W/O エマルションを反応場とする球状多孔質ジルコニア及びチタニア粒子の合成

山下 浩・野崎一伸・俊成圭一・美馬哲士・前川 尚

愛媛大学工学部応用化学科, 790-8577 松山市文京町 3

Synthesis of Spherical Porous Zirconia and Titania Particles in W/O Emulsion

Hiroshi YAMASHITA, Kazunobu NOZAKI, Keiichi TOSHINARI, Tetsushi MIMA and Takashi MAEKAWA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Ehime University, Bunkyo-cho, Matsuyama-shi 790-8577

Spherical porous zirconia and titania particles were synthesized by the sol-gel process from zirconyl chloride, zirconium tetrapropoxide and titanium tetraisopropoxide in W/O emulsion, respectively. Zirconia particles are obtained by addition of urea and hexamethylenetetramine in a starting solution. When the molar ratio of zirconyl chloride, calcium chloride, urea, hexamethylenetetramine, N,N-dimethyl formamide and H₂O is 1 : 0.2 : 1.1 : 0.9 : 1.4 : 45, spherical porous zirconia particles could be synthesized. The particles occurred cubic and monoclinic form at 600°C, respectively. Peak pore-diameter of the particles was 4 nm. The pore volume increases with increase in calcium content. After the extraction of calcium by hot water, the specific surface area of the particles is enhanced 110 m²/g. SiO₂-ZrO₂ binary particles are synthesized by using zirconium tetrapropoxide and 2-methoxyethanol. When the molar ratio of tetramethoxysilane (TMOS), zirconium tetrapropoxide, 2-methoxyethanol, H₂O and HCl is 0.7 : 0.3 : 5.25 : 20 : 3.6 × 10⁻⁴, the specific surface area of the particles was 260 m²/g. After the extraction of SiO₂ parts by 1 M NaOH aqueous solution, the weight loss of the particle was 10 mass%. Titania particles are obtained by addition of diethanolamine or 2-methoxyethanol in starting solution. Peak pore-diameter of the particles is 4 nm when the molar ratio of diethanolamine to titanium tetraisopropoxide was 1.5. By calcination at 500 and 700°C, the particle occurred anatase and rutile type, respectively. TiO₂-SiO₂ binary particles are synthesized by using 2-methoxyethanol. When the molar ratio of titanium tetraisopropoxide, TMOS, 2-methoxyethanol, H₂O and HCl is 0.4 : 0.6 : 4 : 20 : 1.8 × 10⁻³, the specific surface area of the particles was 180 m²/g after the extraction of SiO₂ parts by 0.1 M NaOH aqueous solution.

[Received April 30, 1998 Accepted September 11, 1998]

Key-words : Zirconia, Titania, Porous particles, Sol-gel method, Emulsion

1. 緒 言

セラミックス多孔体は耐熱性、耐薬品性に優れていることで、有機高分子に代わる分離・分析材、吸着剤などへの応用が期待されている。分離・分析の分野で最も頻繁に用いられる高速液体クロマトグラフィー (HPLC) の充填剤の多くは、粒径や細孔径がそろったシリカゲルである¹⁾。しかしながら、その細孔はシリカ 2 次粒子間の空隙であり、細孔径も数 nm オーダーのミクロポアである。また、ゲルそのものも機械的強度に弱いという欠点がある。著者らはこれまでに、W/O エマルションを反応場としたゾル-ゲル法により球状多孔質シリカゲルを合成してきた^{2)~5)}。ここでは、スピノーダル分解を利用した絡み合い構造をもつ粒子が得られた^{3),4)}。この方法によりメソポアやマクロポアを有するシリカ球状粒子が得られるものの、シリカ粒子はアルカリ性領域での使用において、溶解という問題が常に存在し、シリカに代わるセラミックス球状粒子の開発が望まれている。ジルコニア、チタニア及びそれらとシリカとの多成分系粒子に関しては、ゾル-ゲル法によりそれらの球状粒子が合成されている^{6)~8)}。しかしながら粒子径及び細孔径制御の観点からは、必ずしも HPLC の充填剤として十分であるとはいえない。Rigney ら⁹⁾、Trüdinger ら¹⁰⁾、及び Yu と Rassi¹¹⁾はジルコニア及びチタニア粒子を合成し、ベンゼン誘導体あるいは無機アニオン等の分離能を検討し、シリカにはない特有の分離特性を見だしている^{12)~14)}。Trüdinger ら、あるいは Yu らは W/O エマルション中で合成し、その細孔径は、2 nm 以下のミクロポアである。また、Rigney らが用いている市販の粒子の比表面積は 60 m²・g⁻¹ 以下で、粒径分布も幅広い。

したがって、シリカに代わる HPLC 充填剤を開発するには、シャープな細孔径分布を有したメソポアを持ち、比表面積が大きく、かつ、粒径分布を狭くすることが必要である。W/O エマルション中でのゾル-ゲル反応を利用してチタニアやジルコニア球状粒子を合成する場合、加水分解の制御のほか界面活性剤の選択など未知の面が多々残されている。通常のゾル-ゲル法を W/O エマルション中で行うため、エマルションの安定性が重要な要素となってくるからである。今回、チタニアやジルコニア多孔質粒子の合成を試み、細孔の状態、球状化の条件等を検討した。更に、チタニア-シリカ、ジルコニア-シリカ複合体粒子も合成し、これら粒子のアルカリ溶液へのシリカ成分の溶出現象も検討した。

2. 実 験

2.1 試薬及び溶液の組成

界面活性剤として、ソルビタンモノオレエート (Span 80)、ソルビタンモノステアレート (Span 60) 及びソルビタンモノパルミテート (Span 40) の混合物を用いた。それぞれの界面活性剤の HLB 値 (Hydrophile-Lipophile-Balance) は 4.3, 4.7 及び 6.7 である。単分散粒子を得るための最適な条件を前実験で検討した結果、ジルコニア粒子の合成では Span 80 : Span 60 : Span 40 の比が 2 : 2 : 1 (重量比, HLB 値 = 4.9) になるようにしたものをケロシン中に 10 mass% 加えて油相とした。この溶液を、ホモジナイザー (特殊機化工業製, T. K. Homo Mixer M) を用いて所定の温度で 5 min 均一にかくはんした。その後、出発溶液を添加してゲル化するまでかくはんした。ゲル化に要する時間は温度によっても異なるが平均 40 min で

あった。回転速度は既報²⁾を参考にして、2000 rpmで行った。なお、その出発溶液の組成はモル比で塩化ジルコニル（和光純薬工業製、特級試薬、純度99%）：塩化カルシウム：尿素：ヘキサメチレンテトラミン（HMT）：ジメチルホルムアミド：水が1:0.2:X:(2-X):1.4:45とした。下記の反応から尿素及びHMTはいずれも加熱によりアンモニアが生成するため、出発溶液のpHを調節する際、均一にpHを上昇させることができ、部分加水分解によるジルコニアゾルの不均一化を防ぐことができる。

得られた球状ゲル粒子はヘキサン、アセトンの順で洗浄し、50°Cで乾燥した。

ジルコニア-シリカ2元ゲルはジルコニウムテトラプロポキシド（アルドリッチ製、70%プロパノール溶液）の2-メトキシエタノールの溶液に所定量のテトラメトキシシラン（TMOS、信越化学工業製）を加え、更に、塩酸水溶液を加えて加水分解及び重合反応を行うことで得た。その組成は、TMOS：ジルコニウムテトラプロポキシド：2-メトキシエタノール：水：塩酸が1-Y：Y：17.5Y：20：3.6×10⁻⁴とした。いずれの場合も乾燥球状ゲルを所定の温度まで加熱した。

チタニア粒子の合成ではSpan 80：Span 60の比が3：1（重量比，HLB価=4.4）になるようにしたものケロシン中に10 mass%加えて油相とした。チタンテトライソプロポキシド（和光純薬工業製、1級試薬、純度95%）は塩化ジルコニルに比べて加水分解速度が非常に速いため、ホモジナイザーのような機械的せん断力の働かない膜乳化装置を用いて球状化した。出発溶液は膜乳化装置（冷化工業，POEM-LABO）を用いて、あらかじめオクタデシルトリクロロシランを疎水性処理した直径1 μmの多孔質ガラスを通し、加圧により油相に噴出してエマルジョンを得た。出発溶液の組成を表1に示す。得られた球状ゲル粒子はジルコニアのときと同様にヘキサン、アセトンの順で洗浄し、50°Cで乾燥した。

チタニア-シリカ2元ゲルはチタンテトライソプロポキシドの2-メトキシエタノールの溶液に所定量のTMOSを加え、更に、塩酸水溶液を加えて加水分解重合反応を行うことで得た。いずれの場合も乾燥球状ゲルを所定の温度まで加熱した。なお、上記規格以外の試薬については、界面活性剤については和光純薬工業製化学用を、そのほかの試薬については和光純薬工業製特級試薬を用いた。

Table 1. Composition of Starting Solutions

Compound	Molar ratio		
	Ti-1	Ti-2	Ti-3
Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	1	1	Z
Si(OCH ₃) ₄	-	-	1-Z
HN(C ₂ H ₄ OH) ₂	1.5-4.0	-	-
H ₃ COC ₂ H ₄ OH	-	4	4
CH ₃ OH	4	-	-
H ₂ O	20	20	20
HCl	-	1.8×10 ⁻³	1.8×10 ⁻³

2.2 試料の評価

生成した粒子の形態はSEM（JEOL製，JSM-5800LV）により評価した。熱分析にはDTG-50（島津製作所製）を用いた。比表面積及び細孔径分布測定には細孔径分布測定機（Coulter製，SA-3100及びMicromeritics製，9303）を用いた。生成粒子の化学組成の決定にはICPプラズマ発光分光分析（Parkin Elmer製，Optima 3000）を、生成粒子及び熱処理後の粒子の結晶相の同定にはXRD（リガク製，RINT 2200）を、FT-IRの測定にはMAGNA-IR 560（Nicolet製）をそれぞれ用いた。

3. 結果及び考察

3.1 ジルコニア球状粒子

3.1.1 尿素及びHMTの添加効果

尿素及びHMTの添加効果を検討した。Xが0から1の範囲では尿素及びHMT水溶液を添加すると、直ちにゲル化し、均一な溶液が得られなかった。Xが1.1では均一なゾルが得られ、球状化も容易となった。更に、Xを大きくすると、出発溶液がゲル化せず、球状粒子は得られなかった。図1に、Xが1.1のとき、球状粒子の生成に及ぼす反応（乳化時）温度の影響を示す。45°C及び80°Cで乳化を行った結果、後者では粒子の崩れもなく粒径（平均粒径9.9 μm）もそろっていることが分かる。これは乳化温度を上げることにより、(1)及び(2)式に示すように尿素及びHMTからアンモニアへの分解反応が促進され、同時にゲル化も進み液滴が崩壊しなかったためと考えられる。

3.1.2 熱分析

図1(b)の粒子のDTA-TG曲線を図2に示す。300°Cまでに二つの吸熱ピークがある。それぞれ、第1ピークは水の、第2ピークはジメチルホルムアミド及び水和水の脱離による

Fig. 1. SEM photographs of zirconia particles; X=1.1; reaction temperature: (a) 45°C, (b) 80°C.

Fig. 2. DTA-TG curve of zirconia gel particles. Solid and dotted lines denote DTA and TG results, respectively. The experimental condition of the particles is the same as in Fig. 1(b).

Fig. 3. Change in pore size distribution by heat treatment temperature. The experimental condition of the particles is the same as in Fig. 1(b).

ものである。300~600°Cでは、界面活性剤あるいはジメチルホルムアミドなどの有機物の燃焼による発熱ピークが見られる。TGより200°C付近から急激な重量減少が起こり、600°Cで一定となった。この間の重量減少は60%以上であった。なお、600°Cで得られた粒子は、立方晶及び単斜晶へ結晶化していた。

3.1.3 熱処理温度の影響

図1(b)の粒子の細孔径分布に及ぼす熱処理温度の影響を図3に示す。どの温度で熱処理を行っても細孔直径4 nm付近にピークを持ち、細孔容積は、600°Cで最大値を示した。熱分析の結果と合わせて考えると、これは有機物の脱離により細孔容積が増加したものと考えられる。700°C以上で熱処理をすると、細孔の収縮に伴い容積が減少した。このときの吸脱着等温線(図4)にはヒステリシスが見られ、細孔はインクボトル型のような複雑な構造を示していることを示唆している。

3.2 カルシウム添加ジルコニア粒子

3.2.1 カルシウム添加量の影響

一般に、ジルコニアセラミックスを合成する際、熔融後の冷

Fig. 4. Change in nitrogen adsorption and desorption isotherms of zirconia particles by heat treatment temperature in air at atmosphere. The experimental condition of the particles is the same as in Fig. 1(b).

Fig. 5. Effect of calcium contents on specific surface area. ● before extraction with hot water, ○ after extraction with hot water. The other experimental condition of the particles is the same as in Fig. 1(b).

却過程で安定化剤を添加しないと正方晶/単斜晶変態に伴う体積変化によりクラックが発生する。そのため、イットリウムをはじめとして、カルシウム、マグネシウム、セリウムなどの酸化物を添加し、安定化ジルコニアとして用いられている。ゾル-ゲル法でもこの効果が見られるのか。安定化剤として出発溶液中に塩化カルシウムを添加して、その影響を検討した。比表面積に及ぼすカルシウム添加量の影響を図5に示す。20 mol%の添加で比表面積は最大を示した。これは結晶構造の変化に起因しているものと考えられる。すなわち、XRDの結果から、CaO添加量の増大とともに、単斜晶の割合が減少し、立方晶の割合が増加し、20 mol%付近で最大となり、その後はCaZrO₃が生成したものと考えられる。

3.2.2 熱水処理

一般に安定化ジルコニアは15~28 mol% CaOを添加したとき立方晶を与えることが知られている。ゾル-ゲル法を利用した本法でもCaOがZrO₂に固溶して安定化剤としての役割を果たしているのか。もし固溶していなければ、600°Cで熱処理

している粒子内のCaOは熱水処理を行うことにより溶けだし、比表面積が増大するのではないかと考えられる。図5における熱水処理後の比表面積変化から、CaO添加量の増大とともに比表面積は増加している。処理前後の比表面積の差は30 mol%以上から顕著となり、このことは、CaOがZrO₂にある程度固溶しているものの、30 mol%付近からは固溶しないものも増え、熱水処理によるCaOの溶出により比表面積が増大したものと考えられる。図6に20 mol% CaOを添加した粒子の熱水処理前後の細孔径分布を示す。細孔径ピークにほとんど変化はないが、細孔容積は処理後には増加しており、CaOは熱水処理によりある程度溶出していることが分かる。

3.3 シリカ-ジルコニア2元系粒子

3.3.1 出発溶液の組成

乳化温度80°Cで得られた球状粒子を600°Cで熱処理したものの比表面積に及ぼす組成依存性を図7に示す。Yの増加とともに比表面積は減少していく。これはジルコニア含有量の増加に伴いシリカ由来の細孔が減少していくためである。得られた球状粒子の粒径分布について、例えば、Y=0.2の条件で合成

Fig. 6. Effect of hot water treatment on pore size distribution. All symbols are the same as in Fig. 5.

Fig. 7. Effect of starting solution-composition on specific surface area of SiO₂-ZrO₂ binary particles. Reaction and heat treatment temperatures are 80 and 600°C, respectively.

した球状粒子の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真から粒子を調べた結果、平均粒子径は5.7 μmであり、5.7±1.5 μmに68%の粒子が分布していた。ここで得られた2元系粒子の出発組成と実際の組成は一致しているのであろうか。ICP発光分析により、粒子中のシリカ含有量を求めた結果を表2に示す。金属アルコキシド濃度から計算したバッチ組成と600°C熱処理後の2元系粒子の組成との差はわずかであり、金属アルコキシドは出発組成のままW/Oエマルジョン内でゲル化することが分かる。細孔径分布に関しては、それぞれ4 nm付近にピークを持ち、ジルコニア含有量の増加につれ、細孔容積は減少した。IRスペクトルを図8に示す。ジルコニア含有量の増加とともに975 cm⁻¹のSi-O-Zr伸縮振動のピークは増大し、1200 cm⁻¹及び1100 cm⁻¹のSi-O-Si非対称伸縮振動、800 cm⁻¹のSi-O-Si対称伸縮振動及び470 cm⁻¹のO-Si-O変角振動のピークは減少していることから、ジルコニアの添加によりシリカ骨格にジルコニアが取り込まれているものと考えられる。

3.3.2 塩基処理

得られた2元系粒子の耐アルカリ性を25°Cで1 h、1 M水酸化ナトリウム溶液に浸し、このときの溶解性から検討した。図9に示すように、シリカのみではそのほとんどが溶解してしまうが、ジルコニア添加量の増加に伴いシリカ成分の溶解性は減少した。このことから7SiO₂·3ZrO₂では、シリカ由来の細孔を維持したまま、ジルコニア添加により耐アルカリ性が飛躍的に向上することが分かった。

3.4 チタニア球状粒子

3.4.1 反応 (乳化) 温度の影響

45°C及び60°Cで乳化を行って得られたTi-1球状粒子の

Table 2. Chemical Composition Calculated from ICP for the SiO₂-ZrO₂ Binary Particles

Batch composition (mol%)		Analytical composition (mol%)	
SiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	ZrO ₂
90	10	90.9	9.1
80	20	80.0	20.0
70	30	69.9	30.1
60	40	62.8	37.2

Reaction and heat treatment temperatures are the same as in Fig. 7.

Fig. 8. IR spectra of the SiO₂-ZrO₂ binary particles. Reaction and heat treatment temperatures are the same as in Fig. 7.

Fig. 9. Effect of NaOH treatment on weight loss of the $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ binary particles. Reaction and heat treatment temperatures are the same as in Fig. 7.

SEM 写真及び細孔径分布を図10, 11及び12 (●) に示す。前者の場合 (図11), 後者 (図12 (●)) に比べて細孔径が大きいことが分かる。これは, 前者の方が低温であるため大きな二次粒子が成長し, 結果として大きな細孔が得られたものと考えられる。しかし, 低温のためにゲル化速度は遅く, ゲル化過程におけるエマルジョン同士の癒着による球形以外の粒子も得られた。乳化温度としては後者の方が均一な形状のものが得られることが分かった。60°Cで得られた球状粒子の粒径分布は, 平均粒子径が $7.8\ \mu\text{m}$ であり, $7.8\pm 2\ \mu\text{m}$ に68%の粒子が分布していた。一方, XRD から, 500°Cまで加熱のものはアナターゼ型であったが, 700°Cではルチル型へ相転移した。

3.4.2 添加溶媒の効果

チタンアルコキシドは加水分解速度が非常に速いため, 錯形

Fig. 11. Pore size distribution of Ti-1 particles when reaction temperature is 45°C.

Fig. 12. Effect of solvents on pore size distribution of Ti-1 and Ti-2 particles when reaction temperature is 60°C. Here, DEA and ME are diethanolamine and 2-methoxyethanol.

Fig. 10. SEM photographs of Ti-1 particles; reaction temperature: (a) 45°C, (b) 60°C; molar ratio of diethanolamine to titania is 1.5.

成剤として二, 三の溶媒を添加し, その効果を検討した。アセチルアセトン及びモノエタノールアミンではチタンアルコキシドとの錯形成能が弱く, 水を加えると瞬時にゲル化した。Ti-1 粒子の細孔径分布に及ぼすジエタノールアミン (DEA) の添加量の影響を図12に示す。チタンアルコキシドに対して1 mol 当量添加した場合, 加水分解のための水を添加すると出発溶液は瞬時にゲル化した。1.5 mol 当量では4 nm 付近に鋭いピークをもつ粒子が得られた。更に, 添加量を増やすと7 から8 nm 付近の細孔が増え, 細孔径は大きい方にシフトし, 反対に4 nm のピークは減少した。また, 5 mol 当量ではゲル化にかなりの時間を費やすため球状粒子を得るには不適當であった。また, 2-メトキシエタノール (ME) を4 mol 当量加えると, ジエタノールアミン1.5 mol 当量加えたときと同様の効果があった。

3.4.3 シリカ添加チタニア粒子とアルカリ抽出による多孔化

HPLC 用充填剤として用いる場合, 多孔化すること, すなわち, 比表面積を大きくすることは理論段数を上げるうえで重要である。多孔化は通常のシリカゲルのように二次粒子間の空隙を制御するほかに, 相溶性のない成分を出発溶液に加えてゲル化後, これを溶出することによっても達成できる。ポリエチ

Fig. 13. Relation between specific surface area and Ti-3 particle composition in $Z\text{TiO}_2-(1-Z)\text{SiO}_2$. ● before NaOH treatment, ○ after NaOH treatment.

Fig. 14. Effect of NaOH treatment on pore size distribution.

レングリコールなどの水溶性有機高分子をゾル溶液に添加する例はすでに知られている¹⁵⁾。チタニア-シリカ系は高温融体でも2相分離する系であることと、シリカ成分はアルカリ溶液に溶出可能であることを利用した。まず、チタニア-シリカ粒子を合成し、引き続きアルカリ溶液でシリカ成分を溶出して多孔化した。チタン及びシリコンアルコキシドのそれぞれを種々の割合で混合し、得られた球状粒子の比表面積の結果を図13に示す。シリカ成分を増やすことによりシリカ由来の細孔が増加し、それに伴い比表面積も増加した。得られた粒子を25°Cで1h、0.1 M NaOH 水溶液に浸漬し、シリカ成分を溶出させて多孔化したときの細孔径分布を図14に示す。シリカの溶出に伴い細孔径は変わらないが、細孔容積は増加していることが分かる。粒子のアルカリ処理による比表面積への影響(図13)から、アルカリ処理によりシリカ成分が溶出し、シリカ由来の細孔が減少して、比表面積が減少していることが分かった。NaOH 水溶液で処理後、粒子のIR スペクトルから TiO_2 のものと同一になり、シリカ成分はほとんど溶出されていることが確認された。

4. 結 論

W/O エマルジョンを反応場としたゾル-ゲル法で多孔質ジルコニアならびにチタニア球状粒子を合成した。ジルコニア球状粒子の合成における出発溶液の組成は塩化ジルコニル：塩化

カルシウム：尿素：HMT：ジメチルホルムアミド：水が1：0.2：1.1：0.9：1.4：45のとき、単分散粒子が得られた。80°Cでゲル化を行い、600°Cで熱処理を行うことにより、細孔直径4 nmに鋭いピークをもつ粒子が得られ、その結晶構造は、立方晶及び単斜晶であった。更に、出発溶液中に、カルシウムを20 mol%添加したジルコニア粒子では、熱水処理により比表面積は110 m²/gまで増加した。更に、シリカ-ジルコニア2元系粒子では、金属アルコキシドは出発組成のままW/Oエマルジョン内でゲル化することが、ICP発光分析により分かった。ジルコニアの添加により、シリカ由来の細孔は減少したが、耐アルカリ性は向上した。IRスペクトルから、耐アルカリ性の向上はSi-O-Zr結合の増加に起因していた。テトラメトキシシラン(TMOS)：ジルコニウムテトラプロポキシド：2-メトキシエタノール：水：塩酸のモル比が0.7：0.3：5.25：20：3.6×10⁻⁴の条件で合成した粒子の比表面積は260 m²/gであった。以上のことから、塩基性領域におけるHPLC充填剤として有効であることが分かった。

チタニア球状粒子の合成では、錯形成剤としてジエタノールアミンをチタンアルコキシドに対して1.5 mol当量添加することにより細孔直径4 nm付近に鋭いピークをもつ球状粒子が得られた。500°C及び700°Cの熱処理により、それぞれアナターゼ及びルチルへ結晶化した。更に、錯形成剤として2-メトキシエタノールを用い、シリコンアルコキシドとの2元系粒子を合成した。チタンテトライソプロポキシド：TMOS：2-メトキシエタノール：水：塩酸のモル比を0.4：0.6：4：20：1.8×10⁻³として合成した粒子を、0.1 M NaOH 溶液で処理すると、比表面積は処理前の5倍の180 m²/gまで増加した。IRスペクトルから、この増加はシリカ成分の溶出によることが分かった。

謝 辞 ICP発光分析装置は愛媛大学機器分析センターのものを利用した。また、SEMは愛媛県工業技術センターのものを使用させて頂いた。ここに感謝致します。また、この研究の一部は公益信託・三菱油化(現在：三菱化学)化学研究奨励基金の助成により行われたものである。

文 献

- 1) 日本化学会編, “季刊化学総説9, クロマトグラフィーの展開”, 学会出版センター(1990) pp. 1-24.
- 2) 山下 浩, 出宮光紀, 森 英生, 前川 尚, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1444-47 (1992).
- 3) H. Mori, H. Yamashita, K. Nakamura and T. Maekawa, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1180-83 (1993).
- 4) A. Hirose, H. Yamashita and T. Maekawa, *Anal. Sci.*, **10**, 737-41 (1994).
- 5) 山下 浩, 谷口智弘, 田中佳奈子, 前川 尚, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 335-40 (1997).
- 6) S. Komarneni and R. Roy, *Mater. Lett.*, **3**, 165-67 (1985).
- 7) W. T. Minehan, G. L. Messing and C. G. Pantano, *J. Non-Cryst. Solids*, **108**, 163-68 (1989).
- 8) Y. Tsuruta and K. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 283-91 (1997).
- 9) M. P. Rigney, E. F. Funkenbusch and P. W. Carr, *J. Chromatogr.*, **499**, 291-304 (1990).
- 10) U. Trüdinger, G. Müller and K. K. Unger, *J. Chromatogr.*, **535**, 111-25 (1990).
- 11) J. Yu and Z. E. Rassi, *J. Chromatogr.*, **631**, 91-106 (1993).
- 12) M. Kawahara, H. Nakamura and T. Nakajima, *Anal. Sci.*, **5**, 485-86 (1989).
- 13) M. Kawahara, H. Nakamura and T. Nakajima, *J. Chromatogr.*, **515**, 149-58 (1990).
- 14) K. Murayama, H. Nakamura, T. Nakajima, K. Takahashi and A. Yoshida, *Anal. Sci.*, **10**, 497-99 (1994).
- 15) K. Nakanishi and N. Soga, *J. Non-Cryst. Solids*, **139**, 1-13 (1992).