

高耐光性高透過率コンポジット

Nano Composite with High Light Stability and High Optical Transparency

野本英男*・森勇介**・石戸総***

Hideo Nomoto, Yusuke Mori, and So Ishido

アモルファス全フッ素樹脂CYTOP®に、屈折率の波長依存性が高いチタニアナノ粒子を高含有量で分散させる新しい技術を確認し、得られた有機無機ナノコンポジットの光学特性など回折格子用材料としての可能性を検討した。また、その分散原理を利用して、種々の金属酸化物と有機マトリクスとの組み合わせにおいても、同様にコンポジットを作製することができた。

チタニアはその光触媒活性によりマトリクスを分解することがある。この課題を解決するため、チタニアナノ粒子を表面処理した後にバリウムを導入し、チタン酸バリウムを再析出させるプロセスを開発した。得られたチタン酸バリウムナノ粒子をチタニアナノ粒子の代わりに用いることで、一定の耐光性と十分な光透過性を持ったコンポジットであることが確認された。

We developed new technology to disperse titanium oxide nano particles having high wavelength dependence of refractive index in amorphous perfluoropolymer CYTOP® with high content. The obtained organic-inorganic nano composites were studied on the optical properties for the possibility as a diffraction grating material. Several kinds of composites were also prepared with the combination of metal oxides and organic matrices with the same concept.

Titanium oxide has a characteristic of decomposing the matrix because of its photocatalytic activity. We found that the process of the surface treatment of titanium nano particles followed by the introduction of barium and the re-precipitation of the resulting barium titanate (BTO) solved the problem. The composite of BTO instead of titanium nano particles was confirmed to perform the appropriate light resistance and optical transparency.

*旭硝子株式会社 千葉工場医薬品部バイオ医薬課

**AGCアジアパシフィック株式会社

***AGCエレクトロニクス株式会社

1. はじめに

成形性などに優れる有機マトリクス中に無機粒子を分散させた有機無機コンポジットは、用途に合わせた物性の調節が容易な材料として知られている。有機無機コンポジットの作製においては通常、親水性の無機粒子を分散させるために、表面処理を施して疎水性を付与する。光学用途の場合は透明性が要求されるため、対象波長よりも十分に小さい無機粒子を用いる必要がある。無機粒子は小径化に伴い、処理中に凝集しやすくなる一方、表面積は増大し、必要とする表面処理剤が増大する。そのため、より少量の表面処理剤で効果的に有機無機ナノコンポジットを作成する必要がある。

高屈折率化のための無機粒子として、低波長分散ではジルコニアの、高波長分散ではチタニアのナノ粒子を用いることが多い⁽¹⁻⁴⁾。しかし、チタニアは光触媒活性を有するために、現実的な耐光性を持ったコンポジットが得られにくい⁽⁵⁾。屈折率がチタニアに近くて光触媒活性が無いチタン酸バリウム⁽⁶⁾を使用することが考えられるが、表面処理などの操作中に結晶構造を失いやすいため、表面が疎水化されたチタン酸バリウムのナノ粒子は従来得られなかった。

2. 全フッ素樹脂CYTOP[®]へのチタニア粒子の透明分散

AGCのCYTOP[®](7)は、高い撥水撥油性と透明性を持った全フッ素樹脂である(図1)。屈折率が低いCYTOP[®]をマトリクスとし、無機ナノ粒子を分散させれば、原理的には高波長分散な(低アッペ数な)有機無機コンポジットが得られ(図2)、波長による屈折率差を利用した回折格子等の光学材料への利用が考えられる。実際には、有機マトリクス、とりわけ全フッ素樹脂であるCYTOP[®]に、極性の高い無機ナノ粒子は分散させにくい。CYTOP[®]は他材への付着性が比較的低い樹脂であるため、基板表面へコーティングするには、特殊な前処理を必要とする。同様に、無機粒子をCYTOP[®]中に分散させるには、無機粒子に対し親フッ素化する処理を行うことなどが考えられる。過去にも、フッ素系極性溶媒を用いて、分散環境を徐々に親フッ素へと移行させながらフッ素化シランカップリング剤で表面処理する方法などが検討されてきた⁽⁸⁾。しかし脱溶媒した際に、ヘイズが現れるなど、表面処理剤による完全な被覆は、非常に難しいことが分かっている。

我々は、フルオロアルキル基を有するカルボン酸をCYTOP[®]溶液に予め混合しておくことで、CYTOP[®]にチタニアのナノ粒子を透明な状態で分散させることに成功したので、以下にその詳細を述べる。

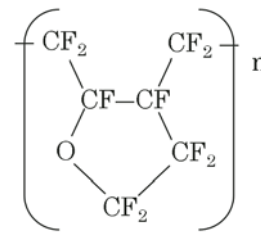


Fig.1 Molecular structure of CYTOP[®]

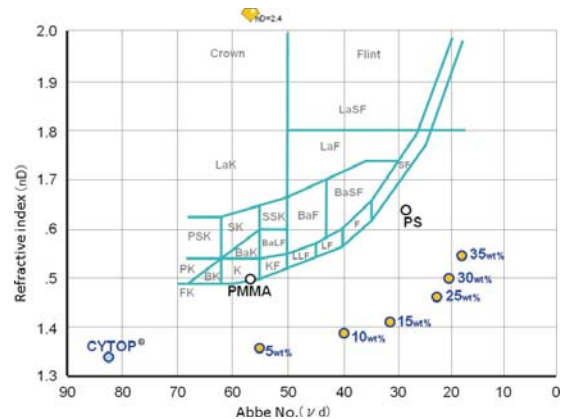


Fig.2 Refractive index and Abbe number of the composite consisted of CYTOP[®] and titania nano particle (blue numbers represent the weight percentage of titania nano particle respectively). PMMA = Polymethyl methacrylate, PS= Polystyrene. 25wt. % titania containing CYTOP[®] composite has lower refractive index than PMMA and lower abbe number than PS.

2.1 静電結合の利用

2.1.1 表面処理の考え方

検討対象は、有機マトリクス中に無機粒子を分散させた有機無機コンポジットで、波長により回折方向が異なる回折格子の材料とした。可視光全域で透明である必要があるため、分散させる無機粒子は十分に小さいものが求められ、かつ均質に分散させる必要がある。レイリー散乱を考慮すると、計算上無機粒子径は、光路長10 μ mとして、目標ヘイズ0.5%以下の場合40nm以下、0.1%以下なら20nm以下であることが求められる。実際には、2次粒径など見かけの大きさがあるため、1次粒径で10nm以下である必要があった。このサイズでは無機粒子の比表面積が急激に大きくなり、有機マトリクスに分散させるための疎水化処理を行う際、例えば、表面処理剤が厚さ0.65nmで粒径5nmの粒子を覆った場合、計算上は、粒子と表面処理剤の体積はほぼ同じになるということには注意を要する。

したがって高含有量化のためには、無機粒子については透明性を確保できる限度まで大きくしつつ、粒径が揃っていて1次分散が良好であるなどの状態が望まれる。また、表面処理剤については、コンポジットの第3成分と考える必要がある。コンポジットが目標とする屈折率になるための粒子含有量を達成するには、表面処理剤は単分子膜にまで薄く、または無いことが理想である。

2.1.2 材料と方法

マトリクスとしてCYTOP® (カルボキシ末端タイプ、以降、Aタイプと呼ぶ)、無機粒子として石原産業株式会社製STS-01 (一次粒径 ϕ 5nmのチタニアナノ粒子分散液、pH 1 付近)、表面処理剤としてトリデカフルオロヘプタン酸を使用した。

STS-01 (硝酸酸性水溶液) と CYTOP® Aタイプ溶液とを同一容器に入れても、すぐに分相する (Fig.3 (left))。しかし強く攪拌することで、少量のチタニア粒子がCYTOP® Aタイプ溶液相に移行し、無機粒子が安定的に存在できる環境が局所的に存在することが観察された。界面活性剤としてトリデカフルオロヘプタン酸を予めCYTOP® Aタイプ溶液に入れてから、両溶液を合わせて攪拌したところ、トリデカフルオロヘプタン酸の量に応じてチタニア粒子がCYTOP® Aタイプ溶液相へ移行し、CYTOP®コンポジット溶液が得られた。水相は硝酸水溶液となった (Fig.3 (right))。



Fig.3 Before (left) and after (right) separating titania nano particles from the acidic sol in CYTOP® A-type solution.

2.1.3 検討結果

CYTOP®コンポジット溶液を、スピコートで製膜したところ、膜は透明性を有し (Fig.4)、チタニア含有量に応じた屈折率 (Fig.2) を示した。スピコート膜を観察したSEM像を Fig.5 に、また、CYTOP®コンポジット溶液を観察したTEM像を Fig.6 に示した。一方、CYTOP®コンポジットをフッ素溶剤溶液のままメタノールで洗うと、過剰のトリデカフルオロヘプタン酸が洗い流され、溶液はゲル化した。

2.1.4 考察

スピコート膜中を観察したSEM像 (Fig.5) では、粒子が石畳のように詰まっている様子が観測された。ここまで近接するほど濃縮した場合、無機粒子は凝集し、透明ではなくなるはずであるが、Fig.4 に示したように透明性を保っている。また、CYTOP®コンポジットを観測したTEM像 (Fig.6) からは、原料のSTS-01に見られた2次粒径分布が50nm 付近にまとまり、それらがほぼ等間隔に位置していることが観察された。

以上の現象は、チタニア粒子がCYTOP® Aタイプのポリマー末端が集まった場所に集合した、すなわち、電離してマイナス荷電したCYTOP® Aタイプのカルボキシル基がチタニア表面のプラス電荷と静電結合したことで、ポリマー主鎖部から距離をおいて安定的に分散し (Fig.7)、透明なコンポジットが得られたものと考えれば説明できる。また、トリデカフルオロヘ

タン酸は、ポリマー末端部まで粒子を包んで運ぶ相間移動剤の役割を果たしたのではないかと推測することができる (Fig.8)。



Fig.4 Transparent membrane of the CYTOP® A-type composite including the content of 50 wt. % (33vol.%) of titania.

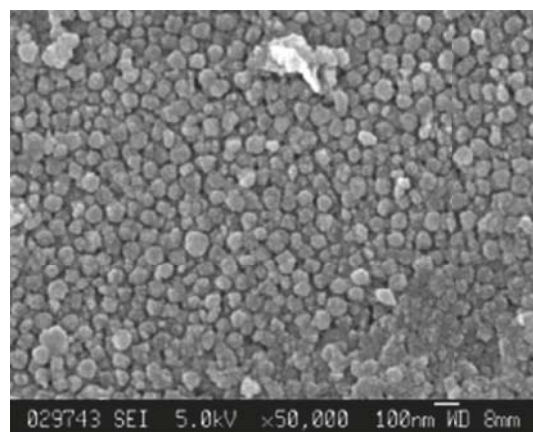


Fig.5 SEM image of the CYTOP® A-type composite of Fig.4.

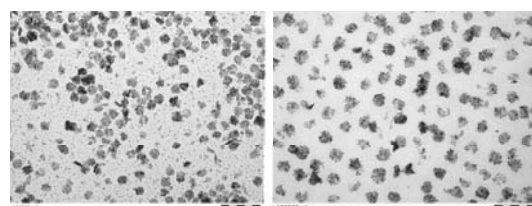


Fig.6 TEM image of the titania sol (left) and CYTOP® A-type composite solution shown in the right of Fig. 3 (right).

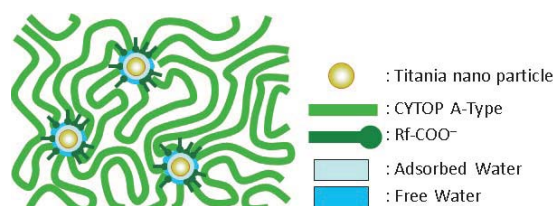


Fig.7 Schematic image of polar pockets in the CYTOP® A-type aggregated at carboxylic terminals. Rf: perfluoroalkyl

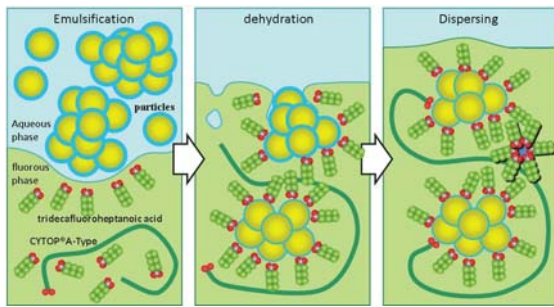


Fig.8 Schematic image of nano particles incorporated CYTOP® A-type assisted by tridecafluoroheptanoic acid.

2.2 汎用性の検討

2.2.1 検討結果

チタニア以外のナノ粒子でも、酸性ゾルであれば、同様にCYTOP® Aタイプとのコンポジット作製が可能であると考えた。検討の結果、酸性ゾルであるジルコニア、アルミナ、酸化セレン、および酸化スズでは分散液が得られたが、アルカリゾルである酸化亜鉛を用いると相間移動することもなく凝集した。興味深いのはシリカゲルで、酸性ゾルであるにも関わらずCYTOP® Aタイプには取り込まれなかった。しかしシリカゲルにアミノシランを微量添加し、等電点を上昇させた (Fig.9)に平板ガラス上での検討結果を示す) 後、トリデカフルオロヘプタン酸を予め混合したCYTOP® Aタイプ溶液と攪拌すると、シリカゲルはCYTOP® Aタイプ溶液相に移動した。製膜するとFig.4の試料と同様に透明であった。

一方で、CYTOP® Aタイプ以外の有機マトリクスでも、酸性環境下において電離し得るカルボキシル基を有していれば、CYTOP® コンポジットと同様に、上記の酸性ゾルからナノ粒子を取り込むことが出来ると考えた。N-アセチルシステイン (Fig.10) と、エンチオール樹脂のモノマーとを少量重合させ、溶剤溶液とした。この溶液には、ジルコニアナノ粒子が取り込まれた。但し、ジルコニアゾルには予めアンモニアを滴下して、ナノ粒子が凝集しない範囲でpHを調節した。得られたエン・チオール-ジルコニアコンポジットをFig.11に示す。同様のことは (メタ) アクリル酸、特に2-トリフルオロメチルアクリル酸 (Fig.12) を用いても実施できた¹⁰⁾。

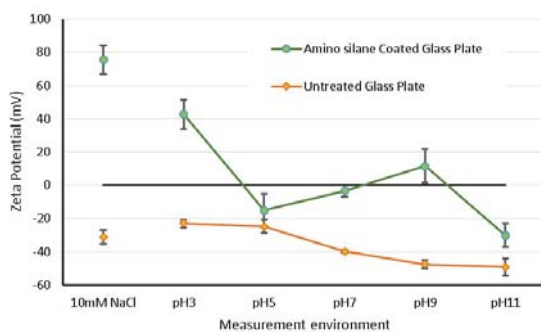


Fig.9 Zeta potential of amino silane treated and untreated glass plate. In acidic environment (pH3), the treated glass plate showed positive zeta potential.

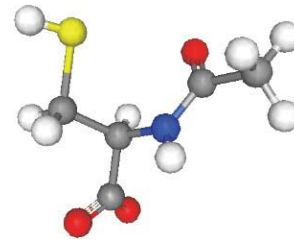


Fig.10 N-acetylcysteine. Gray: Carbon, Red: Oxygen, Blue: Nitrogen, White: Hydrogen and Yellow: Sulfur.



Fig.11 En-thiol - zirconia composite. The content of zirconia was 0.6, 27.5 and 15.5wt. % (left), 22.1 wt. % (middle), and 32.5wt. % (right). The composites are milky because the particle diameter of the zirconia was around 80nm.

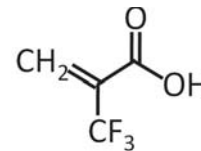


Fig.12 2-(Trifluoromethyl) acrylic Acid

2.2.2 考察

以上の結果を説明する仮説をFig.13に提唱したい。粒子表面がプラスに荷電し分散を保っている酸性ゾルに対し、そのゾルのpHにおいても電離する十分に低いpKaを持ったカルボン酸があるとき、両者が静電的に引き合うことで、粒子の引き抜きとその後の分散が成立すると考えられた。シリカゲルについては、より低い等電点を持つことによって、酸性ゾルにおいても表面電位が負になっているためカルボキシル末端には受け入れられないが、アミノシランの添加によりCYTOP® Aタイプ溶液に取り込まれるようになったと説明できる。

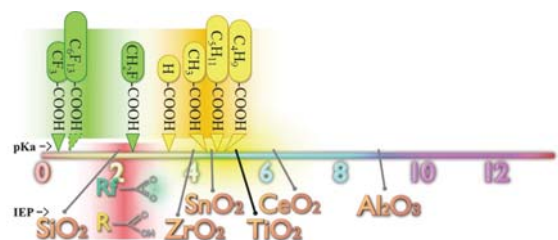


Fig.13 "The law of acid". The pH number of the sol (in the case of STS-01, around 2.) should be higher than the pKa number of the carboxylic acid and should be lower than the IEP number of the nano particle. IEP⁹⁾: isoelectric point

すなわち、粒子の等電点 > ゼルのpH > カルボン酸のpKa、の順列が満たされるとき、ナノ粒子は有機相に取り込まれる (以降、「酸の法則」と呼ぶ)。酸の法則を満たすカルボキシル基を有する有機マトリクスとして、CYTOP® Aタイプが適していた。この静電結合を利用したコンポジットの作成方法は、有機マトリ

クス自身を無機粒子の表面処理剤として利用できることから、無機粒子を高含有量に導入でき、高屈折率コンポジットの光学的挙動を実際に確認するための手段として優れていることが示されている¹⁰。例えば、チタニアとジルコニアといった組み合わせを任意比率で合計20vol. %ほど導入し、アッペ計での測定用に0.5 mm厚ピースを作成することも可能であった。

3. チタン酸バリウムナノ粒子製造プロセス

3.1 ナノ粒子の溶解—再析出

3.1.1 背景

これまで、高屈折率高波長分散のために、CYTO P[®]Aタイプにチタニアを高含有量で分散させることは出来たが、光触媒活性による樹脂の分解を抑制することが課題であった。

この課題に対して、無機粒子として、屈折率はチタニアに劣るものの、光触媒活性が無いとされるチタン酸バリウムをチタニアの代わりに用いて検討することとした。しかしバルク原料を粉碎する手法に関しては、ボールミルで20nm未満に粉碎出来ず、粉碎中に大気中の二酸化炭素により結晶が分解（XRDピークの消失）した。すなわち、チタン酸バリウム結晶は酸で溶解することから、既存のチタン酸バリウムナノ粒子¹¹を、シランカップリング剤で表面処理することも、上記の酸の法則を利用することも出来なかった。また、チタニア粒子と水酸化バリウムからの水熱合成¹²⁻¹⁵によるチタン酸バリウム粒子の自製についても検討したが、チタニアの酸性ゾルは、強アルカリである水酸化バリウムとの調合時から凝集し、得られたチタン酸バリウムの粒径は100nm付近であり（Fig.14）、透明コンポジット作製には適さなかった。

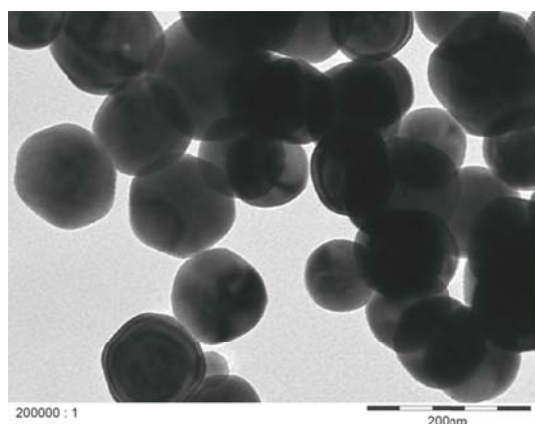


Fig.14 TEM image of the particle of BTO derived from STS-01 by conventional hydrothermal reaction.

3.1.2 アプローチの転換

そこで、表面処理剤で表面をコートし有機溶剤に分散させたチタニアナノ粒子に、水相からバリウムを供給することを想定した水熱合成を検討した（Fig.15）。

表面処理剤としてシはランカップリング剤を用いた。酸の法則で利用するカルボン酸は熱化学的に不安定なためである。この段階では、シランカップリング剤はチタニアナノ粒子表面に単分子層となって静電結合しており、脱水縮合はしていないと考えられた。

シランカップリング剤による表面処理では、溶液をコーティングしてベーク（脱水縮合）する手順が基本である。そこでベークの段階で、水熱合成を同時に行えるのではないかと考えた。チタニアナノ粒子が、ミセル状になったシランカップリング剤に被覆されて有機溶剤中に分散しているとき、水酸化バリウムを溶解した水相と共に加熱すれば、水相からミセル中へとバリウムが供給され、チタン酸バリウムが得られると考えた（Fig.15）。

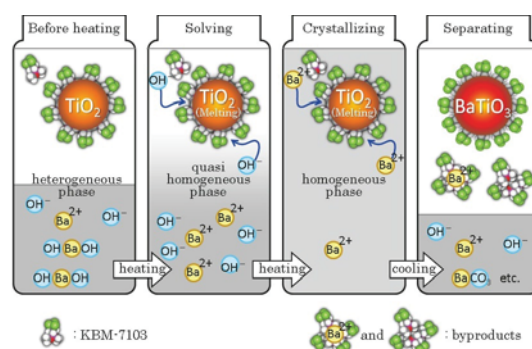


Fig.15 Presumed scheme of the mechanism of forming the BTO nano particle from titania nano particle and barium hydroxide in the micelle of silane coupling reagent (KBM-7103).

3.1.3 材料と方法

マトリクスとして2-hydroxybutyl acrylate、チタニアゾルとして石原産業株式会社製STS-01、および堺化学工業株式会社製SAD01-W（一次粒径 ϕ 5nmのチタニアナノ粒子分散液、pH1付近）、表面処理剤として信越化学工業株式会社製KBM-7013（トリフルオロプロピルトリメトキシシラン）、バリウム源として和光純薬工業株式会社製水酸化バリウム8水和物を用いた。

チタニアゾルをエタノールで希釈し、粒子表面一層分相当量（ $6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ と仮定）のKBM-7103を加え、エタノールを加えながら減圧濃縮すると、メチルイソブチルエチルケトン（MIBK）などの極性溶剤に再分散（溶解）可能な乾燥固体が得られた。この状態ではまだ脱水縮合していないため、溶剤分散溶液に、アンモニア・メタノール溶液を加えて極性を反転させた（この操作により凝集はしなかった）。チタニアとバリウムが当量になるように水酸化バリウムを秤量し、水に懸濁させ、溶剤分散溶液に加え、オートクレーブなどにより165℃前後まで加熱した。加熱後、冷却して分相した有機溶剤相を水洗し、減圧濃縮すると、乾燥粉体が得られた。この乾燥粉体のXRD分析から、チタン酸バリウムを示すチャートが得られた。しかしながら、乾燥粉体をMIBKに再溶解させ、マトリクスと混合して減圧濃縮したところ、白濁してしまった。

3.2 製造プロセスの改良

3.2.1 改良のポイント

チタン酸バリウムのナノ粒子は作製できており、コンポジットも溶剤存在下では十分透明だったが、脱溶媒、そして光硬化時にそれぞれヘイズが増加したことから、得られたチタン酸バリウムが完全に被覆できておらず、またマトリクスとの親和性が不十分である可能性が考えられた。そこで、2つの対策を施した。

まず、バリウムが挿入された分、粒子が大きくなるので、増加する表面積に足りる分だけKBM-7103を増量した。水熱合成前のチタニアナノ粒子の表面積に対して余っている分は、チタン酸バリウムに変換されるに従ってミセルに加わると予想された (Fig.15)。

次に、バリウムの量を減じた。ナノ粒子は、バルクと同様に考えてよい内部は少なく、界面すなわち結晶の終端部が多くを占める。終端部が全てチタンとして計算してみると、TEM像から推定した粒径6.4nmにおいて、バリウム／チタンのモル比は0.835となった (Fig.16)。このモル比を確認するため、バリウム量を変化させて試作しXRDで結晶を確認した。

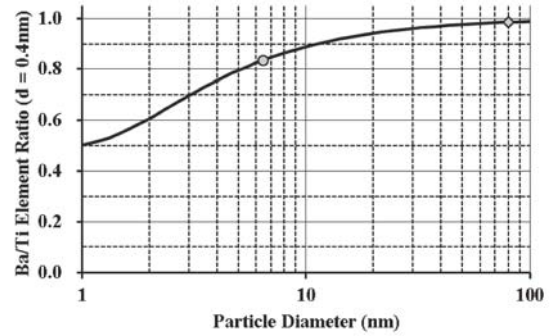


Fig.16 Calculated relation between the particle size and the element ratio. Lattice constant was assumed to 0.4nm .

3.2.2 結果と考察

対策後に得られた乾燥粉体は、MIBKだけでなくトルエンとの混合溶媒にも分散し、水洗時に（余剰のアルカリを中和するために）酢酸水を用いても、結晶と分散性は維持された。より完全にナノ粒子が被覆されるようになったものと考えられた。作製したチタン酸バリウムナノ粒子と、原料となったチタニアナノ粒子のTEM像をFig.17に示す。

	Titania nano particles as raw material	BTO nano particles
a SAD01-W Primary particle diameter = 5 nm		
b STS-01 Primary particle diameter = 5 nm, secondary particle diameter = 50 nm		
c STS-21 Primary particle diameter = 50 nm		

Fig.17 TEM image of titania nano particles as raw material and BTO nano particles respectively.

XRDによる結晶の確認では、計算値付近でチタニアピーク ($2\theta=25^\circ$) が消失した (Fig.18)。ピーク高さについて、モル比に対し回帰分析したところ、計算値付近でX軸と交わることも確認された。以降はこの元素比を採用することとした^{16,17)}。

ガラス組成の分野では、チタンは骨格元素、バリウムは交換可能な準骨格元素に分類されている。水熱合成中もシラノール基直下にチタンが優先的に配置することで、予想の通り、得られたチタン酸バリウム結晶はチタンで終端していると考えられた。

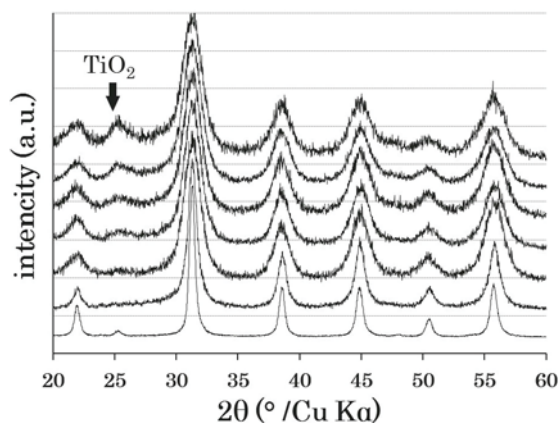


Fig.18 XRD charts of nano particle obtained from the original reaction; heating the surface treated with titania nano particle with silane coupling reagent and barium hydroxide. The molar ratio of Ba/Ti was changed sequentially. From the top to the bottom, the charts corresponding to Ba/Ti = 0.60, Ba/Ti = 0.65, Ba/Ti = 0.70, Ba/Ti = 0.75, Ba/Ti = 0.83 and Ba/Ti = 1.0 respectively. The bottom chart represents the BTO particle (ϕ 100nm, Ba/Ti=1) obtained from the conventional hydrothermal reaction. As the Ba/Ti increased, representative TiO_2 peak (observed at $2\theta = 25^\circ$, T25) lowered. When Ba/Ti = 0.83, T25 was almost disappeared.

3.3 耐光性と分散性の検証

課題であった光触媒活性による樹脂の分解の抑制を確認するため、KBM-7103の9mol%をオクタデシルトリメトキシシラン (以下ODS) に置き換えた (Fig.19)。チタン酸バリウムナノ粒子の疎水性を高めることで、 $n^p=1.450$ のマトリクスに10vol.%分散させて、 $n^p=1.497$ の光学特性評価用の膜を得ることが出来た。ここから算出できる被覆込みでのナノ粒子の屈折率は $n^p=1.92$ であった。コアであるここで作製したチタン酸バリウム正味の屈折率はわからないが、被覆に用いたKBM-7103等から推定すると、バルクの値 ($n^p=2.4$) と比較して若干低かったと考えられる。ナノ粒子は界面部分が多いため、全体として結晶性が低かった可能性が考えられる。一方で、コンポジットの耐光性は大きく改善された (Fig.20)。

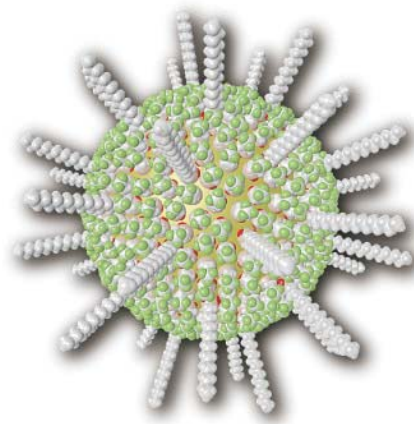


Fig.19 Image view of the particles with a diameter of 6.4 nm surface-treated with KBM-7103 replaced by a 9mol% of ODS.

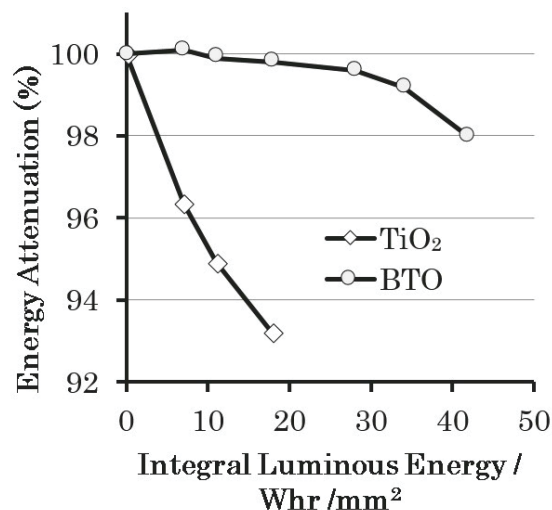


Fig.20 The result of the light resistance test of the $5\mu\text{m}$ thick composite membrane containing 10 vol% of BTO and TiO_2 in 2-hydroxybutyl acrylate. The vertical axis indicates the ratio (initial=100%) of penetrated energy of 405nm laser. Whereas the degradation occurred immediately after the start of the test in the TiO_2 -containing film, in the BTO-containing film was observed a certain stable period.

シランカップリング剤による被覆の程度を確認するため、KBM-7103の一部をトリエトキシ-1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルシランに置き換え、水酸化バリウムを用いないこと以外は同様の方法で、中空シリカ ($n^p=1.29$) を処理した。その結果、CYTO P[®]Sタイプ ($n^p=1.34$) に、粒子正味で33vol.%分散させることが出来た。得られたコンポジット溶液を成型後にオープンで乾燥させた写真を示す (Fig.21)。屈折率は試算に極めて近い $n^p=1.323$ であった。CYTOP[®]Sタイプは、末端がカルボキシ基ではなく CF_3 基で、酸の法則が利用できないことから、シランカップリング剤による被覆で付与されたフッ素親和性のみで分散したことになる。

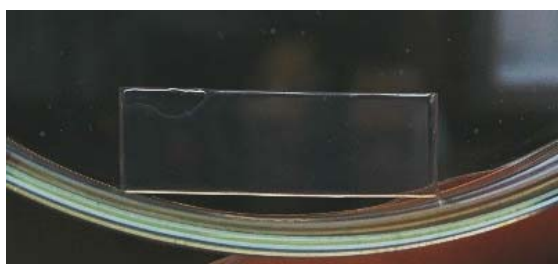


Fig.21 CYTOP®S-type composite piece (0.5mm thick) including 33 vol. % of hollow silica.

4. まとめ

CYTOP®Aタイプにチタニアナノ粒子を分散させた透明コンポジットを試作した。有機官能基との界面における相互作用（酸の法則）により、無機粒子が安定して分散する原理を応用し、粒子を高含有量に有機相へ分散させる手法を開発した。また、サイトップ以外の他の有機マトリクスと金属酸化物粒子との組み合わせでもコンポジットを作製することを示した。さらに、市販のチタニアを表面処理後に水熱合成に供することで、チタニア代替材料としてのチタン酸バリウムの実用応用の可能性を示した。このプロセスは、シランカップリング剤や粒子の組成を変えても基本操作は変わらないので、本報告に記載した以外の他の材料への応用が期待される。

—引用文献—

- 1) L. H. Lee and W. C. Chen, *Chem. Mater.*, **13**, 1137-1142 (2001).
- 2) R. J. Nussbaumer, W. R. Caseri, P. Smith and T. Tervoort, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 44 (2003).
- 3) M. Xiong, S. Zhou, L. Wu, B. Wang and L. Yang, *Polymer*, **45**, 8127-8138 (2004).
- 4) H. W. Su and W. C. Chen, *J. Mater. Chem.*, **18**, 1139-1145 (2008).
- 5) A. Fujishima and K. Hashimoto, *TiO₂ Photocatalysis; its application to self-cleaning, anti-bacterial and air purifying materials*, National Institute of Informatics (1998).
- 6) 特開2011-246547.
- 7) <http://www.agc.com/kagaku/shinsei/cytop/about.html>
- 8) 特開平7-112126
- 9) G. A. Parks, *Chem. Rev.*, **65**, 177-198 (1965)
- 10) 特許第5471084号
- 11) M. Kuwabara, N. Kurata, M. Ogata, Y. Yamashita and M. Arimura, *Ceramics*, **36**, 412-416 (2001).
- 12) B. Li, X. Wang and L. Li, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 292-298 (2003).
- 13) R. Motoba, *J. Ceram. Soc. Japan*, **117**, 388-391 (2009).
- 14) S. Komarneni and H. Katsuki, *Ceram. Int.*, **36**, 1165-1169 (2010).
- 15) H. Katsuki and S. Komarneni, *J. Ceram. Soc. Japan*, **119**, 525-527 (2011).
- 16) 特開2007-248206
- 17) H. Nomoto, Y. Mori, H. Matsuo, *J. Ceram. Soc. Japan*, **122**, 129-133 (2014)