新合成法ゲル-ゾル法による単分散粒子の 合成とサイズ形態制御

杉 本 忠 夫*

1. はじめに

電磁気材料、感光材料、セラミックス、触媒などの先端材料の素材の多くは微粒子の形態をとるか、または微粒子の状態を経由する。ところで、微粒子素材の物性はそのサイズ、形状、内部構造、表面構造などによって大きく左右される。したがって、これらの特性を自由に制御する一般的手法が確立されるならば、その工業的な意義は計り知れないものがあるろうし、コロイド科学という基礎科学の分野の進歩にも大きく貢献するには違いない。しかし、現実には個々の粒子が良く定義され、サイズ分布の極めてシャープな、いわゆる単分散粒子の合成は未だに試行錯誤による最適条件の探索の域を出ないものが多く、まして、その特性の制御技術に関する一般的な手法の整備には程遠い状況にあると言って良いであろう。しかも、単分散粒子は理想的な究極の微粒子素材と目されながら、その生成過程における粒子の凝集を防止する為に、通常極めて希薄な系でのみ合成が可能と考えられ、工業的素材として実用化された例はほとんど見当たらない。そこで、筆者はこのような現状を踏まえて、まず、単分散化、サイズ制御、形態制御などの方法に関する一般的な考え方に簡単に触れてから、私共の研究室で最近開発された単分散粒子の新しい一般的な合成法として、ゲル-ゾル法と名付けられた、超濃厚な出発物質から単分散粒子を合成する方法をヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)粒子を中心に据えて解説するとともに、この手法の応用による他の単分散粒子の合成例も併せて紹介する。

2. 単分散化およびサイズ形態制御技術の背景⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾

シャープなサイズ分布を有する単分散粒子を得るには、一般に2つの必要条件が満足されなければならない。すなわち、核生成期と成長期の明確な分離と成長期における粒子間の凝集の防止である。前者の実現には、粒子生成のごく初期における核生成期の後に続く成長期の過飽和度が核生成に必要な臨界過飽和度より確実に下回っていることが必要である。この必要条件が生成した核の成長による溶質消費で自然に成立していない場合は、pHや温度の制御、種の使用、前駆体物質の選択などで人為的に実現させるとよい(supersaturation quenching⁽¹⁾)。また、凝集の防止には、通常、溶液を希薄にして、粒子間に働く電気二重層による反発力を利用するが、この従来の方法は、生産性が極めて低い為に単分散粒子の実用化には、不向きである。したがって、その為には、何らかの根本的な対策が必要となる。

単分散化が実現したら、工業素材として用いるには、その平均サイズを自由に制御する技術が必要である。従来、希薄系においても、多くの場合、単分散粒子のサイズ制御は試行錯誤的手法で行われているのが現状であるが、本来はサイズ制御の原理に則った合理的な制御が望まれる。ところで、単分散粒子は、一般に核生成の後はその粒子数が変化しないから、核生成期のうちにその生成粒子数を制御して平均サイズをコントロールしなければならない。それには、核生成から成長期に移行する機構の理解が必要である。その詳細は原論文⁽⁸⁾に譲るが、結論として、「最終的な生成粒子は前駆錯体

* 東北大学教授；素材工学研究所(〒980-77 仙台市青葉区片平2-1-1)

Synthesis of Monodisperse Particles and Their Size and Shape Control by the Gel-Sol Method as a New Method; Tadao Sugimoto (Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai)

Keywords: monodispersed particles, gel-sol method, size control, shape control, structure control

1996年4月16日受理

の生成供給速度に比例し、線成長速度(粒子半径の上昇速度)に逆比例する」と言うことが導かれる。それ故、前駆錯体の生成速度制御を pH 制御や温度制御などで行い、線成長速度制御を温度制御の他、溶剤や吸着物質などを加えることによりサイズを制御する。さらに、種を用いて、その添加量を変えることにより定量的にサイズ制御を行う方法もある。すなわち種を添加することにより系の過飽和度を下げ、核生成を起こすこと無く、種の成長のみで単分散粒子を得る方法である。

非晶質の粒子は成長が等方的であることから、一般に球形であるが、結晶質の粒子の場合は、成長の環境によって様々な外形をとる。この場合、過飽和下に成長する粒子の成長過程における安定形は 2 種類あり、各結晶面の溶解度と外界の溶質濃度との平衡関係で決まり、各結晶面の比表面エネルギーの比が決定要因になる平衡形と、結晶面の定常的な成長速度の比で決まる定常形に分類される⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。反応律速成長の場合、粒子表面近傍の溶質濃度は、ほぼバルクの濃度に等しく、且つ各結晶面の溶解度との差が大きいので、形の違いによる各結晶面間に僅かな溶解度の差があっても、各結晶面にとっての過飽和度は、ほとんど差がない。それ故、反応律速成長の場合の安定形は、各結晶面の成長速度定数の比で決まる定常形である。一方、拡散律速成長の場合、粒子界面における溶質濃度は各結晶面の溶解度に近いレベルにあり、面間に溶解度差があると自動的に粒子形を変えて各面の溶解度を等しくする作用が働く。この為、安定形は平衡形にほぼ等しくなる。このことを利用して、特定の結晶面に特異吸着する物質などによって各結晶面の成長速度定数や表面エネルギーを制御することにより形態の制御が可能となる。

3. ギャル-ゾル法による単分散粒子の合成

一般に単分散粒子は成長時に凝集を起こしては得ることはできない。それ故、多くの単分散粒子は、極めて希薄な系でしか得られなかった。しかし、発想を逆転させて、極端に濃厚な溶液を用い、例えば、高粘度の水酸化物ゲルを沈殿させて、その中でゲルを少しずつ消費しながら最終生成物である酸化物粒子などを成長させるならば、酸化物粒子はゲルのネットワークの中に固定され、自由なブラウン運動が抑えられて、凝集を妨げるかもしれないと言うのが濃厚系における単分散粒子の合成研究開始の発端である。もし、そのようなことが可能なら、理想的素材である単分散粒子の工業生産は決して夢ではないことになり、工業的意義は極めて重大である。そして、幸いにも、ヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)という、ごく普遍的な素材でこのアイデアが最初に実現した。本法は、ゲルから出発してゾルに到る方法であるから、ゾル-ゲル系の逆過程であるという意味で、ギャル-ゾル法と呼ぶことにした。

(1) ヘマタイト粒子の合成⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁵⁾

この合成法は、ごく簡単である。すなわち、 2 kmol/m^3 FeCl_3 に同体積の 5.4 kmol/m^3 NaOH を攪拌しながら、600 s 程かけて添加して高粘度の $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ゲルを作る。これを、あらかじめ 373 K に設定してあるオープンの中にいれて、690 ks (8 d) 間経時させると、ほぼ 100% の収率で擬似立方体の単分散ヘマタイト粒子が得られる。その過程を TEM で追跡したものが図 1 である。経時 0 の写真(a)は、オープンに入れる前の無定形の水酸化第一鉄のゲルである。373 K 経時 21.6 ks 後の写真(b)に示すように、10 ks 程度で $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は針状晶の微細な $\beta\text{-FeOOH}$ にすべて変換し、次いで写真(c)の経時 86.4 ks 後には大量の $\beta\text{-FeOOH}$ の中に小さな擬似立方体のヘマタイト粒子の生成を観察することができる。その後、ヘマタイト粒子は $\beta\text{-FeOOH}$ を消費しながら、さらに成長を続けて、691.2 ks 後に至るとすべてヘマタイトに変換する。このように反応は $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightarrow \beta\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の 2 段階の相転移を経て進行する。そして、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ゲルのみでなく、高粘度の $\beta\text{-FeOOH}$ のネットワークも成長するヘマタイト粒子のマトリックスとして凝集防止に重要な役割を果たしている。また、この 2 段階の固相の転移は各前駆固相の溶解再結晶で進行することを、水酸化物ゲルにヘマタイトの種を添加するとヘマタイトの生成反応が著しく促進されることから明らかにした。一方、写真(a)や(b)では観察できないが、塩化第二鉄溶液に水酸化ナトリウム溶液を添加する際速度や温度によって生成する粒子の最終サイズが大きく異なることが見いだされている。このことから、ヘマタイトの核生成は水酸化鉄ゲルの調整時からすでに始まっていることが分かる。

このような固相の変化に対応した溶液相の鉄錯体の濃度変化や pH の変化を含む組成の経時変化を図 2 に示す。ここで特に注目したいのは、初期における上澄み溶液中の鉄錯体濃度および pH の急速な下降である。これは $\beta\text{-FeOOH}$ の生成に基づく溶解度積の大幅な下降によるものであり、ヘマタイトにとっての過飽和度の低下を意味する。さらに、pH の下降はヘマタイト生成の前駆体と思われる $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ の平衡濃度の大幅な低下につながる為、二重の意味でのヘマタイトの核生成が抑制されることになる。これによる核生成期と成長期の完全分離も単分散化に大きく寄与している。したがってヘマタイトの核生成期は、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ がすべて $\beta\text{-FeOOH}$ に変換し終わった時点で終了するものと考えられる。

以上により容易に推察できるように水酸化物ゲルの鉄イオン過剰量を下げて、初期 pH を上げると、急速に核生成が進行して粒子サイズは大幅に減少する。したがって、これもサイズ制御の 1 つの方法であるが、pH を上げると、同時に成長も急速に進行する為、サイズ分布は広がる。したがってサイズ制御はむしろゲル調製時の温度制御や種の使用の方が優れている。

図1 ゲル-ゾル法による擬似立方体ヘマタイト粒子の生成過程 (373 K 経時).
(a) 0 ks, (b) 21.6 ks, (c) 86.4 ks, (d) 172.8 ks, (e) 345.6 ks, (f) 691.2 ks の TEM 写真.

図2 373 K 経時の時間に対する組成, pH の変化 (pH は室温測定).

図3は擬似立方体ヘマタイト粒子および水酸化物ゲルに硫酸根を量を変えて添加し、同様に経時して得たエリブソイド型とピーナツ型ヘマタイト粒子の SEM 写真である。図4は擬似立方体粒子とピーナツ型粒子についての断面 TEM 写真である⁽¹⁶⁾。このようにこれらの粒子はすべて一次結晶子から成る多結晶体である。しかも、ピーナツ型粒子の場合、各結晶子は母体粒子の回転軸に対して放射状に成長しており、硫酸根による母体粒子の異方成長は一次結晶子のそれに基づくものであることを示している。結晶の格子縞の観察から各結晶子長軸は六方晶の c 軸に一致していることより、硫酸根の c 軸に平行な結晶面への特異吸着による成長抑制がこの異方成長の原因と考えられる。なお、ヘマタイトに対する吸着性のアニオンとして燐酸根にも硫酸根と同様の効果が見いだされた。また、そもそも擬似立方体粒子の外表面の面指数は $\{012\}$ 面であることが判明しているが⁽¹⁴⁾、この外形は定常形であり、硝酸根や過塩素酸根のような吸着性の弱いアニオンではこのような明確な外形を取らないことより、吸着性の強い塩素イオンの $\{012\}$ 面への特異吸着による成長抑制がその成因と理解される。さらに、塩素イオン濃度を下げると一次結晶子サイズが上昇することより、明瞭な晶相を有しながら多結晶体である原因も塩素イオンに求められる。すなわち、単結晶粒子の成長と同様にエピタキシャル成長し、二次元核

図3 ゲル-ゾル法によって得た単分散ヘマタイト粒子の SEM 像。
(a) 擬似立方体粒子, (b) エリプソイド型粒子, (c) ピーナツ型粒子。

図4 擬似立方体粒子とピーナツ型粒子の断面 TEM 像。

が平面成長し互いに接触しても、その側面に吸着した塩素イオンがお互いの融合を妨げる為に二次元粒界を生ずるであろう。このことを繰り返して成長すれば、結晶全体としては一定の方位を保ちながら多結晶体になると考えられる。したがって、見方によっては、広い不連続面を内蔵する一種の単結晶と解釈することもできる。一方、硫酸根の添加量を増やすとエリプソイド型の母体粒子の両端にはその長軸方向に成長しようとする長い繊維状の結晶子群が観察されるが、もしその間に割って入る形で新たな結晶子が発達すれば、各結晶子の成長方向は回転軸に対して放射状に曲げられ、その結果ピーナツ状に発達することが予測される。後にピーナツ型粒子の断面 TEM 観察によりその事実が確認された⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。

このように、硫酸根やリン酸根はヘマタイトの形態制御にとって重要な役割を果たすが、同時に粒子の内部構造にも重大な影響を及ぼす。すなわち、図 5 は、十分水洗済みの β -

FeOOH を 0.1 kmol/m^3 の塩酸を含む、 $30 \text{ mol/m}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ または $3.0 \text{ mol/m}^3 \text{ NaH}_2\text{PO}_4$ の各溶液に濃度にして 0.1 kmol/m^3 を分散させ、 413 K で 259 ks 経時して得た回転楕円体単分散粒子の断面 TEM 写真とそれらの電子線回折写真である。外形は、各アニオン濃度の大きな違いにも拘わらず、ほぼ近い形をしているが、硫酸根で形態制御した粒子の内部は、塩化物イオン濃度が 0.1 kmol/m^3 と十分低くても、多結晶体であるのに対して、リン酸根によるものはほぼ単結晶に近い構造となっていることが分かる。これらのアニオン類はその 7 ないし 8 割が生成粒子内に取り込まれることが分析の結果、判明しているので、この内部構造の大きな違いは、各アニオンの出発濃度の大きな違いによる取り込み量の差を反映しているものと思われる⁽¹⁸⁾。

図 6 は、このゾル-ゲル法で得た多結晶体のヘマタイト粒子をグラインドして平均径 5 nm 程度の種を取り出し、水酸

図5 硫酸根(a)および燐酸根(b)によって得られた単分散エリプソイド型ヘマタイト粒子の超薄切片TEM像とそれぞれの電子線回折像(a', b'). 経時条件: (a) $[\text{SO}_4^{2-}] = 30 \text{ mol/m}^3$, (b) $[\text{PO}_4^{3-}] = 3.0 \text{ mol/m}^3$; ともに $[\text{Cl}^-] = 0.1 \text{ kmol/m}^3$, 413 K, 259 ks.

化鉄ゲルに量を変えて添加し、さらにすべて最終濃度で 30 mol/m^3 になるように硫酸ナトリウムを加えて 373 K で 170~260 ks 経時させてサイズを制御して得たエリプソイド型ヘマタイト粒子の TEM 写真である。また硫酸根や燐酸根量を変えると長短軸比も容易に制御できる⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。これらは水素還元および空気酸化を経て容易に磁性体 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (マグヘマイト) に変換できるので磁気特性を厳密に制御した次世代の磁性材料としての用途を検討している⁽²¹⁾。

図7は、図6(a)の粒子の拡大写真である。この粒子はやはり非常に空隙の多い多結晶体であり、これを担体に用いてニッケル超微粒子を直接析出させて触媒としての性能を検討している。現在までのところ、粒子を構成する結晶子のサイズを微細化することにより、ニッケル担持量の飛躍的な上昇や水添触媒として触媒活性の安定性の向上などが観察されている⁽²²⁾。

一方、図8は、313 K の $2 \text{ kmol/m}^3 \text{ FeCl}_3$ 溶液に同体積の $5.4 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaOH}$ を 600 s 間に加え、373 K で 21.6 ks 経時して得た $\beta\text{-FeOOH}$ を良く水洗し、濃度にして 0.9 kmol/m^3 を $7.5 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaOH}$ と $2 \text{ kmol/m}^3 \text{ NaCl}$ を含む混合液に分散し、343 K で 691.2 ks 経時して得た単分散平板状ヘマタイト粒子の SEM 写真である⁽²³⁾。強アルカリの条件下では、おそらく水酸基の特異吸着によって側面にあたる $\{012\}$ 面のほか、特に主平面である $\{001\}$ 面の成長が抑制され、盤状に発達したと考えられる。何故水酸基が特異的にこ

図6 超微粒子の種分散液(S.S.)の添加量を変えて得た同一アスペクト比でサイズの異なるエリプソイド型ヘマタイト粒子の TEM 像(すべて $[\text{SO}_4^{2-}] = 30 \text{ mol/m}^3$)。

図7 図6(a)の粒子の拡大写真.

図8 β -FeOOH の変換によって得た単分散平板状ヘマタイト粒子の SEM 像. 経時条件: 0.9 kmol/m^3 β -FeOOH, 7.5 kmol/m^3 NaOH, 2.0 kmol/m^3 NaCl; 343 K, 691.2 ks.

これらの面の成長抑制を行うのかという疑問に対しては現在のところ明快な解答を下せないが、平板粒子から切り出した超薄切片の TEM 観察⁽²⁴⁾よりその内部構造は連続した格子構造を持つ単結晶体であることは明らかなので発達した2次元核の側面に吸着した水酸基は2次元核同士の融合を妨げないことが分かる。また、この系では、 β -FeOOH 調製時の温度制御により、ヘマタイトの生成核数を制御して最終サイズをコントロールし、343 K で β -FeOOH から鉄イオンの供給を受けてこれらの核が成長する際には、過飽和度が十分低い為に、新たな核の生成が抑えられることが単分散化の主因である。それと同時に、極端に強アルカリにすることによるゲーサイト (α -FeOOH) の生成抑制、高濃度の NaCl 添加に

よるヘマタイトの成長促進、さらに 343 K という比較的低温下の熟成による再核発生の抑制が単分散粒子の生成を助けている。

(2) ゲル・ゾル法による他の単分散粒子の合成

上記のヘマタイト粒子の合成において、その前駆体である水酸化第二鉄ゲルや高粘度のネットワークを形成する β -FeOOH などのマトリックスが利用できない系に関しては、成長する粒子を凝集から保護する高分子などを一種のゲル網として利用する方法が考えられる。よく知られている例としては、ハロゲン化銀粒子の合成に用いられるゼラチンがある。しかし、ゼラチンが他の単分散粒子系に応用された例は、現在までのところほとんど知られていない。そこで筆者らは、この種の保護コロイドゲルを用いた系も広い意味でゲル・ゾル法的一种と解釈して、より広い本法の応用を目指している。図9に示した硫化カドミウム粒子、酸化第一銅粒子、塩基性硫酸アルミニウム粒子は、超濃厚系を特徴とする、いわゆるゲル・ゾル法を応用して最近合成に成功した単分散粒子の一例である。硫化カドミウムの場合は、約 1 kmol/m^3 のアンモニアを含む pH 8.5 の 1%ゼラチン溶液に分散した 1 kmol/m^3 の結晶性の水酸化カドミウム分散液に、293 K において同体積の 1.1 kmol/m^3 のチオアセトアミドを含む 1%ゼラチン溶液を一気に添加することにより、平均サイズの 40 nm 球状単分散粒子を得るという新しい方法である。この反応は極めて迅速であり、約 1 分間で終了する。この系では、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 粒子はカドミウムイオンの供給源であるとともに、その低い溶解度に基づいて過飽和度を低レベルに保つことにより成長期における核発生を防止している。また遊離硫黄イオン濃度の極めて低いチオアセトアミドも過飽和度を大きく下げることにも貢献している。ゼラチンは粒子間の凝集を完全に防止すると同時にチオアセトアミドの $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 粒子への直接攻撃をも防止している。また、高濃度の $\text{NH}_2/\text{NH}_4^+$ 系はその強力な pH 緩衝作用によって系の反応活性を維持するとともに、カドミウムイオンの錯体を形成することにより、過飽和を上げることなく、著しい成長促進効果により、核生成期と成長期を分離して単分散化に寄与している。この場合のサイズ制御はアンモニアの濃度調整により、各粒子の成長速度を制御し、成長期に入るに必要な核数をコントロールする形で行う⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。酸化第一銅は、水酸化第二銅よりさらに溶解度の低い酸化第二銅を出発原料として、その 0.5 ないし 2.0 kmol/m^3 の分散物に 303 K, pH 9.3 で 1 kmol/m^3 のヒドラジン還元剤として用いて合成する。反応は約 7.2 ks 程度である。この場合もゼラチンを用いるが、硫化カドミウムの時と全く同様の効果がある。この系で出発物質として水酸化第二銅を用いたのでは、成長中の過飽和度が高すぎて再核発生が起これ、単分散粒子は得られない⁽²⁷⁾。それ故、金属イオンのリザーバーの溶解度は単分散粒子を得る上で重要な決定要因である。塩基性硫酸アンモニ

図9 ゲル-ゾル法によって得たCdS(a), Cu₂O(b), 塩基性硫酸アルミニウム(c)の各単分散粒子のSEM像。

ウムの場合は、保護コロイドを用いず、水酸化アルミニウムゲルをマトリックスにして合成した⁽²⁸⁾。

4. お わ り に

単分散粒子の合成の鉄則は、核生成期と成長期の明確な分離と粒子間の凝集の防止の2つに尽きる。また、そのサイズ制御は、前駆錯体の生成速度と成長速度の制御に基づく核生成期の制御、または添加種量の調整によって行う。さらに外形や内部構造の制御は、吸着物質による各結晶面の成長速度や内部粒界の大きさの制御が基本である。その意味では、単分散粒子の合成原理は極めて単純とも言えるものである。しかし、これらの原則を実際に実現する為の対策は、対象にする物質によって千差万別であり、そこに大いなる工夫の余地があり、研究の醍醐味があるとも言える。したがって、ここに紹介したゲル-ゾル法はそれらの中の一例に過ぎない。そして、このように全く新しい発想に基づいた単分散粒子合成およびそのサイズ形態制御の手法が次々に開発され、一般の微粒子材料に普及し確立するようになるならば、究極の微粒子素材である単分散粒子の工業化は決して夢ではないであろう。ゾル-ゲル法の場合、今後はその応用範囲の拡大とともに、反応機構に関する解析的研究を通じて、濃厚系のコロイド化学および材料設計学という新しい学問領域の開拓の糸口になれば幸いである。

筆者らは、現在、多くの重要な粒子系に関して、このゲル-ゾル法の適用範囲の拡大に向けて研究を進める一方、均一濃厚系を用いた新しい単分散系の開発研究も同時に行っている。そして、すでに硫化カドミウムや硫化亜鉛などの極めてサイズ分布のシャープな単分散粒子を得た段階にあり⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾、この種の系においても今後の発展が期待される。

文 献

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

(2) 杉本忠夫: 表面, **22**(1984), 177.
 (3) 杉本忠夫: 日本金属学会誌, **26**(1987), 272.
 (4) 杉本忠夫: 分離技術, **18**(3) (1987), 135.
 (5) T. Sugimoto: MRS Bull., **14**(12) (1989), 23.
 (6) 杉本忠夫: 表面, **29**(1992), 978.
 (7) 杉本忠夫: 日本結晶学会誌, **34**(1992), 244.
 (8) T. Sugimoto: J. Colloid Interface Sci., **110**(1992), 208.
 (9) T. Sugimoto: J. Colloid Interface Sci., **91**(1983), 51.
 (10) T. Sugimoto: J. Colloid Interface Sci., **93**(1983), 461.
 (11) T. Sugimoto and K. Sakata: J. Colloid Interface Sci., **152**(1992), 587.
 (12) T. Sugimoto, M. M. Khan and A. Muramatsu: Colloids Surfaces A, **70**(1993), 167.
 (13) T. Sugimoto, K. Sakata and A. Muramatsu: J. Colloid Interface Sci., **159**(1993), 372.
 (14) T. Sugimoto, A. Muramatsu, K. Sakata and D. Shindo: J. Colloid Interface Sci., **158**(1993), 420.
 (15) T. Sugimoto, M. M. Khan, A. Muramatsu and H. Itoh: Colloids Surfaces A, **79**(1993), 233.
 (16) D. Shindo, S. Aita, G. Park and T. Sugimoto: Mater. Trans., JIM, **34**(1993), 1226.
 (17) D. Shindo, G. Park, Y. Waseda and T. Sugimoto: J. Colloid Interface Sci., **168**(1994), 478-484.
 (18) 杉本忠夫, 坂田和夫: 第47回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 岡山, (1994), p. 240.
 (19) 杉本忠夫, M. K. Ndei, 伊藤宏行: 日本化学会第65春季年会講演予稿集 I, 東京, (1993), p. 305.
 (20) 杉本忠夫, 坂田和夫, 伊藤宏行: 第46回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 東京, (1993), p. 306.
 (21) 正木幸一, 杉本忠夫: 特開平7-109122, (1995).
 (22) A. Muramatsu, S. Ichikawa and T. Sugimoto: Colloids Surf. A, **82**(1994), 29-35.
 (23) T. Sugimoto, S. Waki, H. Itoh and A. Muramatsu: Colloids Surf. A, **109**(1996), 155.
 (24) D. Sindo, B. Lee, Y. Waseda, A. Muramatsu and T. Sugimoto: Mater. Trans. JIM, **34**(1993), 580.
 (25) T. Sugimoto, G. E. Dirige and A. Muramatsu: J. Colloid Interface Sci., **173**(1995), 257-259.
 (26) T. Sugimoto, G. E. Dirige and A. Muramatsu: J. Colloid Interface Sci., **176**(1995), 442.
 (27) 村松淳司, 杉本忠夫: 第47回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 岡山, (1994), p. 238.
 (28) 杉本忠夫, 三宅英明, 伊藤宏行, 村松淳司: 第48回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 札幌, (1995), p. 512.
 (29) 杉本忠夫, G. E. Dirige, 村松淳司: 第48回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, 札幌, (1995), p. 336.
 (30) T. Sugimoto, G. E. Dirige and A. Muramatsu: J. Colloid Interface Sci., **180**(1996), 305.