

# Injection 法による複合粒子の合成

中村 浩之・陶山 容子  
島根大学総合理工学部物質科学科

Preparation of composite particles by an injection method.

Hiroyuki NAKAMURA and Yoko SUYAMA

*Department of Material Science, Faculty of Science and Engineering, Shimane University.*

(Received September 19, 1997)

## Abstract

A composite particle is defined as a particle in which more than two phases are included. Ceramic composite particles are intensively investigated for many applications including raw materials of ceramic composites, pigments and magnetic materials. As composite particles has many kinds of applications, various kinds of materials, morphologies and structures are required. From this point of view, we have developed a new preparation method of composite particles. In the method, composite particles are prepared by injecting raw material solution into the precipitant solution in which core particles are dispersed. By the method, composite particles whose core particles dissolves in the raw material solution of coating layer, or whose coating layers have graduated composition, mixed composition, or multi-layer in arbitrary order are expected to be possible to prepare. Preparation of a few kinds of composite particles using the injection method, and effect of reaction conditions on the particle morphology are discussed.

## I. はじめに

近年、微粒子に新たな機能を持たせる研究が多く行われているが、微粒子の機能化が進んでその応用範囲が広がるにつれ、微粒子の形態及び構造を制御して目的に応じた粒子を作成する「微粒子設計」<sup>1)</sup>の必要性もますます大きくなってきている。微粒子設計を行う際には、その粒径、形態、組成などの制御が行われるが、より高度な機能を持つ粒子として、複合粒子の設計を必要とする場合も多い。複合粒子（複合粉末ともいう）とは一つの粒子中に二つ以上の相を持つ粒子のことをいい、被覆型と相分散型に大きく分けられる（図1）<sup>2)</sup>。図1にみられるように、被覆型複合粒子はA相をB相が被覆した構造を持っており、相分散型複合粒子はA相中にB相が分散した構造を持つ。このほかにも、相分散型複合粒子と被覆型複合粒子の中間的な構造を持つ、傾斜型複合粒子が基本的な構造として考えられる<sup>3)</sup>。この3種類の構造を基本構造として、各複合粒子には様々なバリエーションを考えることができる。被覆型複合粒子については、多重被覆膜や混合被覆膜、組成傾斜被覆膜、粒子分散被覆膜等の被覆膜を持つ複合粒子（図2）といった構造を考えることができる。このような構造を持つ被覆型複合粒子はこれまで殆ど見られないが、このような粒子を形成することができ

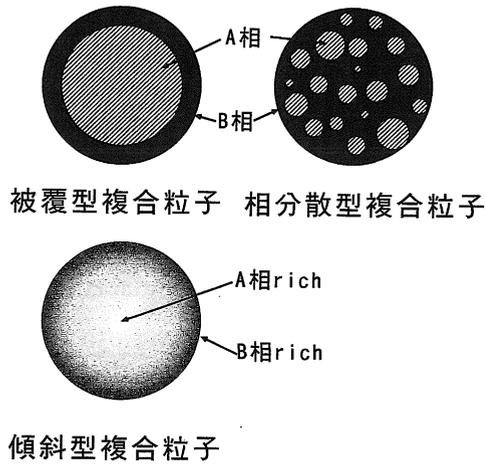
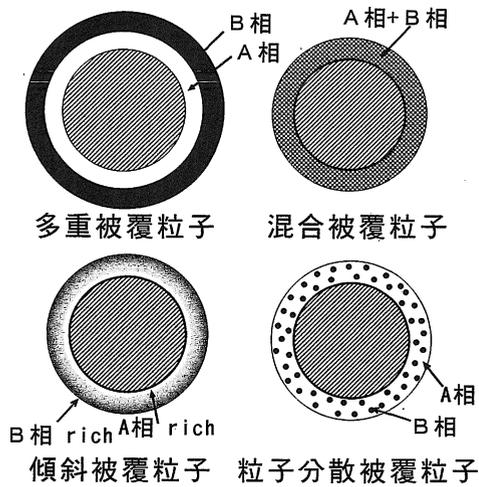
図1 複合粒子の基本的な型<sup>2,3)</sup>

図2 被覆型複合粒子のバリエーション

ると、より多彩で精密な複合材料の構造制御が可能になると期待される。

本報では、セラミック原料粉体としての複合粒子を中心にその製造方法及び応用について述べ、複合粒子の新しい合成法である Injection 法について解説する。

## II. セラミック複合粒子の利用

複合粒子は、その形態及び構造を制御することで、DDS（ドラッグデリバリーシステム）

機能を持つ薬剤や、顔料、磁性材料など、広い分野に応用されている。

ある機能を持つ材料と別の機能を持つ材料を組み合わせることによって、それぞれの機能を効果的に発現させる、もしくは新しい機能を発現させるという複合材料の開発は様々な分野で行われている。セラミックスの微細構造は材料全体の特性に大きな影響を与えるため、複合材料を作製する際には、その微細構造を上手に制御することが特に重要になる。例えば、セラミックスは硬い材料であるが、もろくて信頼性が低いため、微粒子や針状粒子、ファイバーなどを分散させて高強度化させる。この際、分散相の分散が均一でないと強度が低い部分ができ、そこから破壊が起こる。つまり、材料の一部分の低い特性が材料全体の強度を低下させることになる。このため、分散相をより均一に分散させるといった微細構造の制御が必要になる。

現在、セラミック複合材料を合成する際、最も広く用いられている方法は、二種またはそれ以上の種類の原料粉末を混合し、それを焼結する方法である。この方法は非常に簡便な方法であり、工程の数も少ない。しかし焼結は基本的に固相反応であるので、原料粉末のパッキングの状態がそのまま焼結体の微細構造に反映される。即ち、得られる複合材料の微細構造は原料粉末の大きさや凝集状態、混合状態等に大きく影響される。より厳密な微細構造の制御法の一つとして考えられるのが、複合粒子の利用である。つまり、あらかじめ希望するような構造の複合粒子を作成しておき、それを基本単位として成形体を作成して焼結を行うと、複合材料の構造制御を行いやすいと考えられる(図3)。このような観点から、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  被覆 SiC ウィスカー<sup>4)</sup>または板状 SiC 粒子<sup>5)</sup>、ZnO 被覆  $\text{ZrO}_2$  粒子<sup>6)</sup>、 $\text{SiO}_2$  被覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  粒子<sup>7)</sup>、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  被覆  $\text{ZrO}_2$  粒子<sup>8)</sup>、YSZ 被覆 SiC 粒子<sup>9)</sup>  $\text{SiO}_2$  被覆  $\text{Al}_2\text{O}_3$  粒子または SiC ウィスカー<sup>10)</sup>等の被覆型複合粒子を用いたセラミック複合材料の製造がなされ、焼結性の向上や、分散相の均一性の向上、機械的強度の向上等が報告されている。

このほかに、被覆型複合粒子は湿式成形の際の分散粒子の表面改質<sup>11,12)</sup>や、焼結助剤の均一添加<sup>13-15)</sup>、難焼結性複合酸化物の焼結性の向上<sup>16)</sup>、等の目的で用いられる。表面改質や助剤の均一添加の場合はなるべく均一な被覆が必要になるが、被覆量はさほど多くなくても良い。難焼結性複合酸化物の焼結に利用する場合は、その複合酸化物の構成成分のうち焼結性の良い方で被覆を行い、焼結し、それと同時に反応させて複合酸化物を形成する手法であるため、ある程度厚い被覆が必要になる。

被覆型複合粒子を粒子のまま利用する場合もある。この例としては、コア粒子となる成分の反応を抑制する場合<sup>17-19)</sup>が挙げられる。この場合には緻密な膜が必要になるが、グラファイトに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を被覆した場合、1 wt%程度の添加(被覆膜厚計算値 $\sim 1.5$  nm)でも酸化率を56%から43%に減少できた<sup>18)</sup>と報告されている。この他にも、黒色の磁性粒子への着色<sup>20)</sup>、青色蛍光体<sup>21)</sup>、中空粒子<sup>22,23)</sup>、高保磁力磁性粒子<sup>24)</sup>など様々な用途に応用され、その用途に応じて物質の種類、大きさ、被覆厚さ等に様々な要求がある。

相分散型複合粒子はナノコンポジット等の2つ以上の相を持つ複合材料を製造する場合<sup>25-27)</sup>、複合酸化物等の多成分からなる単一相のセラミックスを製造する場合<sup>28-30)</sup>に用いられる例が多い。複合酸化物を相分散型複合粒子から合成する場合には、分散している粒子の大きさが小さく、また、粒子中での分散粒子の分散の均一性が高いほど低温で単相の複合

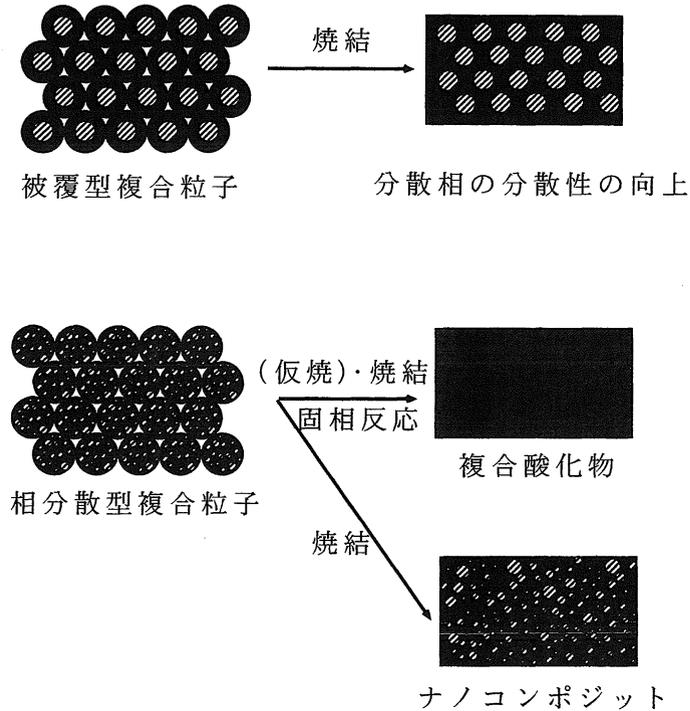


図3 複合粒子によるセラミックスの構造制御

酸化物が得られやすいと考えられる。

材料のより精密な制御のためにはその構成要素をより小さくするのが一つの方向である。そのため的手段としてより微細な粒子を作成し、利用することも考えられるが、粒子が微細になればなるほど、その高い表面活性のために非常にハンドリングが困難になる。一方複合粒子を用いると粒子の見かけの大きさはある程度大きい、その構成要素は小さい。この見地から見ると、複合粒子は、超微粒子を予め condense した粒子という見方もでき、その形態及び構造を制御することにより応用範囲は更に広がると期待される。

### Ⅲ. 複合粒子の製造方法

工業的に複合粒子を製造することを考えると、簡便で、安価で、大量生産に適した方法が望ましく、微粒子設計の立場からは、粒子の形態・構造のより精密な制御が可能で、凝集の少ない粒子が得られる方法が望ましい。一方、利用目的によって、用いる物質の種類、複合粒子の大きさ、被覆型複合粒子における被覆の均一性や緻密さ、被覆膜の厚さ、相分散型複合粒子における分散粒子の大きさや分散の均一性などに対しては多種多様の要求がある。その

ため、様々な方法により、目的に合う物質、形態、構造からなる粒子の合成が試みられている。

複合粒子の製造方法は、大きく分けて、①固相法、②液相法、③気相法の三つに分けられる。一般的に量産性は固相法、液相法、気相法の順に優れており、形態や構造の制御は気相法、液相法、固相法の順に行いやすいといわれている。

固相法では、メカノフュージョン法や、造粒法等が挙げられる。メカノフュージョン法<sup>31,32)</sup>は、A相(核粒子)とB相(微粒子)を混合した粉体に強い圧力を与え、A相にB相微粒子を埋め込む等して被覆を行う、もしくはA相内にB相の粒子を分散させる方法である。同様に、粉体に強い機械的エネルギーを与えて複合粒子を製造する方法に、高速気流中衝撃法<sup>33)</sup>や金属におけるメカニカルアロイング<sup>34)</sup>等を挙げることができる。メカニカルアロイングでは金属に大きなひずみエネルギーが加わるため、その後の構成物質間の反応も起こり易くなるという報告<sup>34)</sup>や、ナノオーダーの混合もなされるという報告<sup>35)</sup>もある。造粒法は、今のところ、セラミックス材料ではなく高分子材料であるDDS等に用いる放出制御粒子を製造する際によく用いられる方法である。粒径の大きいもの(mmオーダー)はパン等で、小さい物は流動層等で流動化させた粒子にスプレーする方法がとられる。この方法は、被覆層を外からスプレーし、導入する形をとるので、被覆の途中からでも被覆原料を変えることにより被覆層の種類を変えることができ、容易に被覆層構造の設計ができる<sup>36)</sup>。また、バインダーを噴霧することにより粒子を造粒させ、相分散型複合粒子を作ることでもできる<sup>37)</sup>。ただし、核粒子が小さくなりすぎると流動化が困難になり、また、粒子の凝集も起こり易くなるので、現在のところ、50  $\mu\text{m}$ 以下の粒子の製造に用いることは難しい<sup>36)</sup>。

液相法は、ある程度量産性があり、形態及び構造の制御も比較的行いやすいため複合粒子の合成法が多数開発されている。液相法により被覆型複合粒子を得る代表的な方法として、ヘテロコアギュレーション法と、沈澱法をあげることができる。ヘテロコアギュレーション法<sup>38)</sup>は、核粒子と反対電荷の被覆相粒子を核粒子上に凝集させる方法である。この方法は、核粒子と被覆相粒子からなる懸濁液を作り、pH等の条件を整えれば被覆相粒子を核粒子上に凝集させることができるが、その凝集が反対電荷を持つ粒子表面間の引力に起因しているので、2層以上の厚い被覆は難しい。沈澱法は、セラミック複合粒子の作成に現在最もよく用いられている方法であり、その中でも最も広く用いられている方法がアルコキンド法<sup>39,40,41)</sup>と均一沈澱法<sup>42,43,44)</sup>である。沈澱法の場合、被覆状態の制御を行うためには、析出速度の制御が大きなキーポイントになる<sup>45,46)</sup>。アルコキンド法では、温度、アルコキンドの濃度、水の量、pH等によって、均一沈澱法では、反応温度、沈澱剤前駆体濃度等によって被覆層の析出速度の制御を行うことが可能である。アルコキンド法の場合、アルコキシル基が被覆体同士の合体を抑制する役割を果たし、より凝集・合体の少ない粒子を与えやすいという報告もあるが、均一沈澱法の方が、安価な無機塩を原料として用いることができること、および水を溶媒として用いることができることから、多く利用されている。均一沈澱法を用いて攪拌等の実験条件を選べば、1  $\mu\text{m}$  くらいの膜厚を持ち、殆ど凝集・合体のない複合粒子が得られる<sup>47)</sup>。最近では更に、無機塩を原料として用い、炭酸水素塩を沈澱剤として少しずつ加えて被覆層を析出させる方法<sup>48)</sup>も提案されている。この方法を用いると、均

一沈澱法のような大過剰の沈澱剤も必要でなく、しかも室温で被覆が可能であり、より低コストで均一沈澱法によるものと匹敵する被覆粒子が製造できる。また、Ti等の加水分解しやすい金属塩については、その水溶液を加熱するなどして加水分解を促し、コア粒子上に水酸化物を沈澱させて被覆を行う方法<sup>49)</sup>を用いることもできる。さらに、沈澱法により得られた複合粒子を窒化することにより窒化物被覆膜を得た例<sup>50)</sup>もある。

金属により被覆された複合粒子を液相法により合成する際には、無電解メッキを行う方法がとられる場合が多い。これは、溶液中の金属イオンを還元し、金属として基板上に析出させる方法である。無電解メッキを行う場合、浴中に微粒子が存在すると浴の安定性が悪くなって金属の急激な析出が起りやすくなり、ハンドリングが悪くなるといわれている。このため、金属の析出速度を抑える必要があり、還元剤とメッキ液を外部から徐々に加える方法<sup>51)</sup>や、浴温度や安定剤を適切に選択する方法<sup>52)</sup>等を用いてAu-Ni, Ni-P, Agにより被覆された複合粒子が合成されている。

液相法では、以上の方法の他にもコア粒子と被覆層物質の溶解度の差を利用したイオン交換法<sup>21)</sup>、有機溶媒中に分散させたコア粒子のまわりに被覆層原料を溶解させた水溶液を吸着させ、それを加水分解させるナノコーティング法<sup>53)</sup>、アルコキシド溶液を核粒子のまわりに付着させ、それを加水分解、乾燥させる方法<sup>17-19)</sup>、W/O/W エマルジョンを用い、原料塩を溶解させた water pool 表面で反応を起こさせてマイクロカプセルを製造する方法<sup>54)</sup>、噴霧熱分解法による被覆粒子の製造<sup>55)</sup>等があげられる。それぞれの方法は、操作の簡便さや、用いられる原料の種類、得られる被覆粒子の形態・構造等に特徴がある。

気相法 (chemical vapor deposition, CVD) 法による被覆型、もしくは相分散型複合粒子の合成はかなり以前からなされている<sup>56)</sup>。これは、反応に関する温度、濃度、時間または空間などのパラメータ制御を利用した速度論的制御<sup>3)</sup>が比較的行きやすいためといわれている。その他、熱プラズマを用いた高温場に物質を供給して超微粒子を発生させた中にコア粒子を導入し、生成直後の活性の高い超微粒子をコア粒子の表面に強く固定化させる熱プラズマ法<sup>57)</sup>や、気相中で生成した粒子を別の材料のガス中に導入し、その上に粒子を析出させるガス中蒸発法<sup>58)</sup>もある。気相法では、非酸化物の合成が行いやすいという特徴もある。しかし、前に述べたように、一般的に反応種の密度が低い気相法は、液相法、固相法に比べると生産効率がよいとはいえない。そのため、サブミクロンオーダーの微粒子を緩く凝集させて、流動層を用いて流動化させ、CVDにより被覆する試みも報告されているが、この報告では粒子同士の凝集を完全に解くことはできないようで、前述の溶液法で得られた被覆粒子ほど均一な被覆はなされていないようである<sup>59)</sup>。一方で、 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  ウィスカー (直径  $1\ \mu\text{m}$ 、長さ  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$ ) もしくは粒径  $10\text{--}20\ \mu\text{m}$  のアルミナ粒子をガラスチューブに入れてそれを回転させながら CVD により被覆を行うと  $0.1\ \mu\text{m}$  程度のほぼ均一な被覆厚を持つ粒子が得られた<sup>60)</sup>との報告がある。

一般的に、形態及び構造が制御された粒子の合成は気相法が最も行きやすいと考えられるが、気相法は量産性に優れているとは言えない。一方で固相法は量産性には優れているが、形態及び構造が制御された  $1\ \mu\text{m}$  程度の以下の微粒子を大量に製造する方法とは今のところ言い難い。液相法はこれまで複合粒子の合成が最もよく行われてきた方法で、量産性もさほ

ど悪くない。

#### IV. 液相からの複合粒子の生成機構

複合粒子には様々な種類があり、またその合成方法も様々である。液相からの粒子生成機構には①粒子の衝突・凝集、あるいは②不均一核生成と成長がある。①の代表的な例としてヘテロ凝集を挙げることができる。粒子分散型複合粒子の多くの合成法がこの機構によると考えられる。この機構によって複合粒子が形成される場合、粒子の凝集を保つために静電エネルギーあるいは表面自由エネルギーを利用している。表面エネルギーの低下を利用して粒子同士を凝集させる場合には粒子が小さいことが望まれるが、その数が多いと被覆相を形成するはずであった粒子同士の凝集が先行し、構造が不均一になる可能性が考えられる<sup>61)</sup>。均一沈澱法により被覆を行う場合にもこのような機構で被覆がなされることが可能性として挙げられている<sup>45)</sup>が、実際にそれを確かめた例はみあたらない。一方で、CVD による被覆粒子の合成の場合には、粒子の凝集体を含む機構により被覆がなされるとの報告<sup>60,62)</sup>がある。

②の代表的な例としてエピタキシャル成長<sup>24)</sup>を挙げることができる。この機構は、一般に不均一核生成及び成長が均一核生成よりも起こりやすいという熱力学的な規則を利用している。均一沈澱法やアルコキッド法等による被覆粒子の合成もこの方式によるという考察<sup>45,46)</sup>もある。もし均一沈澱法やアルコキッド法がこの方式によりなされていれば、図4に示すラメールのダイアグラム<sup>45)</sup>から想像できるように、析出する物質の過飽和度が均一核生成のための臨界過飽和度を越えると均一核が生成して別個に粒子が生成するために、そのような条件は被覆粒子の合成には適さないことになる<sup>45,46)</sup>。この観点から、アルコキッド法や均一沈澱法により被覆粒子を合成する際には、被覆層物質の過飽和度を反応の間中低く抑える

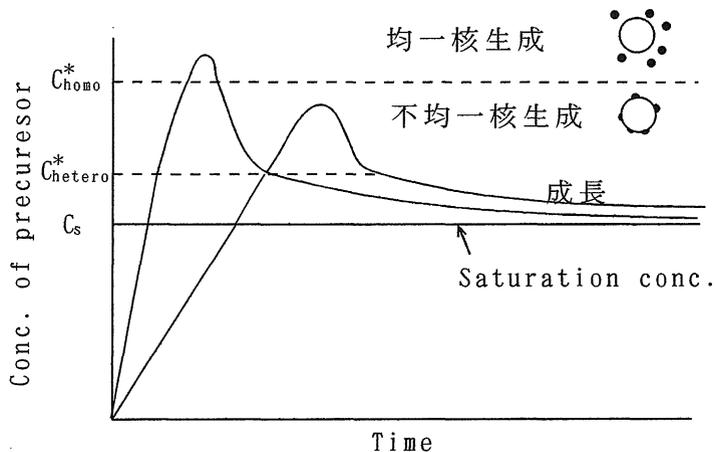


図4 La Mer ダイアグラム<sup>45)</sup>

ように気が配られている。

## V. Injection 法による被覆粒子の合成<sup>61,63)</sup>

### V-1. Injection 法

複合粒子の合成方法として、液相法、中でも水溶液を溶媒とし、原料として無機塩を用いる均一沈澱法は、低コストで実用化しやすい方法と言える。表1は、種々の金属水酸化物が生成するpHを示している<sup>64)</sup>。この表から、金属イオンの種類によって析出pHはかなり異なっており、強酸性溶液にしか溶けない金属イオンもあることが判る。均一沈澱法ではコア粒子を懸濁させた被覆層原料溶液のpHを徐々に変化させ、コア粒子上に沈澱を生じさせて複合粒子を合成する。このため、原料溶液に溶解するようなコア粒子の使用は困難であり、多重被覆膜を形成する際の被覆の順番を自由に設定することも難しいと考えられる。同じ理由により、析出pHがかけ離れている2種以上の物質が混合された被覆膜や、傾斜型の被覆膜を持つ複合粒子も合成しにくいと考えられる。析出pHの違う2種以上の物質からな

表1 金属水酸化物が生成するpH域<sup>64)</sup>

金属イオン	価数	pH	金属イオン	価数	pH
Ca, Sr, Ba	II	13-14<	Ga	III	2<pH<8
Mg	II	11-12<	In	III	4<pH<14
Al	III	4-5<pH<8-9	Mn	II	9-10<
Be	II	6<pH<10-11	Ni	II	7-8<
Fe	II	8-9<	Co	II	8<
	III	2-3<		III	1-2<
Cr	II	4-5<pH<14	Zn	II	7<pH<12-14
	III	5-6<pH<11-12	Cd	II	9<
Sc	III	4-5<	Cu	II	5-6<pH<14
Y, Ga, La,			Pb	II	7-8<pH<11-13
Yb	III	7<	Sb	II	<8-10
Ce	III	7-8<	Sn	II	2<pH<11-12
Ti	IV	2<		IV	0<pH<6-12
Zr	IV	3-4<	V	IV	3<pH<8-9
Th	IV	4-5<	Ag	I	9-10<
Nb, Ta	V	0<pH<14			

る複合粒子を合成する方法として、共沈法を挙げることができる。しかし、均一沈澱法による被覆は、IV.液相からの被覆粒子の生成機構に示したように、不均一核生成と成長という機構によるといわれており、もしこの機構により被覆がなされると、析出速度が高い共沈法的な手法は用いにくいと考えられる。一方、アルコキッド法によりシリカやチタニアなどの単分散粒子を合成する際は、数ナノメートルの微粒子が凝集しながら成長し、粒子となる<sup>65,66)</sup>。この場合、他の条件が同じならば粒子間のポテンシャルバリアの大きさは粒径により決まるため、適切な条件下である程度粒子が成長すれば粒子間の衝突が抑えられて、大きさのそろった粒子が得られるという報告がある<sup>66)</sup>。水溶液法においても同様の機構で粒子の合成ができれば、均一核から成長した粒子を凝集させる方法を用いても、粒子の形態及び構造の制御を行うことができると期待できる。

以上の観点から、著者らは、均一核が生成してもある程度粒径が小さくて活性が高いうちにコア粒子と衝突して固定化されてしまえば被覆粒子の合成も可能であると考え、コア粒子を懸濁させた沈澱剤溶液に原料塩溶液を徐々に添加するという単純な方法（Injection 法と呼ぶ）による被覆粒子の合成を試みた。このような方法により被覆粒子が合成できれば共沈法により合成される程度の混合レベルの混合被覆膜の合成は可能になるかもしれない。さらに、原料を外から注入する形とし、しかも注入された原料が比較的短時間ですべてコア粒子の上に固定化されるならば、注入する原料の種類及び組成を変化させることによって、例えば傾斜被覆膜を持つ粒子などの、これまであまり見られないような複合粒子の合成も可能になると期待できる。また、原料塩溶液にコア粒子が浸っていないので、原料塩溶液に溶解するコア粒子の使用も可能になると考えられるし、多重被覆粒子を製造する際に、析出 pH にとらわれることなく自由に被覆する順番を決定できると期待できる。更に、方法が単純で、in situ で合成が可能であるために、適応範囲も広いと期待できる。

この様に、Injection 法によって複合粒子を合成することができれば、複合粒子のパリエーションをこれまで以上に広げることが可能になり、更に、これまでの方法よりも自由な複合粒子の形態及び構造の制御も可能になると期待できる。Injection 法による被覆型複合粒子の合成例を以下に示す。

## V-2. 合成方法

実験装置を図5に示す。沈澱剤として炭酸水素ナトリウムを、被覆相の原料塩としては  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  または  $\text{TiCl}_4$  の塩酸水溶液を用いた。コア粒子には図6に示す炭化ケイ素ウイスキー（平均径=0.5  $\mu\text{m}$ 、平均長さ25  $\mu\text{m}$ ）または炭酸カルシウム粒子<sup>67)</sup>（平均径=約1  $\mu\text{m}$ ）、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  粒子<sup>68)</sup>（平均径=約2.5  $\mu\text{m}$ ）、銀粒子<sup>69)</sup>（平均径=約1  $\mu\text{m}$ ）を用いた。なお、炭化ケイ素ウイスキー以外の粒子は、すべて文献の記述を基にして水溶液中で合成し、乾燥したものをを用いた。コア粒子を100 mlの蒸留水中に懸濁させて15分間超音波分散をかけた後、設定温度のウォーターバス中で所定攪拌数で攪拌しながら150 ml/minのアルゴン-二酸化炭素混合ガスをフラスコ内に10分間流通させた。この溶液に炭酸水素ナトリウムを添加後、ペリスタポンプを用いて被覆層原料水溶液を徐々に注入し、被覆反応を開始した。反応中もアルゴン-二酸化炭素ガスの流通及び攪拌翼による攪拌を続けた。被覆反応の停止

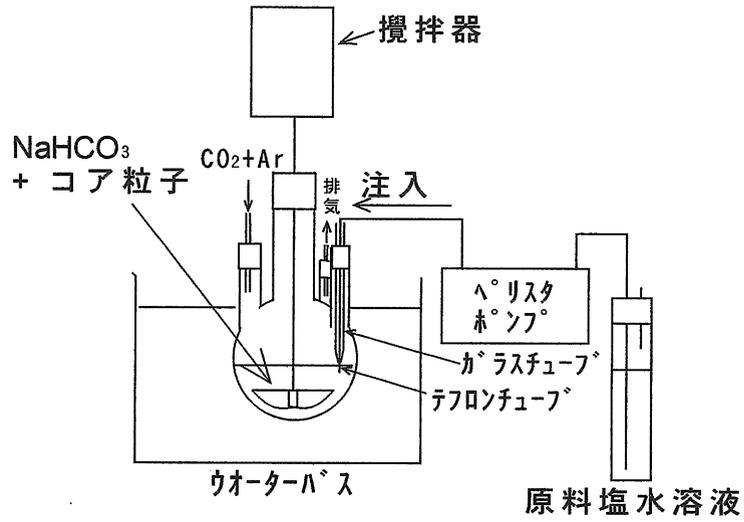


図5 反応装置図

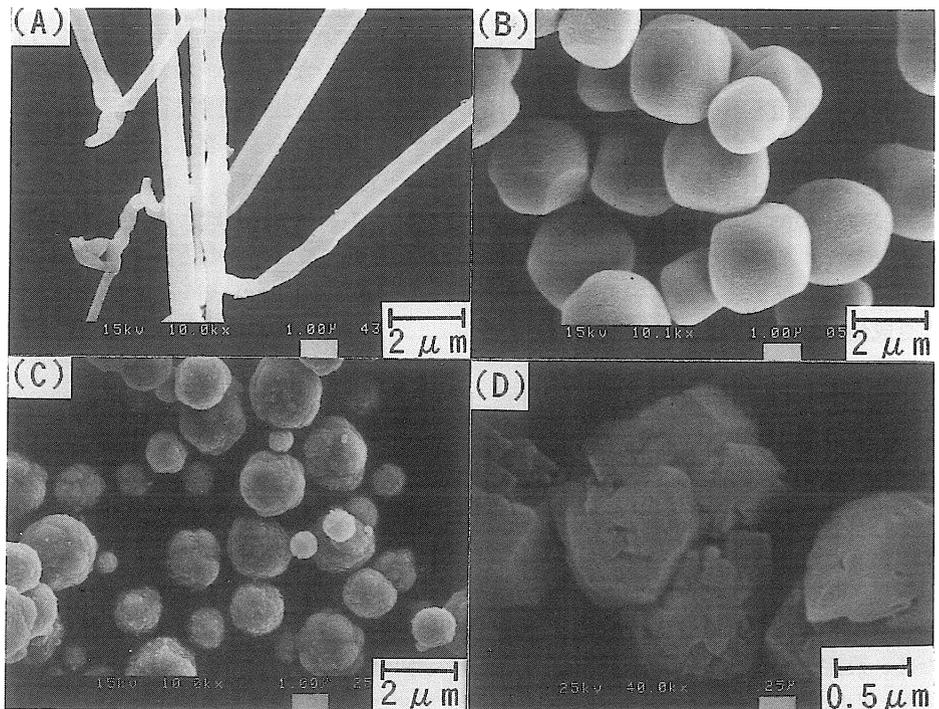


図6 コア粒子

(A)SiC ウィスカー (B) $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (C)Ag (D)CaCO<sub>3</sub>

表2 合成条件

No.	被覆相	原料塩			コア粒子		注入		温度 (°C)	攪拌 速度 (rpm)	写真 No.
		種類	濃度 (mol/L)	[HCl] (mol/L)	種類	濃度 (g/L)	速度 (ml/min)	体積 (ml)			
1	アルミナ水和物	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.3		SiCw <sup>*1</sup>	2.5	0.2	25	25	500	Fig.G (A)
2	アルミナ水和物	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0.3		α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	0.2	25	20	3000	Fig.G (B)
3	チタニア水和物	TiCl <sub>4</sub>	0.1	0.2	Ag	20	0.2	50	20	500	Fig.G (C)
4	チタニア水和物	TiCl <sub>4</sub>	0.15	0.3	CaCO <sub>3</sub>	10	0.2	50	20	3000	Fig.G (D)
5	アルミナ水和物	AlCl <sub>3</sub>	0.3		SiCw <sup>*1</sup>	2.5	0.2	25	25	500	Fig.H(A)
6	アルミナ水和物	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.15		SiCw <sup>*1</sup>	2.5	0.2	25	25	500	Fig.H(B)

雰囲気: ガスを流さず, 容器に栓をして合成を行った. 沈澱剤: 1 mol/l NaHCO<sub>3</sub>

\*1 SiCウイスキー

は被覆相原料の供給を止めることにより行った. 生成物はニトロセルロースメンブレンフィルター (孔径 0.2 μm) で分離後, 蒸留水で洗浄し, 乾燥後, 走査型電子顕微鏡 (SEM) で被覆状態を観察した. なお, 合成条件は表2にまとめた.

### V-3. Injection 法による被覆粒子の合成

図7に本法により合成された粒子のSEM写真を示す. (A)のアルミナ水和物被覆 SiC ウイスキーには被覆層にクラックが見られる. このクラックは, 表面を覆うアルミナ水和物が乾燥する際に収縮して生じる. 均一沈澱法により合成した際も同様のクラックが見られたが, 膜厚が薄くなると見られなくなった<sup>47)</sup>. この様なクラックから, アルミナ水和物被覆層の厚さはコア粒子の径とほぼ同等の約 0.5 μm とかなり厚いことが判った. クラックはどれもウイスキーの長軸と垂直に生じているが, これは被覆層のアルミナ水和物が等方的に収縮しても収縮の絶対量が長軸方向で大きいためである. 他の(B)-(D)の粒子にはこのようなクラックが見られないが, これは, そのような長軸がなく, 収縮量が大きいところがないこと及び, 膜厚が(A)の物に比べると薄いことも要因の一つであろう. (A)の被覆粒子にはまた, その表面がコア粒子の物と比べてかなり粗くなっている様子がうかがえる. この, コア粒子に比べて表面が粗くなっているという状況は程度の差こそあるものの (B)~(D)の粒子にも見られる. さらに, ここに示したすべての粒子に対して, コア粒子の構成元素及び被覆層の構成元素の分布をEPMAにより観察したところ両者の分布は極めてよく一致し, Injection 法によっても粒子の被覆が可能なが確認できた.

ここで特に, 酸性水溶液に溶解する炭酸カルシウム粒子をチタニア水和物 (原料溶液の pH = 0.7) によって被覆できることは注目すべきである. 表1にみられるように, チタニア水和物は低い pH (~2) で析出し, しかもアルカリ性側で溶解しないので, このような粒子を均一沈澱法のような被覆層原料水溶液にコア粒子を懸濁させる方法で合成することは難しい. 注入前の原料溶液の pH は 0.7 であったが, コア粒子を懸濁させた反応溶液に pH 電極を浸して pH を測定しても溶液内の pH は見かけ上均一で, 反応中反応溶液の pH は 8 から 7 に徐々に推移していった. しかし, それでも pH は連続的に変化するはずなので, 注入後, 0.7-7 の間の値をとる領域は反応溶液中のどこかに存在するはずである. このことか

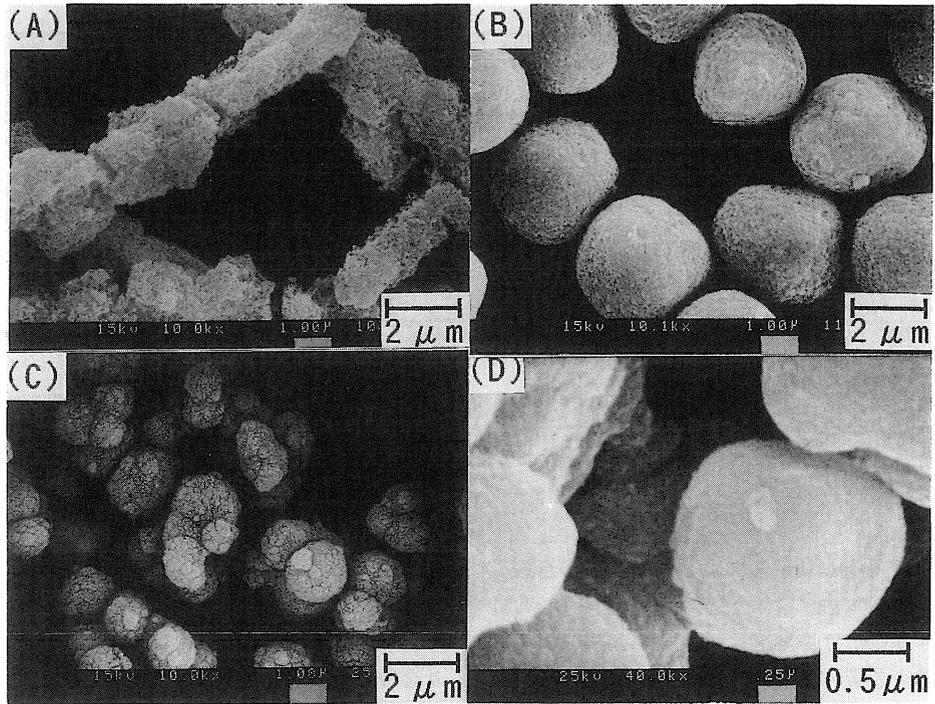
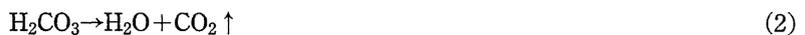
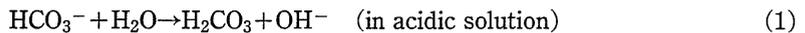


図7 被覆粒子 (合成条件: 表2 No. 1-4)

- (A) アルミナ水和物被覆 SiC ウィスカー
- (B) アルミナ水和物被覆  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$
- (C) チタニア水和物被覆 Ag
- (D) チタニア水和物被覆  $\text{CaCO}_3$

ら、低 pH 域は非常に小さいと考えられ、核粒子がこの領域に入ってもすぐに抜け出ると考えられる。これが核粒子を溶解するような原料塩溶液による被覆が可能な原因であろう。

以上の考察から、反応溶液は図8の様になっていると思われる。この図では、加えられた金属塩水溶液により生じる酸性の領域を析出ゾーンと記載しているが、このゾーン内で沈澱剤の炭酸水素ナトリウムが加水分解して pH を上昇させていると考えられる。金属塩は pH の上昇に伴い下の式のように加水分解すると考えられる。



ここで、 $\text{M}^{n+}$  は被覆層原料イオンを示す。

被覆層を形成する物質の核生成がこの領域で起こるとすると、被覆層物質の微粒子の数密

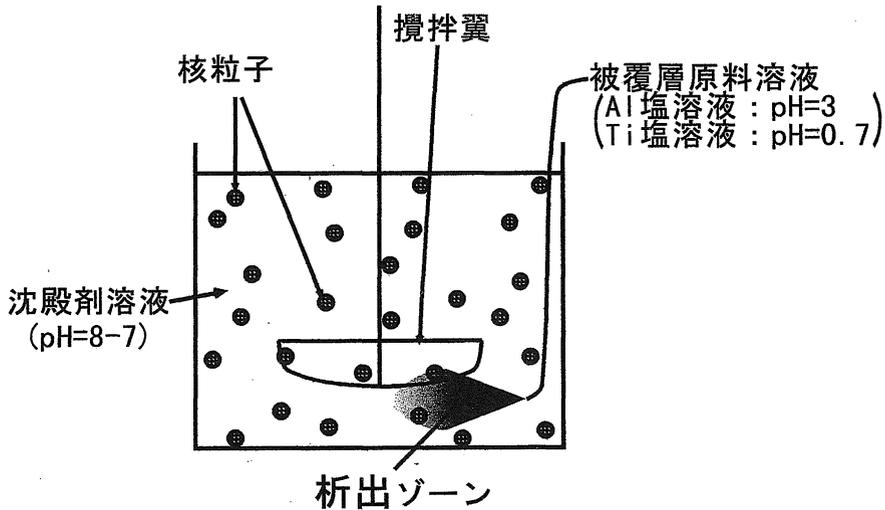


図8 Injection 法による被覆のモデル

度はこの領域で最も高くなるはずである。さらに、本実験で主に用いた条件（沈殿剤濃度 = 1 mol/l）下で表面電位がかなり大きい ( $\Psi_0 = |50|$  mV) と想定して DLVO 理論により計算を行っても、系内は急速凝集領域であると考えられるので、この析出ゾーン内で核生成が起こったとすれば、被覆は主としてこの領域近辺で起こると思われる。なお、(1),(2)の炭酸水素イオンの加水分解の反応速度定数は  $10^{-1}$ - $10^2$  s $^{-1}$  オーダーと、一般的なイオン反応の反応速度定数に比べると非常に小さい<sup>70)</sup>。

沈澱法による被覆粒子の合成の場合には、可能性として2つのプロセス、つまり、①均一核生成とそれに由来する粒子と核粒子との合体、もしくは、②不均一核生成とそれに続く成長、が考えられる。ここで、プロセス②による被覆の場合には、コア粒子が一度被覆相物質で覆われたあとはそれが成長することになるので、被覆膜がある程度厚くて非晶質であると、その表面は滑らかになると考えられる。しかし、ここに示された粒子の被覆層はX線的に非晶質であったにもかかわらず、図7に示したように、その表面はコア粒子表面に比べると粗い。一般に均一核が生成する条件では不均一核が生成する<sup>71)</sup>はずなので、不均一核の生成が全くないとは言えないが、以上の議論から、本法の場合には①のプロセスが被覆膜の形成に大きく寄与していると考えられる。

これまで、均一沈澱法を用いてアルミナ水和物による被覆を行った例<sup>5,42,44,45,47,48,72,73)</sup>を見ると、いずれも原料塩として硫酸アルミニウムが用いられてきた。これは、硫酸アルミニウムを原料とすると硫酸イオンが沈澱生成に関与して pH 4 程度から徐々に析出反応が起こり<sup>74)</sup>、被覆粒子が得られやすいからである。しかし、硫酸アルミニウムを用いると生成物中に硫酸イオンが取り込まれ、これが900°C付近まで分解しないため、他の塩を用いた場合と比べるとかなり高い温度での仮焼が必要となる。一方、均一沈澱法を用いて硝酸アルミニ

ウムや塩化アルミニウム等を原料とした場合には、pH 6 付近から急激にアルミナ水和物が析出し始めるために厚い被覆膜を持つ被覆粒子は得られない<sup>73)</sup>。ここで、Injection 法を用いた場合には、均一核が存在しても被覆が可能であると考えられる。そこで、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、または塩化アルミニウムを用いて被覆を行った。その結果、図 9 に示すように、すべての原料塩を用いて被覆が可能であり、Injection 法によれば、ある程度早い析出速度を持つ物質による被覆も可能であることが判る。

均一沈澱法で被覆粒子が得られなかった系でも Injection 法を用いると被覆粒子が得られたのは、生成する均一核の数密度が低いためと考えられる。つまり、均一沈澱法の場合は、一度に大量の均一核が生じているためそれらがネットワークを作って安定化しやすいが、Injection 法の場合は均一核の数密度が低く、安定化の前に核粒子と衝突し、固定化されるということが考えられる。

次に、被覆層の形態の観察が行いやすいアルミナ水和物被覆 SiC ウィスカーの合成を行い、合成条件が生成物の形態に与える影響を調べた。アルミナ水和物の原料としては硝酸アルミニウムを用い、沈澱剤としては炭酸水素ナトリウムを用いた。以下に、硝酸アルミニウム水溶液濃度、注入速度、SiC ウィスカー濃度、雰囲気中の CO<sub>2</sub> 分圧、反応温度、攪拌速度、硝酸アルミニウム水溶液の添加方法などの合成条件の影響を調べた結果を示す。

実験の結果、以下の場合によりスムーズな被覆膜を与えることが判った。

- ①硝酸アルミニウム濃度が低い場合。
- ②硝酸アルミニウム水溶液の注入速度が低い場合。
- ③炭化ケイ素ウィスカー懸濁量が高い場合。
- ④二酸化炭素分圧が高い場合。
- ⑤反応温度が低い場合。

また、以下の場合には均一な被覆膜が得られにくかった。

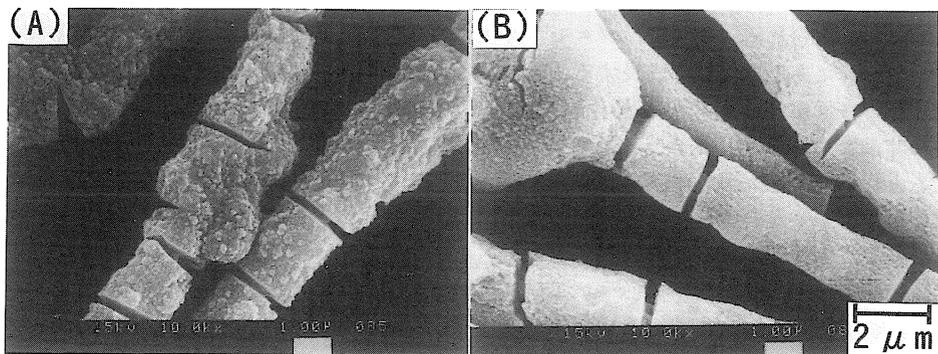


図 9 原料塩種の影響 (合成条件: 表 2 No. 5, 6)

(A) 硫酸アルミニウム

(B) 塩化アルミニウム

(硝酸アルミニウム: 図 7(A))

⑥攪拌速度が低い場合.

⑦硝酸アルミニウム水溶液を滴下した場合.

さらに,

⑧攪拌速度が高い場合は, その表面は若干スムーズになったようにみられたが,  $2\mu\text{m}$  くらいアルミナ水和物の凝集粒子が比較的多数みられた.

粒子の主な被覆機構として, 微粒子の生成とその後のコア粒子への凝集・合体が考えられると上で述べた. 被覆が凝集・合体プロセスによりなされているならば, 図10に示すように, 表面粗さは被覆粒子に衝突する直前の, 均一核から成長した粒子の粒径に依存すると考えられる. また, 一般に粒径が小さい方が活性が高いと考えられるので,

(A)コア粒子と均一核生成により生じた粒子との衝突・付着確率が高いほど,

(B)均一核生成により生じた粒子間の衝突・付着確率が低いほど,

均一核生成により生じた粒子の粒径が小さい段階でコア粒子に衝突して被覆層を形成する確率が高くなり, 被覆がよりスムーズになると考えられる. また, 均一核生成により生じた粒子の数密度は析出ゾーン内で最も高いと考えられる. このため, 上記(A),(B)には, 析出ゾーンの大きさ及びその中でのコア粒子と被覆層物質の量が影響を与えると考えられる. これらの観点から, 上記①~⑧の結果を考察すると, ①の場合, 被覆層原料でアルミニウムイオンの絶対的な注入量が少なくなるので, 均一核の生成数速度が低くなって, その数密度が低くなり, (B)の理由により被覆がよりスムーズになると考えられる. ②の場合も①の場合と同様の理由で被覆がスムーズになると考えられる. ③の場合は, 炭化ケイ素ウイスキーの濃度が高いほどコア粒子と均一核生成により生じた粒子との衝突確率が上昇すると考えられ, (A)により被覆がスムーズになると考えられる. 雰囲気中の二酸化炭素濃度の上昇や反応温度の低下により  $\text{HCO}_3^-$  の加水分解速度が低くなることから<sup>70)</sup>④, ⑤の場合は, 炭酸水素イオンの加水分解速度が低くなるほどアルミナ水和物の析出速度が低くなると考えられ, 不均一核生成の割合が高くなり, 均一核の数が少なくなるあるいはアルミナ水和物が析出するま

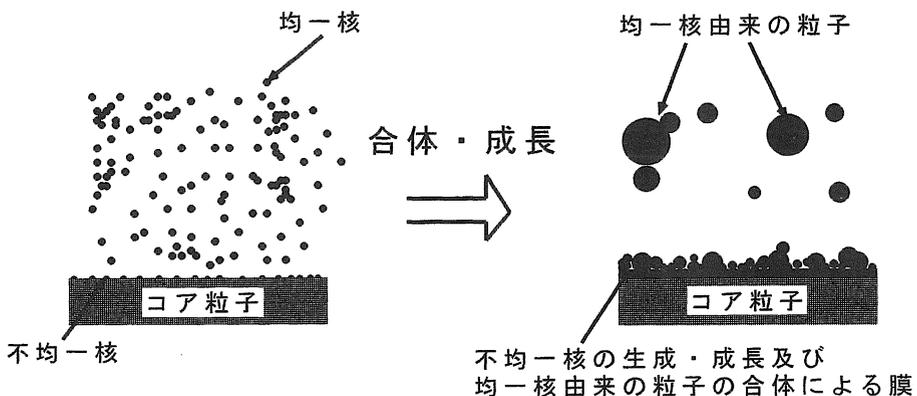


図10 被覆プロセスのモデル

での間の、攪拌による析出ゾーンの広がりが増えることが考えられる。いずれにしても、核粒子の数密度が低くなることが考えられ、(B)の機構により被覆膜がスムーズになったと考えられる。さらに、⑥、⑦の結果は、反応溶液に添加された直後の被覆層原料の存在の偏りが原因と考えられ、そのために(B)と逆の現象が起きて、アルミナ水和物がかなり大きくなってから被覆体と合体する、もしくは分離したまま存在し、均一な被覆がなされにくかったものと考えられる。⑧の結果のうち、攪拌速度を高くすると被覆層表面がスムーズになった結果については⑥の結果と同様に攪拌によるアルミナ水和物の析出ゾーンの広がりが増えるためと考えられる。一方で、1000 rpmで攪拌して得られた生成物には被覆粒子と別に凝集粒子が生成していた。凝集粒子表面の形態は被覆層表面の形態と極めて似ており、凝集粒子の大きさは1-2  $\mu\text{m}$ 程度であった。このことから、これらの凝集粒子も被覆プロセスと同様のプロセスで成長したと考えられ、攪拌数の増加によるずり応力の増大により被覆プロセス中に一度表面に付着したアルミナ水和物粒子が再分離する確率が高くなり、アルミナ水和物同士の衝突確率が高くなって生成したと推測される。

以上のように、Injection法による被覆粒子の生成は、被覆層物質の均一核生成由来の粒子とコア粒子との衝突確率、及び均一核生成由来の粒子同士の衝突確率を考えることで定性的に説明することができる。Injection法により被覆粒子を合成する際は、均一核生成とその後の凝集という機構が被覆粒子の形態・構造に大きく関与していると予想される。

## Ⅶ. ま と め

複合粒子には様々な用途があり、様々な物質・構造を持つ複合粒子が合成され利用されている。今後複合粒子の利用が拡大するにつれ、望まれる物質・構造の種類も更に多彩になると考えられる。そのため、更に新しい粒子の合成方法の開発が必要になる。被覆型複合粒子の新しい合成法の一つとして、Injection法による粒子の合成を行った例を示した。この方法を用いると、被覆層原料溶液に溶解するコア粒子の使用および比較的析出速度が高い原料塩の使用が可能だった。合成条件が被覆構造に与える影響を調べたところ、被覆は微粒子がコア粒子に凝集・合体して起こるため、コア粒子と微粒子との衝突確率が高いもしくは微粒子同士の衝突確率が低い場合により滑らかな被覆膜を与えることが考えられた。著者らは現在、混合被覆膜、多重被覆膜、傾斜被覆膜などの被覆構造の制御を行っているところである。

## 謝辞

Injection法による被覆粒子の合成に関して、中国化工冶金研究所 陳運法副研究員、鹿児島県工業技術センター 広末英晴所長、九州工業技術研究所 立山博主任研究員、木村邦夫主任研究員にご教示、ご助言、ご支援を賜りました。ここに謝意を表します。

## 参 考 文 献

- 1) 小石真純(編); 微粒子設計, 工業調査会(1987).
- 2) 加藤昭夫; セラミックス製造における化学プロセッシングの重要性, セラミックス, **26**, 187-190 (1991).
- 3) 平成2年度超微粒子の製造法と利用に関する調査研究報告書I, 財団法人ファインセラミックスセンター, (1990).
- 4) A. Kato, H. Nakamura, N. Tamari, T. Tanaka, I. Kondo; Usefulness of Alumina-Coated SiC Whiskers in the Preparation of Whisker-reinforced Alumina Ceramics, *Ceramics International*, **21**, 1-4 (1995).
- 5) T. D. Mitchell, Jr., L. C. De Jonghe; Processing and Properties of Particulate Composites from Coated Particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 199-204 (1995).
- 6) C.-L. Hu, M. N. Rhaman; Factors Controlling the Sintering of Ceramic Particle Composites: II, Coated Inclusion Particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2066-70 (1992).
- 7) J.-J. Shyu, Y.-C. Chen; Zirconia-mullite ceramics made from composite particles coated with amorphous phase, *J. Mater. Res.*, **10**, 63-70 (1995).
- 8) C.-S. Hwang, W.-H. Lin; Preparation and Sinterability of Zirconia-Toughened-Alumina Composite Powder., *日本セラミックス協会誌*, **99**, 271-75, (1991).
- 9) 永島聡子, 吉田 健, 中村浩之, 加藤昭夫; YSZ 被覆 SiC 粒子の合成と焼結性, 粉体及び粉末冶金, **40**, 987-92 (1993).
- 10) C.-C. Chen, F.-S. Yen; Effect of amorphous silica coatings on the sintering behaviours of SiC whisker-reinforced  $Al_2O_3$  composites., *J. Mater. Sci.*, **29**, 3215-20 (1994).
- 11) E. P. Luther, F. E. Lange, D. S. Pearson; "Alumina" Surface Modification of Silicon Nitride for Colloidal Processing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 2009-14 (1995).
- 12) W.-H. Shih, L.-L. Pwu, A. A. Tseng; Boehmite Coating as a Consolidation and Forming Aid in Aqueous Silicon Nitride Processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 1252-60 (1995).
- 13) H. Schmidt, G. Nabert, G. Ziegler, H. Goretzki; Characterization and Surface Chemistry of Uncoated and Coated Silicon Nitride Powders, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **15**, 667-74 (1995).
- 14) C.-M. Wang, F. L. Riley; Alumina-Coating of Silicon Nitride Powder, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **10**, 83-93 (1992).
- 15) 高橋康隆, 知崎潤二; アルミナ粉体のチタニアコーティング, *日本セラミックス協会誌*, **96**, 240-46 (1988).
- 16) M. D. Sacks, N. Bozkurt, G. W. Scheffele; Fabrication of Mullite and Mullite-Matrix Composites by Transient Viscous Sintering of Composite Powders. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2428-37 (1991).
- 17) 吉松英之, 武井耕太郎, 三浦嘉也, 矢吹達美, 川端浩二; アルミナコーティング炭酸カルシウム粉末の焼結によるカルシアセラミックスの耐消化性, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 181-87 (1996).
- 18) 吉松英之, 藤原誠司, 小西良平, 宮脇正夫, 三浦嘉也; アルミナコーティング黒鉛粉末の水に対するぬれ性及び耐酸化性, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 929-34 (1995).
- 19) 吉松英之, 尾坂昭義, 三浦嘉也, 川崎仁士; MgO 粒子への  $Al_2O_3$  コーティング, *日本セラミックス協会誌*, **99**, 594-99 (1991).
- 20) 新子貴史; 無電解メッキ法による銀被覆粉体の製法及び光学特性, 粉体及び粉末冶金, **42**, 90-94 (1995).
- 21) Y.-D. Kim, S. Ishizaki, A. Kato; Preparation of  $Ag_2S$ -coated ZnS Particles by an ion exchange method- Effect of Reaction Conditions on the Morphology of Coated Particles, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 943-47, (1996).
- 22) N. Kobayashi, E. Matijevic.; Preparation of Hollow Spherical Particles of Yttrium Compounds., *J. Colloid, Interface Sci.*, **143**, 103-110 (1991).
- 23) 砥綿篤哉, 柘植 明, 山東睦夫, 村瀬嘉夫, コアシェル型複合粒子の芯粒子溶解による中空粒子

- の合成, —チタニア, シリカ中空粒子の調製—, 粉体工学会誌, **32**, 164-69 (1995).
- 24) 雨宮正博, 岸本幹雄, 端山文忠; コバルトエピタキシャル酸化磁性体の合成とその磁氣的性質, 粉体及び粉末冶金, **35**, 183-88 (1988).
  - 25) N. Balagopal, K. G. K. Warriar, A. D. Damodaran; Alumina-ceria composite powders through a flash combustion technique, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 1116-18 (1991).
  - 26) S. Kimoto, K. Hirota, O. Yamaguchi, H. Kume, S. Inamura, H. Miyamoto; Formation and Sintering of Yttria-Doped Tetragonal Zirconia with 50 mol% Alumina Prepared by the Hydrazine Method. *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1694-96 (1994).
  - 27) S.-W. Wang, X.-X. Huang, J.-K. Guo; Wet Chemical Synthesis of  $ZrO_2$ - $SiO_2$  Composite Powders., *J. Euro. Ceram. Soc.*, **16**, 1057-61 (1994).
  - 28) D. J. Sordelet, M. Akinc, M. L. Panchula, Y. Han, M. H. Han; Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet Precursor Powders by Homogeneous Precipitation. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **14**, 123-30 (1994).
  - 29) M. Mizuno, H. Saito; Preparation of Highly Pure Fine Mullite Powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 377-82 (1989).
  - 30) 銭 端芬, 大矢 豊, 中川善兵衛, 濱野健也; チタニアとアルミナの凝集粒子から調製したチタン酸アルミニウムセラミックスの粒子配向性, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **103**, 1022-26 (1995).
  - 31) 内藤牧男; 機械的粒子複合化技術の現状と展望, 粉体と工業, **26**, 31-42 (1994).
  - 32) 加賀 寿, 田谷嘉浩, 矢部勝昌, 桑野 寿, 向井田健一; 粉体及び粉末冶金, **42**, 833-38 (1995).
  - 33) 松本昂士, 渡辺健一, 小野憲次, 小石眞純; ジルコニア被覆水酸アパタイト微粒子の焼結, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**, 958-962 (1996).
  - 34) 李 忠孝, 朝比奈正, 水谷宇一郎, 福永俊晴; メカニカル・アロイニングによる金属間化合物  $MoSi_2$  及び  $Mo_5Si_3$  の作成, 粉体及び粉末冶金, **42**, 200-203 (1995).
  - 35) C. Suryanarayana, G. E. Korth, F. H. Fores, J. Hebeisen; Synthesis of Nanostructured Titanium Aluminides by Mechanical Alloying and Hot Isostatic Pressing., pp 133-41, in *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*, Ed. By D. L. Bourell, The Minerals, Metals & Materials Soc., Pa. (1996).
  - 36) 福森善信, 市川秀喜; 流動層プロセスを用いた医薬品のマイクロカプセル化, 粉体工学会誌, **34**, 536-44 (1997).
  - 37) 小林征雄; 遠心流動造粒プロセスによる経口徐放製剤の放出制御, 粉体と工業, **23**, 50-57 (1991).
  - 38) T. Garino; Heterocoagulation as an Inclusion Coating Technique for Ceramic Composite Processing. *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 514-18 (1992).
  - 39) B. Fegley, Jr., P. White, H. K. Bowen; Preparation of Zirconia-Alumina Powders by Zirconium Alkoxide Hydrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-60-62 (1985).
  - 40) 高橋康隆, 知崎潤二, アルミナ粉末のチタニアコーティング, 日本セラミックス協会誌, **96**, 240-46 (1988).
  - 41) 長谷川正裕, 木俣光正, 石橋昭一郎, 神田良照; シード粒子を利用した金属アルコキッド法による単分散複合微粒子の調製, 化学工学論文集, **21**, 879-85 (1995).
  - 42) S. Kratochvil, E. Matijevic; Preparation and Properties of Coated, Uniform, Inorganic Colloidal Particles: I, Aluminum (Hydrous) Oxide on Hematite, Chromia, and Titania, *ADVANCED CERAMIC MATERIALS*, **2**, 798-803, (1987).
  - 43) B. Djuricic, D. MCGARRY, S. Pickering; The preparation of ultrafine ceria-stabilized zirconia particles coated with yttria., *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 20-23 (1993).
  - 44) H. Nakamura, M. Yoshinaga, S. Nagashima, A. Kato; Preparation of SiC Particles Coated with Alumina Hydrate: Effect of Reaction Condition on Particle Coalescence, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **16**, 1329-35 (1996).
  - 45) A. K. Garg, L. C. De Jonghe; Microencapsulation of silicon nitride particles with yttria and yttria-

- alumina precursors., *J. Mater. Res.*, **5**, 136-42 (1990).
- 46) 東 保男, 野上勝憲, 大島信男; TEOS の加水分解による酸化鉄粒子へのシリカコーティング. *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 646-651 (1992).
  - 47) 中村浩之, 加藤昭夫; アルミナ水和物被覆 SiC ウィスカーの合成—合成条件が被覆構造に及ぼす影響—, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 773-78 (1993).
  - 48) 中村浩之, 山田則行, 安部英一, 立山 博; 沈澱剤前駆体添加法による被覆粒子の合成, *粉体工学会誌*, (印刷中).
  - 49) W. P. Hsu, R. Yu, E. Matijevic.; Paper Whitners. I. Titania Coated Silica, *J. Colloid Interface Sci.*, **156**, 56-65 (1993).
  - 50) R. E. Partch, Y. Xie, S. T. Oyama, E. Matijevic; Preparation and properties of uniform coated colloidal particles. VIII. Titanium nitride on Silica., *J. Mater. Res.*, **8**, 2014-18 (1993).
  - 51) 川上 浩, 竹下淳一; 無電解メッキ法による金属被覆粉体の製造技術の開発, *表面技術*, **42**, 308-313 (1991).
  - 52) 廣田満昭, 栗山靖隆, 鈴木道隆, 大島敏男; 粉体の無電解メッキ, *粉碎*, **37**, 22-27 (1993).
  - 53) 山東睦夫, 淡野正信, 上養義則, 桑原好孝, アルミナ微粒子表面のナノコーティングによるシリカの分散, *粉体工学会誌*, **27**, 170-73 (1990).
  - 54) 中原佳子, 宮田謙一; 界面反応法による粉体の調製とその界面化学に関する研究, *大阪工業技術研究所報告*, No. 357 (1980).
  - 55) 車 声雷, 桜井 修, 安田拓夫, 篠崎和夫, 水谷惟恭; 噴霧熱分解法による SiO<sub>2</sub> 被覆 Pd 粒子の合成と粒子構造の形成機構, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 269-71 (1997).
  - 56) 加藤昭夫, 陶山容子; 微粒子調製における形態制御, *表面*, **30**, 652-63 (1992).
  - 57) 山田幸良; セラミックス粉末, 繊維への超微粒子コーティング, *表面技術*, **45**, 365-371 (1994).
  - 58) 大野武久; ガス中蒸発法によるナノ複合粒子の作成, 粉体及び粉末冶金, **41**, 199-202 (1994).
  - 59) 小幡敦生, 大久保達也, 草壁克己, 諸岡成治; 流動層を用いた気相反応法による複合セラミック微粒子の生成, *化学工学論文集*, **16**, 543-50 (1990).
  - 60) K. Tsugeki, T. Yoshikawa, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka; Tin (IV) Oxide Coating of Aluminum Borate Whiskers and Alumina Particles by Chemical Vapor Deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 3061-65 (1993).
  - 61) 中村浩之, 陳 運法, 木村邦夫, 立山 博, 広末英晴; インジェクション法によるアルミナ水和物被覆炭化ケイ素ウィスカーの合成—合成条件が被覆層の形態に与える影響—, *J. Ceram. Soc. Japan* (投稿中).
  - 62) S. Jain, G. P. Fotou, T. T. Kodas.; A Theoretical Study on Gas-Phase Coating of Aerosol Particles, *J. Colloid. Interface Sci.*, **185**, 26-38 (1997).
  - 63) H. Nakamura, Y.-F. Chen, K. Kimura, H. Tateyama, H. Hirose; Preparation of Coated Particles by Injection Method., *J. Ceram. Soc. Japan* (in press).
  - 64) 水谷惟恭; セラミックスの製造プロセス III.3. 沈澱に及ぼす諸条件と共沈, *セラミックス*, **16**, 774-80 (1981).
  - 65) 加藤誠軌, 水谷惟恭, 御手洗征明, 単分散セラミックス超微粉体; *材料技術*, **4**, 287-89 (1986).
  - 66) J.-L. Look, C. F. Zukoski; Colloidal Stability and Titania Precipitate Morphology: Influence of Short-Range Repulsions., *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 21-32 (1995).
  - 67) 山田英夫, 原尚道; Ca(OH)<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> 系反応による塩基性炭酸カルシウムの合成, *Gypsum & Lime*, **196**, 130-40 (1985).
  - 68) T. Sugimoto, K. Sakata; Preparation of Monodisperse Pseudocubic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles from Condensed Ferric Hydroxide Gel., *J. Colloid Interface Sci.*, **152**, 587-98 (1992).
  - 69) 佐々木仁, 木内弘道, 小林千香子, 黒田洋光, 永井忠雄; 液相還元法による導電回路用銀微粉末製造方法の研究, *資源と素材*, **110**, 1221-26 (1994).
  - 70) B. Morelli; A. Fast Mixing Flow System. The Kinetics of Carbonic Acid Dehydration in Aqueous Acid Solutions between 20 and 40 °C., *Anal. Chim. Acta*, **106**, 73-79 (1979).

- 71) 平野真一；均一形状セラミック粒子の液相合成，セラミックス，**22**, 1052-57 (1987).
- 72) C.-L. Hu, M. N. Rahaman, Dense  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  Particulate Composites by Free Sintering of Coated Particles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 815-19 (1994).
- 73) H. Nakamura, A. Kato; Homogeneous Precipitation and Sintering of Mullite Powders, pp 463-68, in *Ceramics Transactions*, vol. 22., *Ceramic Powder Science IV*, Edited by S. Hirano, G. L. Messing, H. Hausner, the American Ceramic Society, Westerville, OH.. (1991).
- 74) H. De Hek., R. J. Stol, P. L. De Bryun; Hydrolysis-Precipitation Studies of Aluminum(III) Solutions. 3. The role of the Sulfate Ion., *J. Colloid and Interface Sci.*, **64**, 72-89 (1978).