微粒子応用講座 (第 I 講)

色材, 71 [3], 204-211 (1998)

総論 (無機微粒子)

伊藤 征 司 郎*

1. はじめに

近年, 粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の金属や無機化合物の微粒子が多く分野で利用されるようになってきた。これらの利用形態をみると, セラミックス分野などでみられるように焼結体として利用する場合と, 触媒, 研磨剤, 潤滑材, 各種充てん材, 顔料などのように粒子をそのまま, あるいは他の媒体中に分散させて利用する場合とがある。これらのいずれの用途においても, 原料となる粉体の特性が最終製品の品質にまで大きな影響をおよぼすことが知られており, 品質向上のための期待される一般的な粉体特性としては, 単分散性で粒径が小さく, それにともなう粉体物性の向上があげられる。

ここでは, 金属や無機化合物微粒子について, 一般的な合成法の概略と, 最近, 筆者らがやっている合成法を紹介するとともに, 光学特性に関連した利用例の中から, 顔料, 光触媒, 蛍光体について, その概略を述べる。

2. 無機微粒子合成法

無機系微粒子の合成法をまとめる場合, 固相, 液相, 気相の3つの相にわけてまとめることがしばしば行われる。ここでも, これらの相ごとにわけて述べることにする。

2.1 固相からの合成

この方法を大別すると2つの方法にわけられる。1つは粗大粒子を粉砕などによって微細化する Break-ing-down Process¹⁾と呼ばれる方法で, 他の1つは, 熱分解反応, 還元反応, 固相反応などを利用する方法で

ある。

前者は, 粉碎機からの不純物の混入やメカノケミカル効果などによる結晶転移や結晶子の歪みなどを起こす場合も少なくないが, 基本的には原料固体と生成粉体とは同一の物質である。この方法では, 条件によっては $0.1\ \mu\text{m}$ 程度まで微粉化できるようなのであるが, 一般的には $1\ \mu\text{m}$ 程度までが限度で, 単なる微粒子合成技術としては, 不適當である。機械的粉碎は, 必ずしも微細化だけを目的としたものではないことも多い。

後者は, いずれも化学反応をとまなっており, 核の生成や成長などをともなう Building-up Process¹⁾である。後で述べる液相や気相からの合成もすべてこのプロセスの範ちゅうに入る。

熱分解反応を利用した代表例としては, シュウ酸塩の熱分解があげられる。金属のシュウ酸塩の熱分解では, 一般に, 高温で安定な炭酸塩が存在する金属塩では, 炭酸塩を経て酸化物になりやすく, それ以外のものは, シュウ酸塩が直接分解して酸化物または金属単体になる。また, シュウ酸塩の場合, 複合シュウ酸塩を生成しやすく, 比較的低温で化学量論的組成に近い複合酸化物をつくることができるといわれている。

還元反応を利用する方法は金属塩を気体を用いて還元する方法である。

固相反応の利用は, 微粒子合成法というよりも, 複合酸化物の合成法で, 一般に2種類またはそれ以上の原料

〔氏名〕 いう せいしろう

〔現職〕 近畿大学理工学部教授

〔経歴〕 昭和19年9月広島県生まれ。昭和44年3月近畿大学大学院化学研究科修士課程修了。同年4月近畿大学助手。講師, 助教授を経て平成4年4月より現職。昭和56年8月～昭和57年7月米国 Washington Univ. 博士研究員。工学博士。

平成9.12.31 受理

Serial Lecture for Application of Fine Particles

(1). Overview of Inorganic Particles,

Seishiro Ito

* 近畿大学理工学部応用化学科

東大阪市小若江3-4-1 (〒577-8502)

粉体を混合し、それを焼成する方法で、反応は粉体間の接触部分からイオンが拡散することによって生起する。したがって、この方法で粒径の小さい複合酸化物を得るには、原料粉体に粒径の小さいものを用い、接触が密になるようにするとともに、焼成中に粒成長や焼結が起こらないようにする必要がある。

2.2 液相からの合成

液相から微粒子を合成する方法は、工業的にも広く行われ、研究例も枚挙にいとまがないほど多い。したがって、方法も多種多様であるが、大きく分類²⁾すると、沈殿法と溶媒蒸発法にわけられる。

2.2.1 沈殿法

沈殿法は液相からの製造法のうち、もっとも一般的な方法で、金属塩溶液に沈殿剤を加えるなどして沈殿をつくり、これを熱分解して目的の化合物とすることを基本とする方法である。また、目的物によっては、熱分解などの熱処理を行わなくても、沈殿操作のみでよい場合もある。

一般に、沈殿の生成反応は陽イオンと陰イオンとの結合であるから溶解度積が重要となる。つまり、金属水酸化物の沈殿生成 $M^{n+} + nOH^{-} \rightleftharpoons M(OH)_n$ を例にとると、その生成条件は、金属イオン M^{n+} の濃度と水酸化物イオン OH^{-} の濃度との積 (イオン積) が、その金属水酸化物の溶解度積 $S_{M(OH)_n}$ より大きいことが必須である。

$$[M^{n+}][OH^{-}]^n > S_{M(OH)_n}$$

しかし、粒子の生成は、核の生成と成長に基づくものであるから、粒子の形態制御まで考えると、核の生成と成長速度を制御することが重要となる。金属塩溶液に過剰量の沈殿剤を一気に加えると、沈殿の臨界過飽和濃度を一瞬のうちに越えるため、多数の核が短時間で生成し、粒子は超微粒子が凝集したものになりやすい。したがって、単分散性の粒子を得るためには、沈殿の生成反応を制御し、臨界過飽和濃度への到達時間を長くして、均一な核を生成させ、核生成後は、過飽和濃度が減少して核の成長のみが起こるような準安定領域になるよう条件設定をする必要がある。

沈殿法の代表的なものとしては、金属塩や金属アルコキシドの溶液に沈殿剤を加えるなどして沈殿をつくり、必要に応じて、これを熱処理して目的の化合物とする方法があげられる³⁾。

このうち、金属アルコキシド法は、単分散性金属酸化物の合成法として多くの研究例がある。たとえば、池本

ら⁴⁾は、0.1mol/l のチタンテトラエトキシドのエタノール溶液を 0.3mol/l の水のエタノール溶液で加水分解し、50°C で 1 時間熟成して約 0.7 μm の球状の非晶質 TiO_2 (水和物) を得ている。このように、金属アルコキシドを加水分解する方法で得られる水和酸化物は、一般に、非晶質で、粒子は球形となる。また、この方法で単分散性のものを得るためには、池本ら⁴⁾も述べているように、均一な核生成を行ったのち、核成長を行う必要がある。つまり、前述のように、過飽和溶液中で均一な核を必要数だけ生成させたのち、核生成の起こらない準安定領域でこれらの核を成長させる必要がある。このような条件設定が必要な理由は、金属アルコキシドと水の反応が速すぎるためである。つまり、反応が速いため、核の生成数が多くなり、核同士の凝集が起こったり、成長が抑制されたりするためである。これを防ぐ方法として、アルコキシドを修飾したり、溶媒を高級アルコールにしたり、非アルコール系との混合溶媒としたりするなどの方策がとられている⁵⁾。

これらの例からもわかるように、金属アルコキシドの加水分解法で単分散性のものを合成することはできるが、いずれも粒子径が大きく、超微粒子といえる 0.1 μm 以下のものを合成することは、この方法ではかなり難しいといえる。

著者らは、最近、亜鉛のアセチルアセトナトキレート錯体 ($[Zn(acac)_2]$) を原料として、アルコール (一水) 系からの加水分解法によって結晶性 ZnO 超微粒子の低温合成に成功した⁶⁾。以下にこの方法を紹介する。

合成方法は、基本的には、図-1 に示すように、 $[Zn(acac)_2]$ のアルコール (一水) 溶液に NaOH のアルコール溶液を加えて、沸点の温度で還流する方法である。アルコールはメタノールやエタノールなどの低級アルコールである。 $[NaOH]/[Zn(acac)_2]$ はモル比である。

合成試料の X 線回折図を図-2 に、TEM 写真を図-3 に示す。図-2 から、いずれの試料も ZnO が生成しているが、(a) には $[Zn(acac)_2]$ のピークもみられ、反応が不完全であるのがわかる。また、ZnO の (110) 面のピークから求めた結晶子径は、(b) では 8.5nm、(c) では 7.2nm であった。粒径は 10nm 程度で (図-3)、粒度もかなりそろっている。

$[Zn(acac)_2]$ と NaOH との反応は、種類の分析結果から、基本的には、 $[Zn(acac)_2]$ の Zn^{2+} イオンにアニオン (EtO^{-} (エタノールの場合)、 OH^{-}) が求核的に

図-1 ZnO 超微粒子合成フローチャート (R : CH_3 , C_2H_5)

図-2 メタノール (a), エタノール (b) およびメタノールに水 3 ml を添加したもの (c) を溶媒として合成したときの粉末 X 線回折パターン。

($[\text{NaOH}]/[\text{Zn}(\text{acac})_2] = 2$)

図-3 水10mlを添加したメタノールを溶媒として合成した ZnO 超微粒子の TEM 写真。
($[\text{NaOH}]/[\text{Zn}(\text{acac})_2] = 2$)

アタックすることによって起こると考えられる。エタノールを用いた場合の生成機構をスキーム 1 に示しておく。

この方法における収率は 80% 以上で、得られた粉体もソフトである。また、水の添加量を調節することによって、結晶子径や粒径をある程度制御でき、水の量を増やすと、結晶子径、粒径ともに大きくなる。

現在までに、これと類似の方法で、結晶性ナノサイズの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ や TiO_2 (アナタース) などを得ているが、スキーム 1 から推測できるように、原料は、アセチルアセトナト錯体でなくても、酢酸塩のようなものであってもよい⁷⁾。

沈殿法にはこれらのほかにも多くの方法があり、たとえば、逆ミセル内部に構築した水やグリセリンの droplet を反応場として利用し、単分散性の金属超微粒子を得る方法⁸⁾、高分子を保護剤とする貴金属超微粒子の合成法⁹⁾、遷移金属のアセチルアセトナト錯体を有機溶媒中で還元して遷移金属超微粒子とする方法¹⁰⁾、金属アルコキシドをエマルジョンとし、このエマルジョンをマイクロリアクターとしてアルコキシドの加水分解を行い、高純度単分散性の金属酸化物を得るエマルジョン法¹¹⁾などがある。

2.2.2 溶媒蒸発法

溶媒蒸発法としては、金属塩溶液をアトマイザーに

スキーム 1

よって微小液滴とし、これを熱風で乾燥して微粉末の金属塩としたのち、熱処理して目的物とする噴霧乾燥法¹²⁾、また、このとき熱風の温度を高くするなどして一気に目的物とする噴霧熱分解法¹³⁾、金属塩水溶液の微小液滴をドライアイス-アセトンで冷却した低温有機溶媒中に噴霧して液滴を急速に凍らせたのち、低温、減圧下で、直接水を昇華させて水分を取り除き、無水の金属塩とし、これを熱処理して目的物とする凍結乾燥法¹⁴⁾などがあげられる。これらの方法は、沈殿操作の必要がないのが特徴で、一般に球状の粒子が得られる。

2.3 気相からの合成

気相からの代表的製造法には、金属アルコキシドや金属塩化物などの揮発性金属化合物の蒸気を気相中で熱分解や加水分解させたり、 O_2 、 NH_3 、 CH_4 などの他の気体と反応させたりして超微粒子を得る気相反応法（気相化学析出法、CVD法）¹⁵⁾や、真空中もしくは低圧不活性ガス中で金属や炭化物などを高温に加熱して熱的に気化させたのち、冷却して超微粒子状に凝集させる蒸発-凝縮法（気相物理析出法、PVD法）¹⁶⁾がある。また、反応性プラズマガスを利用する方法¹⁷⁾なども知られている。

CVD法では、酸化物、窒化物、炭化物などの化合物微粒子を合成することができ、現在、実用されている微粉体の中には、この方法で製造されているものが多数ある。たとえば、顔料を例にとると、炭化水素を熱分解してつくられるカーボンブラック、亜鉛蒸気を燃焼酸化してつくられる ZnO 、 $TiCl_4$ を酸分解してつくられる塩素法 TiO_2 、 $SiCl_4$ を酸水素炎中で高温加水分解してつくられる乾式法微粉末 SiO_2 などがあげられる。CVD法で加水分解する際の水分の供給法には、直接水を供給する方法と、 $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ （酸水素炎）や $CO_2 + H_2 \rightarrow H_2O + CO$ などの反応を利用して供給する間接法とがある。

気相からの粒子生成も、基本的には、液相からのそれと類似で、過飽和蒸気からの均一核生成と成長による。粒径は合成条件によって制御でき、CVD法では、反応温度やガス濃度によって決まる。たとえば、 $TiCl_4-O_2$ 系から TiO_2 を得る反応では、反応温度の上昇によって粒径は小さくなるが、 $FeCl_2-O_2$ 系から Fe_2O_3 を得る反応では、逆に温度の上昇によって粒径が大きくなるといわれている。ガス濃度の影響は、ハロゲン化物については、濃度が増加すると粒径も大きくなることが多いが、 O_2 については反応系によって異なるようである。

PVD法の代表的なものは、数十 Torr 程度の He や Ar などの不活性ガス雰囲気下で金属を蒸発-凝縮させるガス中蒸発法¹⁸⁾であろう。この方法は、He や Ar 中で金属を蒸発させると、蒸発した金属原子はこれらのガスと衝突しながら気相成長し、超微粒子を形成することに基づくもので、超微粒子は適当な基板上に捕集する。金属を蒸発させるための加熱方式には、抵抗加熱、高周波誘導加熱、プラズマ加熱など多くの方法がある。粒径は、使用する気体の質量数が大きく、ガス圧が高いほど大きくなる。この方法で得られた金属超微粒子は反応性がきわめて高いため、生成直後に粒子同士が凝集、融着する欠点があったが、この問題も解決したようである¹⁹⁾。

3. 微粒子の利用

はじめに述べたように、微粒子の利用形態としては、焼結体として利用する場合と微粒子をそのまま、あるいは他の媒体中に分散させた状態で利用する場合とがある。前者のような利用法をとる分野としてはセラミックスなどがあり、後者の分野としては顔料や触媒など、多くの分野があるが、本項では、光学的粉体特性に関連した2、3の分野について、その概略を述べる。

3.1 顔料

油や合成樹脂中に分散状態で使用される代表的な微粒子としては顔料があげられる。顔料を着色剤として使用する場合は、粉体の光学的性質が重要となるのは述べるまでもないが、分散状態で使用することを考えると、粒子の表面性状も非常に重要となる。また、顔料を使用した色材製品、たとえば塗料などでも、いろんな機能が要求されるようになってきたため、使用する顔料（微粒子）の要求特性も多様化してきている。

顔料の色は可視光線を選択的に吸収することによって現れる（全部吸収すると黒色になる）が、発色の機構は無機顔料と有機顔料とでは異なる。

無機顔料の発色は、d-d 遷移吸収や電荷移動吸収に基づくものが多いが、カドミウム黄（CdS）などのようにバンド理論によって説明されるものもある。

CdS のような半導体には伝導帯と価電子帯との間にエネルギーギャップ（バンドギャップ） E_g が存在し（金属では $E_g = 0$ 、絶縁体ではおおそ $E_g > 3 \text{ eV}$ ）、この大きさによって光学的性質が決まり、 E_g が可視域と対応したとき発色する。たとえば、CdS の E_g は 2.6 eV で、これを波長に換算すると 477 nm になり、

CdS はこれより短波長側の光を吸収し、黄色に見えることになる。

d-d 遷移吸収に基づく吸収スペクトルは禁制遷移によるものであるため、色が淡いという特徴があり、これが無機顔料の着色力が有機顔料のそれより小さい原因になっている。これに対して電荷移動に基づく吸収スペクトルは許容遷移によるものであるため、この吸収体に基づく色は先の d-d 遷移吸収帯 (配位子場吸収帯) に基づくものより濃い。マグネタイト (Fe_3O_4) や紺青 ($\text{MFe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ あるいは $\text{MFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ ($\text{M}=\text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4$)) の発色はこの機構によるものである。

また、顔料の性質として重要なものに隠ぺい力と着色力がある。

隠ぺい力とは、顔料をビヒクル中に分散させ、これを塗布したとき、分散体が下地を覆いかくす能力をいうが、これは、主として、顔料粒子の表面でただちに反射される光と、顔料に吸収されてしまう光によって決まる。白色顔料では主に前者に、黒色顔料では後者に、有彩色顔料では両者によって支配される。

このように、白色顔料の隠ぺい力は、粒子表面から反射される光の量によって決まるため、顔料の屈折率が大きく、粒子が細かいほど大きくなる。しかし、あまり粒子径が小さくなり過ぎると、一般の反射や屈折とは異なる光の散乱や回折現象が起こったり、光の透過する割合が増えたりするため、逆に隠ぺい力は小さくなり、透明性を帯びてくる。ナノサイズ TiO_2 を樹脂中に分散させると、無色透明になるのはこのためである。

粒子の大きさ d が光の波長 λ よりかなり大きい場合は、散乱強度は近似的に $1/d$ に比例するが、 d が λ よりかなり小さい場合、光の散乱強度 S は $S \propto (d^6/\lambda^4)$ となる²⁰⁾ため、光の散乱が最大となる粒径が存在することになる。通常の無機顔料では、粒径が $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ で隠ぺい力が最大となるものが多い。

また、塗料などの顔料分散体において、表面反射される光の割合は、顔料の屈折率 n_p とビヒクルの屈折率 n_0 との比 n_p/n_0 が大きいほど増加する。したがって、 n_0 が一定なら n_p が大きいほど、 n_p が一定なら n_0 が小さいほど顔料分散体の隠ぺい力は大きくなる。通常の油や樹脂の n_0 は 1.5 付近にあるので、 n_p がそれと同じくらの顔料を用いて調製した分散体は透明になる。白色顔料と呼ばれるものの n_p はだいたい 2.0 以上である。

着色力も粒径が小さくなると大きくなるが、着色力が

最大となる最適粒径が存在し、 TiO_2 では $0.2 \mu\text{m}$ 程度であり、隠ぺい力が最大となる粒径とほぼ同じである。なお、カーボンブラックのように吸光係数の非常に大きなものは、粒径が小さいほど着色力が大きくなる。

3.2 光触媒

1970 年代の初頭に本多一藤嶋²¹⁾により、 TiO_2 を光電極とする半導体光電極セルによる水の光分解反応が発見されて以来、半導体、特に、 TiO_2 の光触媒作用は、光エネルギーを化学エネルギーに変換できる新しい化学原理として注目を集め、広く研究されてきた²²⁾。その原理は、水の光分解反応を例にとると、 TiO_2 (n 型半導体) に TiO_2 の E_g よりも大きなエネルギーをもつ光 (約 380nm 以下の波長の光) を照射すると、 TiO_2 の伝導帯に電子が光励起され、価電子帯に正孔 h^+ が生成し (半導体表面のバンドの曲がりによって電荷分離し)、電子は水中の H^+ を還元して H_2 を、正孔は強い酸化力を有し、 OH^- を酸化して O_2 を生成するというものである。また、一方では、半導体光電極で起こる光電気化学反応が Pt を担持した半導体粉末上でも起こることがわかり²³⁾、しかも、これらの反応が高量子効率であったため、研究により一層の拍車がかかり、今日では、 TiO_2 の光触媒作用 (酸化還元作用) はホットなブームを呼び、 TiO_2 はセルフクリーニング効果による環境浄化作用や抗菌性を有する材料として注目を集め、これを利用した環境・衛生関連製品の実用化が活発に行われている。図-4 にアナタースの光触媒作用の原理図を示しておく。

TiO_2 の E_g はアナタースが 3.2eV で、ルチルが 3.0 であり、アナタースの方が 0.2eV ルチルより大きい。また、アナタースの伝導帯と価電子帯はルチルのそれらより約 0.1eV、負および正であると考えられており²⁴⁾、したがって、アナタースの方が還元力、酸化力ともに大きいと推定される。光触媒用の TiO_2 はすべてアナタースである。

また、 TiO_2 のような半導体を微粒子化すると、当然のことながら、光触媒特性にも影響が現れると考えられる。通常、光触媒反応は Langmuir-Hinshelwood 機構にしたがうことが知られている。すなわち、表面における吸着分子とチャージキャリアの疑似二分子反応と見なすことができる。したがって、微粒子化は 2 つの点で光触媒反応に有利に働くと考えられる。1 つは有機物の吸着速度を上げることであり、他の 1 つはチャージキャリアが再結合することなしに表面に到達する速度

図-4 アナタースの光触媒作用

が増加することである。ただし、粒径が5 nm 以下になるといわれる量子サイズ効果が現れるため、吸収できる波長領域が狭くなり、逆に反応速度は低下する可能性があることに注意する必要がある。また、結晶性や残留アニオン種なども光触媒作用に影響するようである。その他、微細化による表面状態の変化も触媒活性に影響をおよぼすと思われるが、プラス要因になるかどうかは断言できない。

TiO₂が光触媒作用を示すためには、まず、TiO₂の表面に分解しようとする（有害）物質が吸着することが必須であるが、筆者らは、TiO₂の表面にSiO_xの単分子膜を形成させると、TiO₂単独では吸着しにくいものでも吸着が改善され、結果として物質の光分解が著しく向上することを認めている²⁵⁾。

3.3 蛍光体

蛍光は、物質に吸収された励起エネルギーの一部が、紫外線、可視光線、赤外線となって再放出される現象で、ルミネッセンスとも呼ばれている。つまり、電子が低いエネルギー準位から高いエネルギー準位に励起するとき、そのエネルギー差に等しい波長の光子（フォトン；物質が分子の集まりであるように、光は光子という極微のエネルギー粒子の集まりである）を吸収する。このとき、吸収されなかった光が反射されて発色するわけであるが、光子を吸収して高いエネルギー準位にある電子は、光子を放出して元の安定な低エネルギー準位に戻る。これが、発光現象であり、蛍光である。なお、蛍光のエネルギーは吸収のエネルギーよりも必ず小さい。し

たがって、蛍光の波長は常に吸収の波長よりも長くなる。この理由は、電子は原子殻よりも10,000 倍以上も速い速度で運動しており、電子遷移は、殻の位置が変化しない一瞬のうちに起こるためである（フランク-コンドンの原理）。物質に電磁波を吸収させると、いろんな現象が起こるが（普通は熱として放出されることが多い）、ルミネッセンスの起こる割合が著しく高い物質を蛍光体という。このルミネッセンスには、残光（減衰）時間の短い蛍光と長いりん光があり、蓄光顔料（夜光顔料）と呼ばれているものは、励起がなくなった後も発光が持続するりん光体である。

蛍光体には、純粋な状態で物質固有の蛍光を発する物質と発光中心を含む物質とがある。発光中心としてもっとも一般的なのは微量の金属イオンで、この金属イオンを賦活剤という。蛍光体の賦活剤としては、希土類元素イオンが有効といわれている。その理由は、希土類元素イオンの電子配置が他の遷移金属と異なり、内部にある4f 電子殻への電子の充てんが不完全であるため、4f 軌道内での電子遷移（励起→発光）が起こることにあるといわれている。すなわち、希土類元素イオンの一般的電子配置はXe 電子殻+4f 5s² 5p⁶で表され、4f 電子の外側には5s² 5p⁶なる電子雲があるため、4f 電子は格子振動などの影響をほとんど受けないので極めて効率のよい賦活剤となる²⁶⁾。

蛍光体を合成するうえで、注意しなければならない点は微量の不純物の混入といわれている。特に、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺は徹底的に除去しなければならない。硫化亜鉛蛍光体 ZnS : Cu, Al にNi²⁺が0.6ppm 混入しても輝度が30% 低下する²⁶⁾。

レーザー光線、ネオンサイン、カラーテレビの発色、ルミノール反応などは、いずれもこのような発光現象を利用したものであり、励起状態を得る方法が異なるだけである。つまり、蛍光は、前述のように、光子の吸収によって高エネルギー状態を得るのに対し、レーザー光線やネオンサインは電気エネルギーを、カラーテレビは電子銃による電子の打ち込みを、ルミノール反応などの化学発光は化学反応をそれぞれ利用したものである。

4. おわりに

無機微粒子（無機化合物）は、関係する元素の種類も多く、結合もイオン結合、共有結合（配位結合）があり、さらに、金属イオンの電子状態が環境によって変化し、それによって物性も変化することが多い。このよう

に、無機化合物は、種類、構造とも多種多様で、物性もバラエティーに富んでいるが、これが無機化合物の特徴であり、今日のハイテクを支える機能性材料といわれるものに無機化合物を用いたものが多いのはこのためである。

ここでは、無機化合物の合成法と光学特性に関連した顔料、光触媒、蛍光体の概略を述べたが、参考になれば幸いである。

文 献

- 1) C. R. Veale : "Fine Powders, Preparation, Properties and Uses" p. 5, Applied Science Publishers Ltd., London (1972)
- 2) 加藤昭夫 : "化学総説 No.48, 超微粒子—科学と応用" 日本化学会編, p.24, 学会出版センター (1985)
- 3) たとえば, K. S. Mazdiasni, R. T. Dolloff, J. S. Smith II : *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 523 (1969) ; M. Kiyama : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51**, 134 (1978) ; K. S. Mazdiasni : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 591 (1984) ; 藤田一美, 今野聡司, 香山勲 : 窯協, **94**, 601 (1986) ; M. D. Sacks, T. Y. Tseng, S. Y. Lee : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 301 (1984) ; D. L. Catone, E. Matijević : *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 291 (1974) ; S. C. Stinson : C&EN, Aug. 9, 26 (1982)
- 4) 池本正, 植松敬三, 水谷惟恭, 加藤誠軌 : 窯協, **93**, 261 (1985)
- 5) たとえば, J. H. Jean, T. A. Ring : *Langmuir*, **2**, 251 (1986)
- 6) M. Iwasaki, Y. Inubushi, S. Ito : *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1503 (1997) ; Y. Inubushi, R. Takami, M. Iwasaki, H. Tada, S. Ito : *J. Colloid Interface Sci.*, in press
- 7) M. Iwasaki, M. Hara, S. Ito : 70th Anniversary Conference on Colour Materials (Japan Society of Colour Material), p.382 (1997) など。投稿準備中
- 8) たとえば, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas : *J. Colloid Interface Sci.*, **158**, 446 (1993)
- 9) たとえば, T. Teranishi, M. Hosoe, M. Miyake : *Adv. Mater.*, **9**, 65 (1997)
- 10) たとえば, 富永宏, 伊藤征司郎, 吉原正邦 : 色材, **62**, 529 (1989)
- 11) T. Ogiwara, N. Nakajima, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida, N. Matsusita : *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 2263 (1991)
- 12) たとえば, J. G. M. de la : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 572 (1970)
- 13) たとえば, M. Kagawa, M. Kikuchi, R. Ohno : *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-7 (1981)
- 14) たとえば, A. C. C. Tseung, H. L. Bevan : *J. Mater. Sci.*, **5**, 604 (1970)
- 15) たとえば, Y. Suyama, K. Ito, A. Kato : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1883 (1975) ; Y. Suyama, A. Kato : *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 146 (1976)
- 16) たとえば, N. Wada : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **6**, 553 (1967) ; K. Kimura, S. Bandow : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3578 (1983)
- 17) たとえば, 宇田雅広, 大野悟 : 日化, **1984**, 862
- 18) たとえば, 賀集誠一郎 : 色材, **57**, 386 (1984)
- 19) 創造科学技術推進事業, 研究報告会要旨(林超微粒子プロジェクト, 1985年)
- 20) 文献1) の p.108
- 21) A. Fujishima, K. Honda : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 1148 (1971), *Nature*, **238**, 37 (1972)
- 22) 安保正一 : 色材協会関西支部コーティング技術研究会講演資料(1997年12月)
- 23) A. J. Bard : *Science*, **207**, 139 (1980)
- 24) B. Kreutler, A. J. Bard : *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 5985 (1978)
- 25) 赤澤学, 多田弘明, 伊藤征司郎 : 第4回光触媒シンポジウム要旨集, p.50 (1997年) など。投稿準備中
- 26) 足立吟也 : "新無機材料科学" p.121 足立吟也, 島田昌彦, 南努編, 化学同人 (1990)