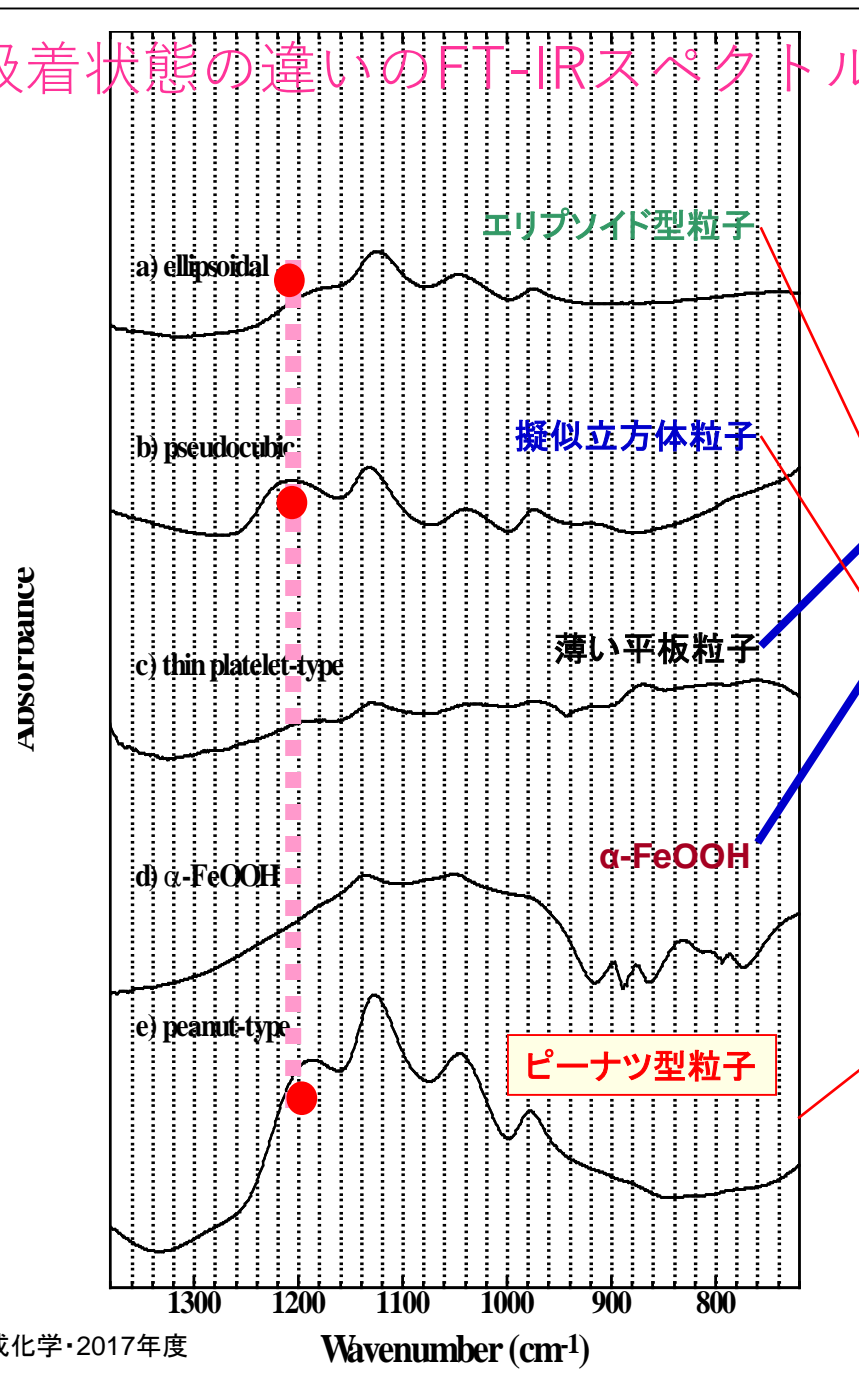
比表面積: 61.2 m²/g



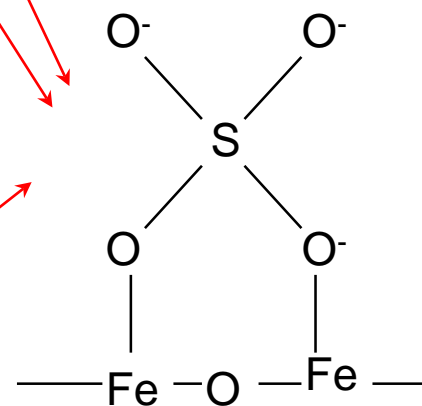
最大吸着量
5.59 μmol/m²
(29.7 Å²)

- ★ 最大吸着量:
エリプソイド > 擬似立方体 > 厚い平板 > 薄い平板
- ★ c軸に平行な面に強く吸着。
- ★ c面への吸着力は低い。
厚い平板への吸着量が多い理由は、{012}面が発達しているからであろう。

吸着状態の違いのFT-IRスペクトル解析

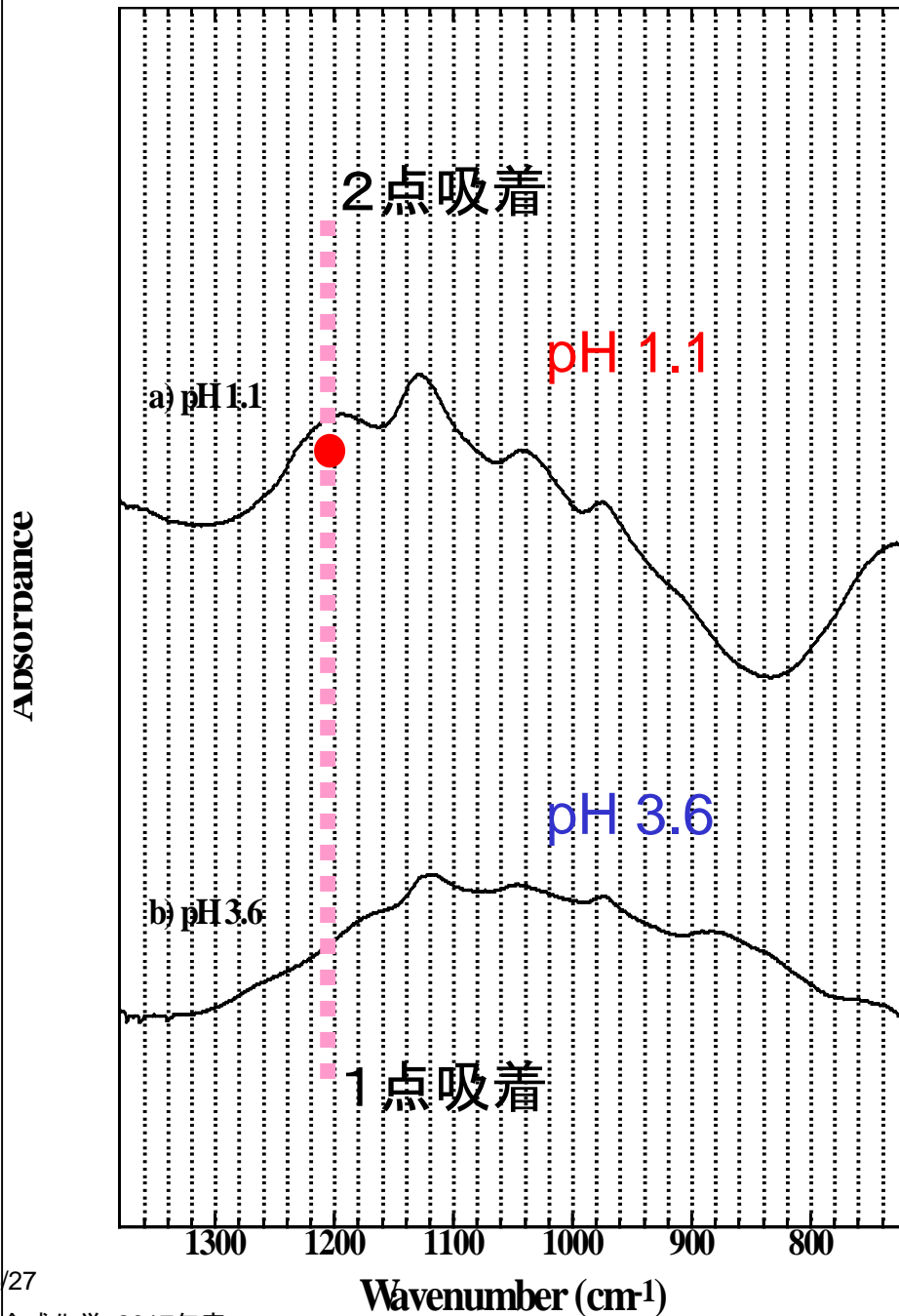


1点吸着



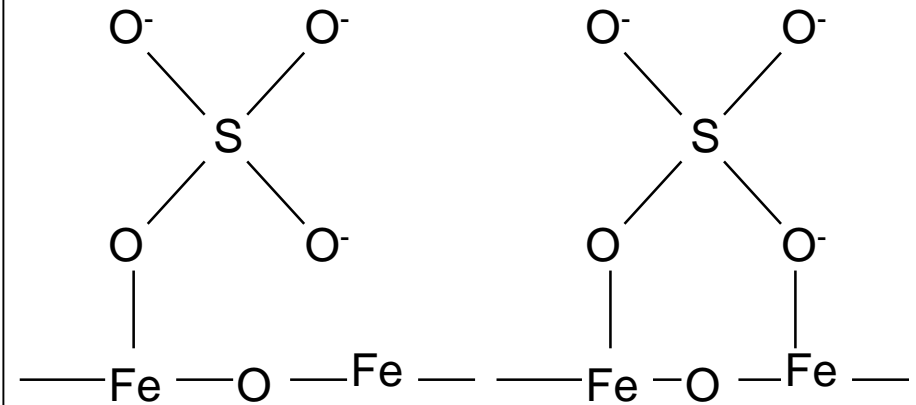
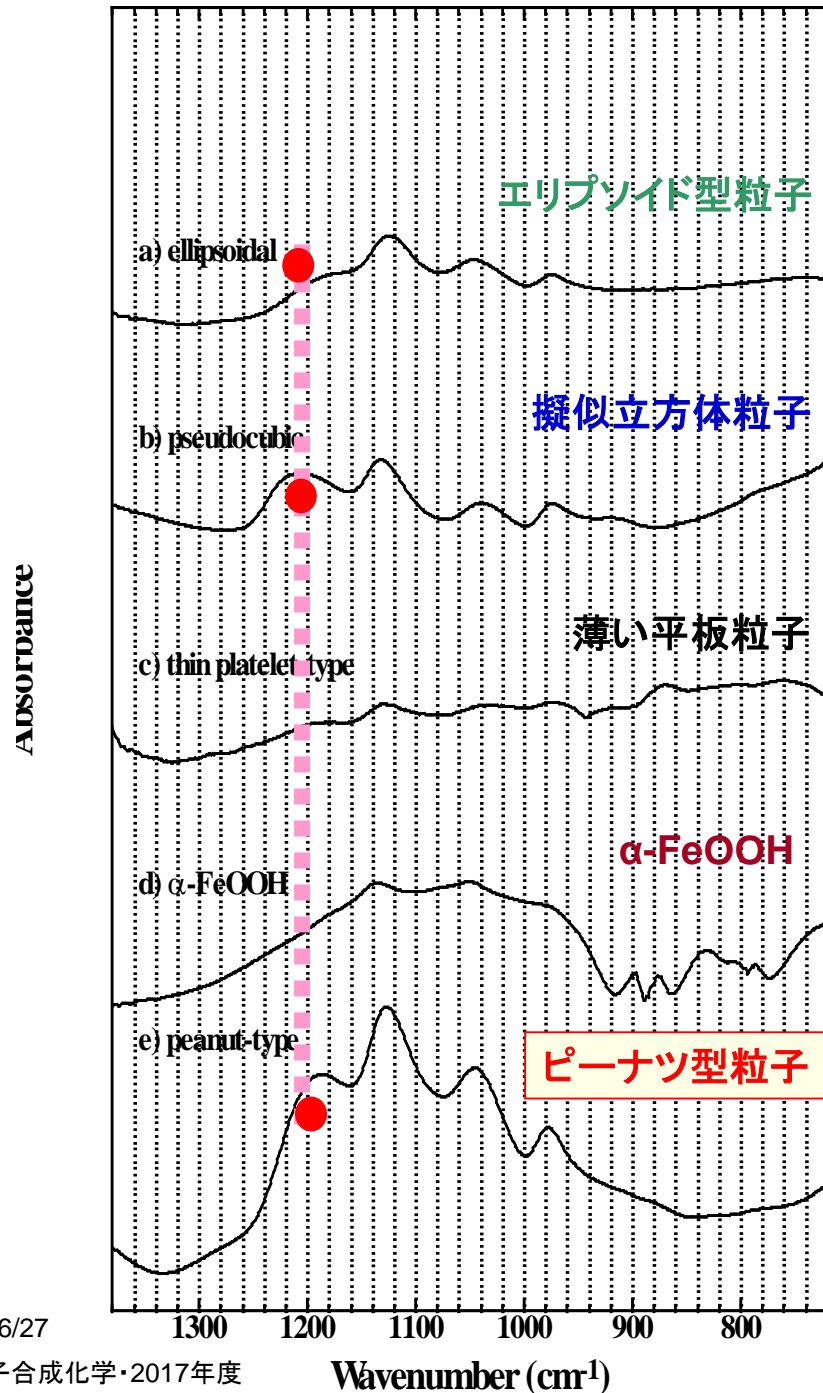
● 2点吸着

- ★ 側面及び{012}面への吸着はc面{001}面より圧倒的に強い。
- ★ SO_4^{2-} のO-O間距離(2.45Å)はc面のFe-Fe間距離(2.91Å)より側面のそれ(2.29Å)に近いので、 SO_4^{2-} の場合はc面へは1点吸着、側面または{012}面へは2点吸着であると考えられる。
- ★ $\alpha\text{-FeOOH}$ (針状晶)の側面のFe-Fe間距離(3.15Å)は SO_4^{2-} のO-O間距離より大きく離れているので1点吸着となる。



- ★ pHが低くなると、1点吸着から2点吸着に変わる。
- ★ 低pHではヘマタイト表面が高い正電位を有しており、かつ、OH-イオンの脱着により、硫酸根が強く吸着できる環境が整っているものと推測される。

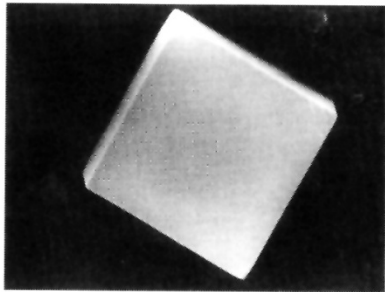
吸着状態の違いの FT-IRスペクトル解析



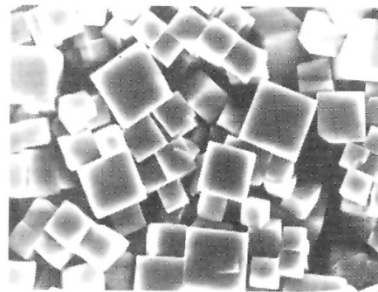
1点吸着 ● 2点吸着

- ★ 側面及び{012}面への吸着はc面{001}面より圧倒的に強い。
- ★ SO_4^{2-} のO-O間距離(2.45Å)はc面のFe-Fe間距離(2.91Å)より側面のそれ(2.29Å)に近いので、ともに2点吸着ながら側面へのマッチングの方がよいと考えられる。
- ★ $\alpha\text{-FeOOH}$ (針状晶)の側面のFe-Fe間距離(3.15Å)は SO_4^{2-} のO-O間距離より大きく離れているので1点吸着となる。

C-1

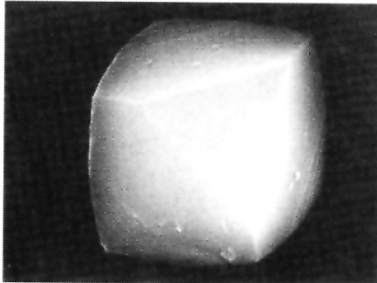


1 μm

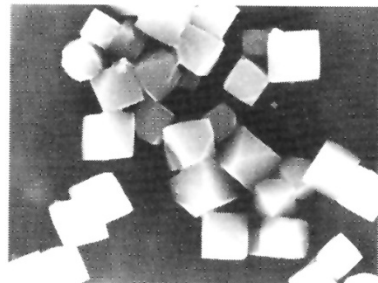


4 μm

C-2

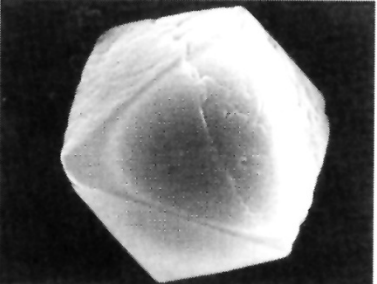


1 μm

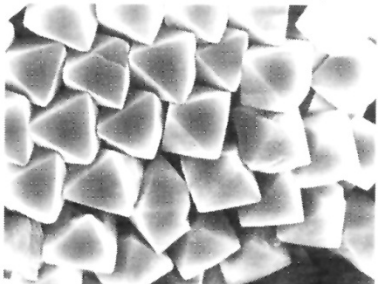


4 μm

C-3

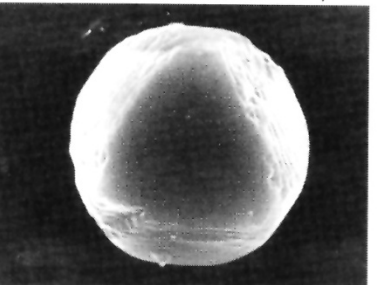


1 μm

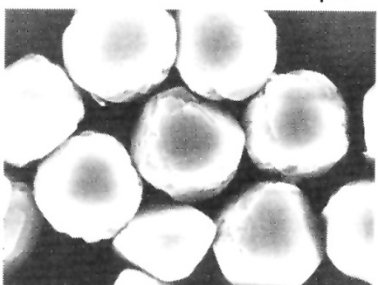


4 μm

C-4



2 μm



4 μm

硫酸根で形態制御された粒子

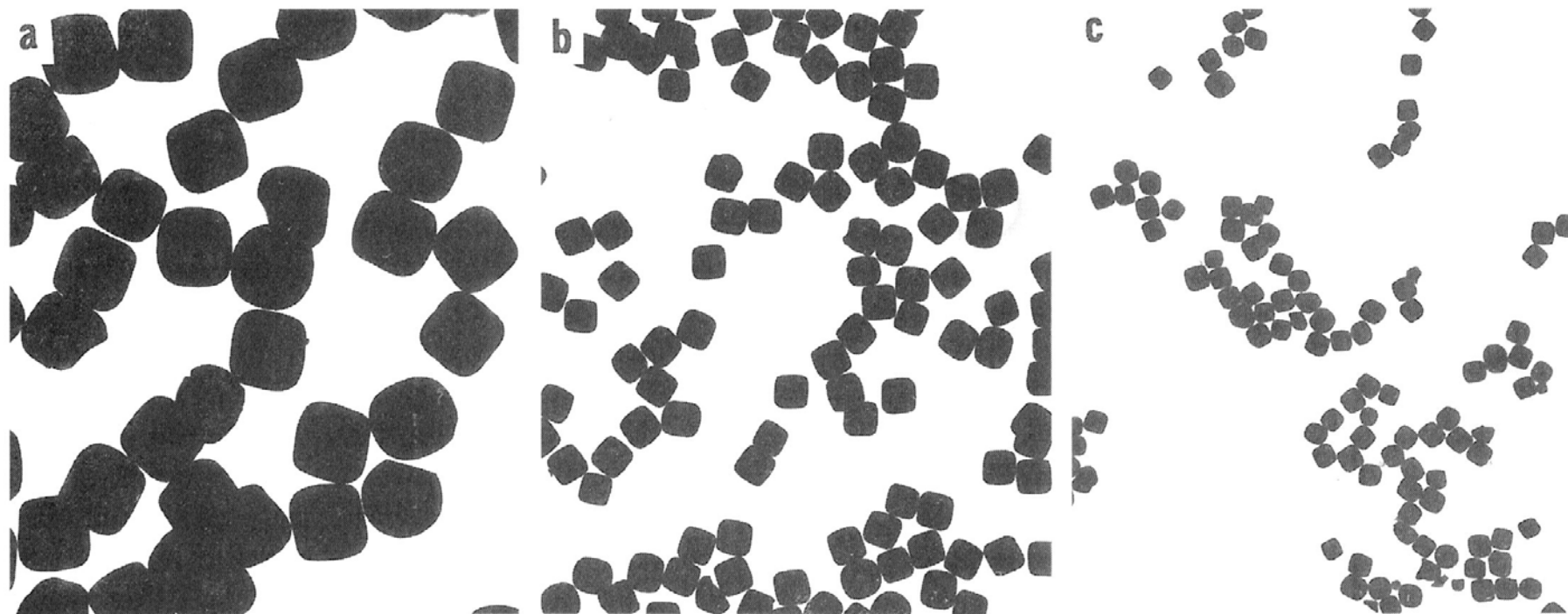
塩基性硫酸アルミニウム

ヘマタイト粒子の 系統的制御

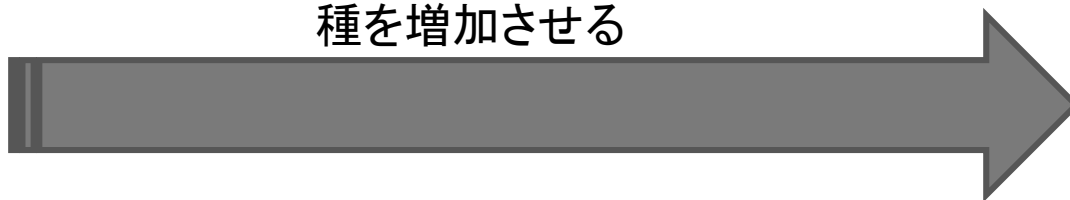
2017/6/27

微粒子合成化学・2017年度

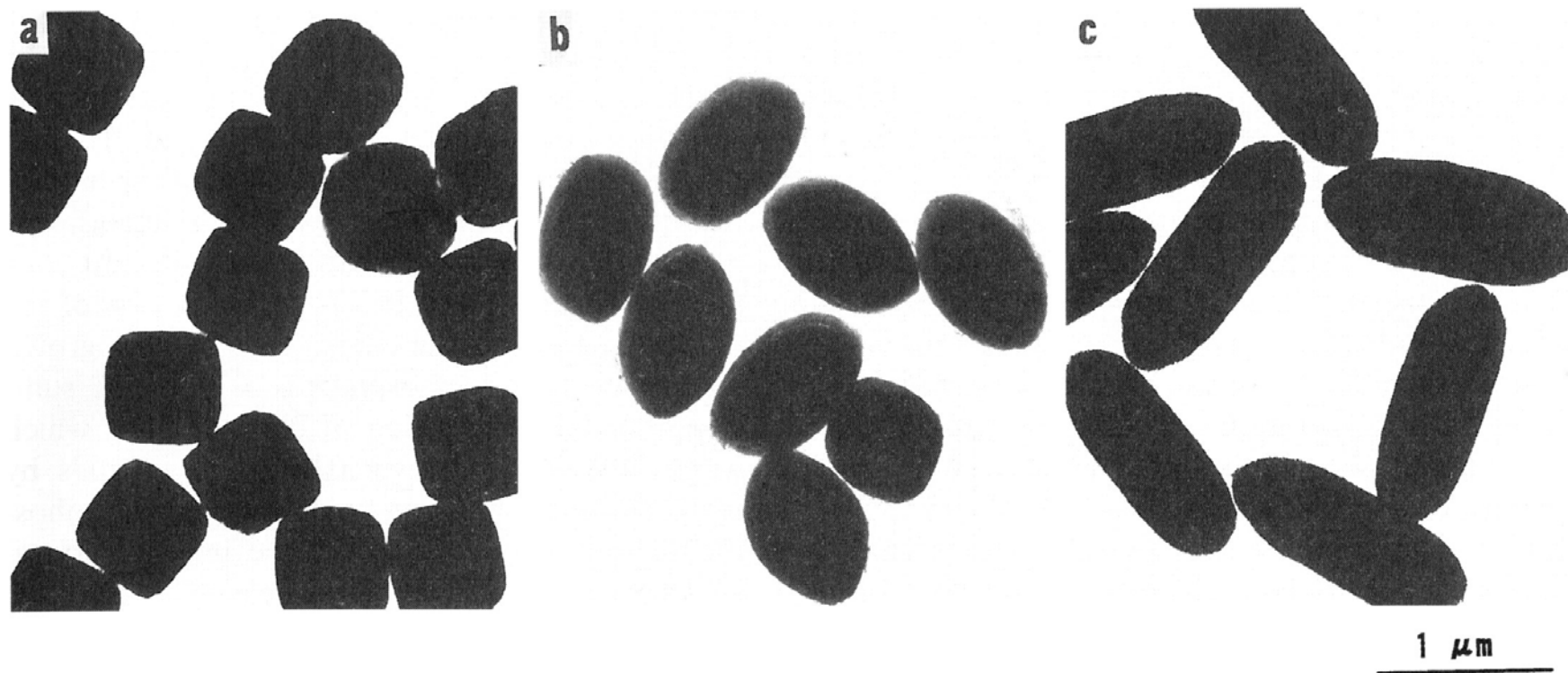
サイズ制御



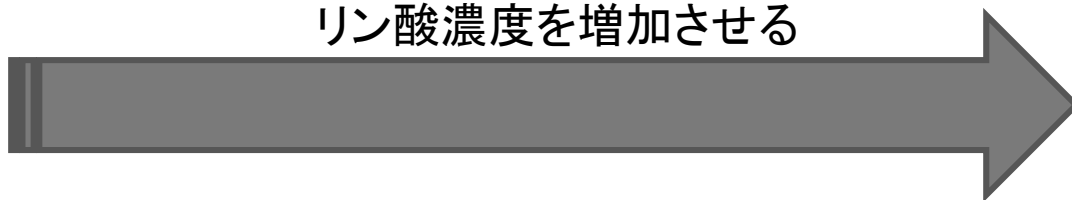
種を増加させる



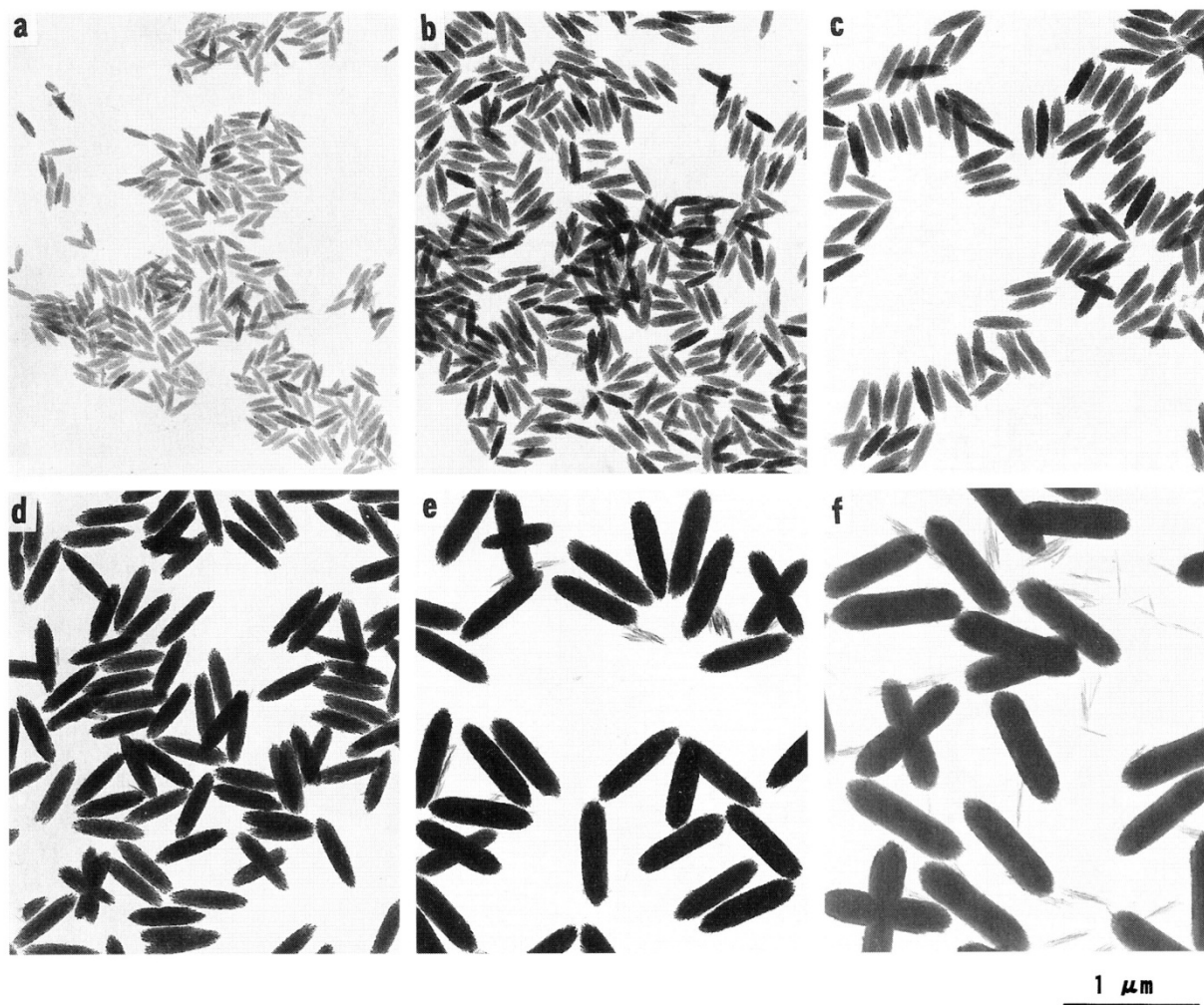
形態制御



リン酸濃度を増加させる



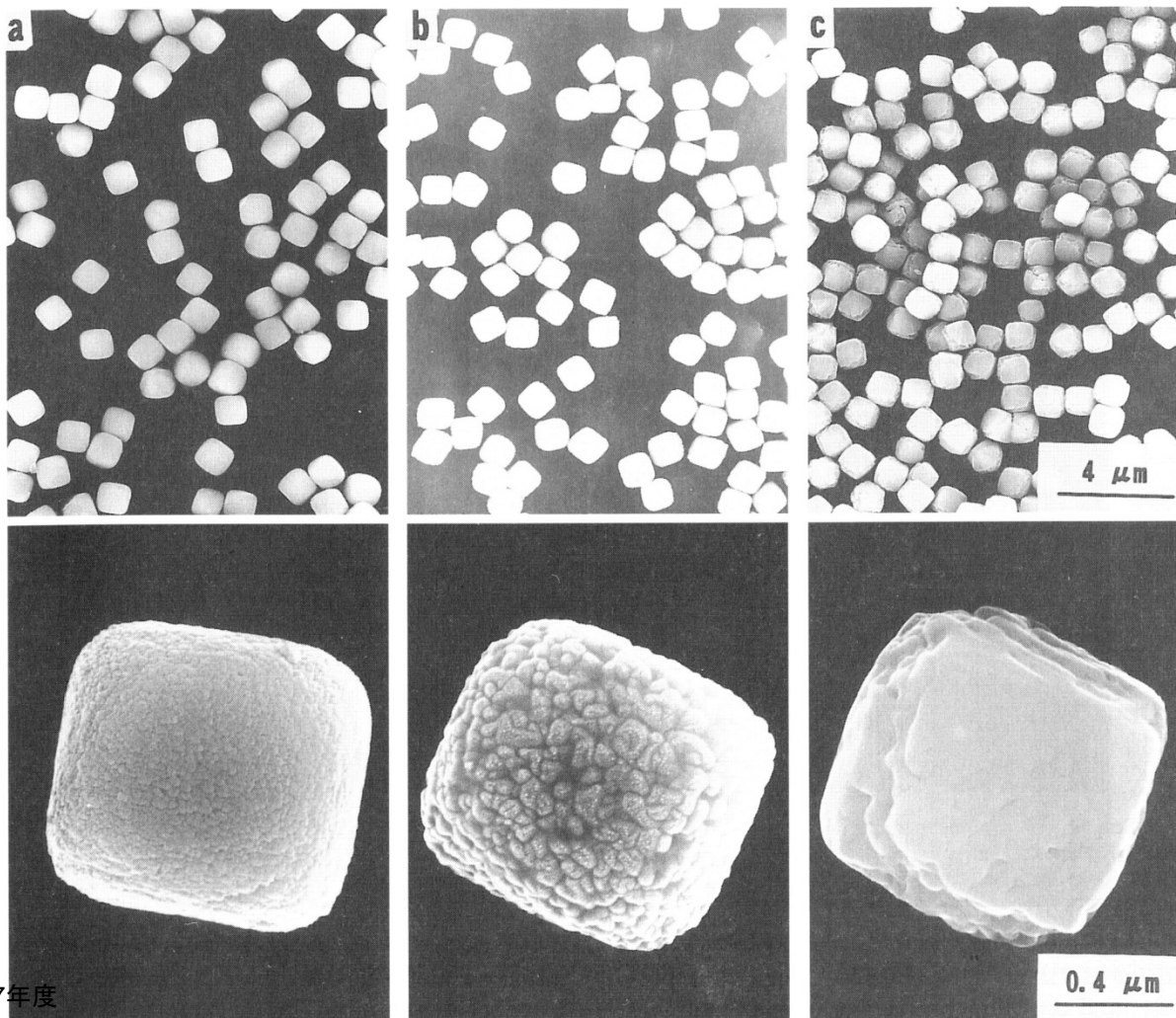
サイズ・形態制御



2017/6/27

微粒子合成化学・2017年度

内部構造制御



濃厚塩化物
イオン存在下
では、二次元
に成長する
結晶が融合
せず、多結晶
体になる。

故に塩化物
イオン濃度を
減少させると
単結晶性が
あがっていく