金属アルコキシドから調製した酸化物粉体

山 口 修*, 清 水 澄*
Osamu YAMAGUCHI, Kiyoshi SIMIZU

1. はじめに

微粒子粉体を作る方法には、粉碎プロセスと粒子成長プロセスがある¹⁾。粉碎プロセスでは、サブミクロン領域の粒子を多量に効率よく得ることは難しい。これに対して、化学的合成である粒子成長プロセスでは、原子スケールでの核生成と成長により、比較的容易に1 μm以下の微粒子を固相法(水酸化物や塩類の熱分解)、液相法(水溶液からの析出、水溶液反応による沈殿)、気相法(蒸発-凝縮、気相化学反応)のいずれの方法においても得ることが可能である。微粒子粉体の重要な特性として、①化学組成(不純物を含む)、②粒子形態(粒度、粒径、凝集粒子)、③結晶構造、格子欠陥などがあげられる。合成にあたっては、各利用目的に適するように粉体特性を制御する必要がある。

金属アルコキシド(以下アルコキシドと略す)の加水分解による粉体の調製法は、液相からの沈殿法に属し、以下のような特徴があるため基礎研究として重要であり、応用範囲もきわめて広い。

- 1) 高純度であり、数10 nmの均一な微粒子である。
- 2) 同時加水分解することによって、任意の組成比の複酸化物を得ることができる。
- 3) 新しい化合物や多形の生成、固溶範囲および平衡関係の検討が容易であるなど無機化学、物理化学の見地から興味あるキャラクター化を示す。
- 4) 低温度にて、均一な微細構造をもつセラミックスを製造することができる。
- 5) 加水分解を適当に制御することによってガラスを製造することができる。

6) 気相反応(アルコキシド蒸気の熱分解)にも適用できるため、ウィスカー、薄膜の生成が可能である。

本稿では、まずアルコキシドの合成法について説明し、ついで加水分解生成物および加熱生成物のキャラクター化に限定して、筆者等によって見いだされた結果の一部を紹介する。本法による微粒子粉体を用いてのセラミックスの製造、ならびにアルコキシド溶液からのガラスの製造については、Mazdiyasn²⁾と神谷³⁾のそれぞれの総説を参照されたい。

2. アルコキシドの合成⁴⁾

アルコキシドは一般式 $M(OR)_n$ で表わされる有機金属化合物であり、表1の周期律表において、太い線の枠でかこんだ66元素のアルコキシドが合成されている。これらのアルコキシドは6つの合成法に分類されるが、ここでは後の3と4に関連する3つの合成法について説明する。そのほかの合成法については、文献4)の著書に詳しく記述されている。

最も簡単な合成法は金属とアルコールの反応であり、(1)式で表わされる。

Mは金属、Rはアルキル基である。アルキル基が反応におよぼす影響は大きく、メタノールやエタノールはナトリウムと急速に反応するが、*t*-ブタノールに対しては反応は遅い。金属の反応性はその塩基性に依存しており、*t*-ブタノールとの反応性をカリウムとナトリウムについて比較すると、カリウムの方が大きい。マグネシウムやアルミニウムなどの金属では反応を開始させるために、ヨウ素や塩化水銀(II)などの触媒を必要とする^{5,6)}。

(1)の反応で合成できないホウ素、リン、ケイ素などのアルコキシド、および遷移金属アルコキシドは塩化

昭和60年3月27日受付

* 同志社大学工学部(〒602 京都市上京区烏丸今出川東入ル)
TEL 075-251-3841

表1 アルコキシドの合成が可能である元素(太線の枠内)

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**Ac															

*	La	Ce	Pb	Nb	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw

S, Se, Teは非金属である。

物から合成される。例えば、ホウ素アルコキシドは塩化ホウ素から次の反応で作ることができる。

金属の種類によっては、アルコキシド基と塩素との置換の程度に相違があるため、アンモニアガスを使用する。例えば、チタンイソプロポキシドは次の反応によって合成される。

遷移金属アルコキシドのうち、チタンなどIV族元素についての合成法は確立されているが、そのほかは水分の除去や副生成物に問題があり収率は低い。

金属とより陰性の金属の塩との反応によっても、アルコキシドを合成することができる。一例として鉛アルコキシド^{7,8)}の合成を述べる。ナトリウムと2-プロパノールを反応させてナトリウムイソプロポキシドを合成し、ついで過剰の2-プロパノールの存在下で酢酸鉛を反応させることによって、鉛イソプロポキシドを含有するアルコール溶液を調製することができる。

3. 単一酸化物

アルコキシド基OR⁻は強いレイス塩基である。したがって、アルコキシドは容易に加水分解されて酸化物、あるいは水酸化物の沈殿を生ずる。生成する沈殿は温度と化学的条件によって支配されるが、常に1次粒子

径が数10nmの高純度、高活性な微粒子である。

3.1 一酸化鉛PbO^{7,8)}

熱力学的に室温で安定相のリサージ(正方晶系)と準安定相のマシコット(斜方晶系)の2つの多形が存在する。リサージは約500°Cでマシコットへ転移する。鉛アルコキシド(イソプロポキシド、イソアミロキシド)を加水分解すると、低温度(28°C)ではマシコット単

(A) マシコット

(B) リサージ

図1 PbOの電子顕微鏡写真

図2 PbOのX線回折図形

一相、高温(80℃)ではリサージ単一相、中間温度領域では両者の混合物が生成する。このように、アルコキシドからは加水分解温度によって多形の生成を制御することが可能である。粒子形態はマシコットは菱形、リサージは正方のいずれも板状の粒子であり(図1)、極端にC軸方向に配向したX線回折パターンを示す(図2)。加水分解反応はどのような機構で起こっているか不明確な場合が多いが、加水分解の際の化学的条件によって生成物の結晶相は変化する。鉛アルコキシドの場合、両多形の生成は溶液のpHに大きく依存する。

PbO微粒子粉体を用いる反応として、リサージからマシコットへの転移反応について検討した。リサージは図1に示したように板状の粒子であり、しかも粒径分布は狭い。このリサージと種々の方法によって調製されたリサージについて転移反応を比較した結果、粒子の大きさおよび格子不整ばかりでなく、粒形も反応を支配する重要な因子であり、転移温度のみならず転移速度と機構も試料によって異なることが確かめられた。

3.2 酸化ゲルマニウム $\text{GeO}_2^{(9)}$ と酸化チタン $\text{TiO}_2^{(10)}$

無定形試料を用いることによって、複雑な多形間の転移が明確化できる場合がある。 GeO_2 には α -石英型(六方晶系)、ルチル型(正方晶系)、クリストバライト型(正方晶系)の3つの多形が存在する。このうち、 α -石英型からルチル型への転移は小寺と米村^{11,12)}によって詳細に検討されているが、クリストバライト型の生成、および3つの多形相互間の関係についてはよく分かっていない。ゲルマニウムイソプロポキシドのアルコール溶液中にアンモニア水を一適ずつ適下し、20°-25℃で30分攪拌すると無定形の GeO_2 が沈殿する。この沈殿物を加熱すると、810°-915℃で α -石英型が徐々に結晶化する。一方675°-770℃で

等温加熱処理すると、(i)クリストバライト型と α -石英型の同時結晶化、(ii)両多形の結晶化の完了、(iii)クリストバライト型から α -石英型への転移が時間の経過とともに観察される(図3)。次に(a)クリストバライト型と α -石英型の混合物、(b) α -石英型、(c)無定形 GeO_2 の3つの試料について摩砕処理を行なった。図4に示すように、(a)試料においてルチル型の生成が摩砕の初期から認められ、摩砕が3時間を経過すると生成量は急速に増加する。(b)試料においては転移、(c)試料では結晶化が認められなかったことから、ルチル型の生成はクリストバライト型からの転移によるものである。転移の機構を転移曲線から考察することができる。摩砕による転移については数多く報告されているが、機構まで論じた例は少ない。図4から分かるように、ルチル型の生成量が急速に増加するのはクリ

図3 等温(690℃)加熱処理した GeO_2 の生成と転移 (○), クリストバライト型; (●), α -石英型

図4 摩砕処理した GeO_2 の転移 (○), クリストバライト型; (●), α -石英型; (□), ルチル型

図5 GeO₂の生成と転移

ストバライト型が無定形化した後であり、単純なクリストバライト→ルチル型の転移ではない。転移は (i) 短い減速期, (ii) 誘導期, (iii) 加速期の3つに区分される。摩砕のごく初期(減速期)にクリストバライト型の粒子表面でルチル型の核が生成し、誘導期を経て (i) で生成したルチル型の核が触媒として働くために、ルチル型への転移(加速期)が実現したと考えられる。ルチル型は加熱すると1010°-1050°Cでα-石英型へ転移する。結局GeO₂の転移のプロセスは、図5のようにまとめることができる。

摩砕処理することによって、構造変化を引き起こす興味ある実験結果の1つにTiO₂がある。工業的にTiO₂は硫酸法(湿式法)と塩素法(乾式法)によって、アナターゼ(正方晶系)とルチル(正方晶系)が製造されている。アナターゼは加熱するとルチルへ転移する。この2つのほかに、主として水熱処理によって得られるブルッカイト(斜方晶系)が存在する。アルコキシド法によって調製されたTiO₂は無定形であり、これを摩砕すると常圧下では合成しにくいブルッカイトが生

成する。この理由はメカノケミカルによる高温・高圧が局部的に発生するために、沈殿中に吸蔵されている水とアルコールの作用によって、水熱処理と同じような条件がおそらく出現したためであろう。摩砕を継続すると、ブルッカイトは安定相であるルチルへ転移する。

3.3 ランタンモノオキシカーボネートLa₂O(CO₃)₂・H₂O³⁾

アルコキシドから炭酸塩が得られるめずらしい例について紹介する。希土類炭酸塩のうちで、モノオキシカーボネート(Ln₂O(CO₃)₂・nH₂O, Ln=La, Ce, Nd, そしてSm, n=1~2)を合成することは非常に難しい¹⁰⁾。ランタンイソプロポキシドのアルコール溶液を水で加水分解するとLa(OH)₃が生成する。ところが、アンモニア水を急速に加えて、溶液を低温度(15°-20°C)に保つと無定形物質が沈殿する。表2はこの無定形物質の赤外線吸収スペクトルの結果である。製造履歴に帰因する吸収バンドが存在することを除くと、無定形の炭酸イッテルビウムのスペクトルに一致

表2 ランタンイソプロポキシドの加水分解生成物と炭酸イッテルビウムの赤外線吸収スペクトル

加 水 分 解 生 成 物			無 定 形 炭 酸 イ ッ テ ル ビ ウ ム		
3400	mb	ν(O-H)	3350	mb	ν(O-H)
2925	wb	ν(C-H)	—	—	—
1630	wb	σ(O-H)	—	—	—
1480	sb	ν ₃ (CO ₃ ²⁻)	1530	sb	ν ₃ (CO ₃ ²⁻)
1410	sb		1400	sb	
1160	w	ν ₃ (C-O)	—	—	—
1064	w	ν ₁ (CO ₃ ²⁻)	1077	w	ν ₁ (CO ₃ ²⁻)
848	w	ν ₂ (CO ₃ ²⁻)	832	w	ν ₂ (CO ₃ ²⁻)
720	wb	ν ₄ (CO ₃ ²⁻)	746	w	ν ₄ (CO ₃ ²⁻)
650	wb	σ(O-H)	700	w	
			—	—	—

ν; 伸縮振動, δ; 変角振動

していることから、加水分解生成物は水、アンモニア、そして2-プロパノールを含有する無定形の炭酸ランタンであることを示唆している。ところで、表面に吸着しているアンモニアと2-プロパノールを除去する目的で無定形炭酸ランタンを熱水(90°–100°C)で洗淨したところ、結晶化して生成物は $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot 1.4 \text{H}_2\text{O}$ と類似のX線回折パターンを示した。熱テンピン測定と加熱試料のX線回折の結果から、結晶化物は $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ であることが確かめられた。ランタンモノオキシカーボネートを合成するためには、(i) 温度、(ii) 金属イオンと沈殿剤の濃度、(iii) 熟成時間などの因子を制御する必要がある。 La_2O_3 が炭酸ガスと水分を吸収しやすいことを積極的に利用して、アルコキッドからランタンモノオキシカーボネートを合成することができた。このように、物質の性質を十分に把握することによって、酸化物、水酸化物以外の物質もアルコキッドから合成できる可能性がある。

4. 複酸化物

アルコキッド法の1つの特徴は、2種類あるいはそれ以上のアルコキッドを同時加水分解すると、複酸化物あるいは複水酸化物が直接得られることである。複酸化物は単分散しており、粒子内部における元素分布は均一である²⁾。しかし、ある種の複酸化物を得るためには、溶液中で成分元素のアルコキッドが混合しているだけでは不十分であり、複合したアルコキッド分子を必要とする。

4.1 ストロンチウムメタシリケート SrSiO_3 ¹⁵⁾の生成

アルコキッドから調製した試料において、準安定相¹⁶⁾の生成がときどき観察される。 SrSiO_3 の生成について、反応機構の観点から固相反応¹⁷⁾の結果と比較する。高純度のストロンチウムメトキシドとケイ素エトキシドを組成比 $\text{Sr}^{2+}/\text{Si}^{4+} = 1:1$ (モル比)に調製し、窒素雰囲気中で5時間還流した後、アンモニア水を徐々に加えて加水分解する。沈殿物は無定形であり、平均粒子径は40nmの微粒子である。図6は示差熱分析曲線であり、加熱過程において2つの発熱ピークが認められる。温度 T_1 と T_2 で加熱した高温X線回折の結果から、最初の鋭い発熱ピークは準安定相 SrSiO_3 の結晶化反応によるものであり、第2の小さい発熱ピークは準安定相から安定相(既知の擬ウォラストナイト型化合物)の転移反応に基づくことが確かめられた。

図6 SrSiO_3 の示差熱分析曲線

固相反応による SrSiO_3 の生成については繰り返し検討されてきているが、準安定相については報告されておらず、反応機構についても一致していない。 SrCO_3 と SiO_2 の等モル混合物の反応において、初期生成物は Sr_2SiO_4 であり、ついで準安定相 SrSiO_3 が生成する。等温加熱変化から、 Sr_2SiO_4 と準安定相 SrSiO_3 は独立に生成すること、最終生成物である安定相 SrSiO_3 は(i)準安定相 SrSiO_3 の転移、(ii) Sr_2SiO_4 と SiO_2 の固相反応の2つのプロセスを経て生成することが分かった。

本二元系のように組成の異なる多くの化合物が存在する場合、固相反応においては出発組成に対応する化合物が直接生成するとは限らず、反応物粒子の接触状態により、他の組成の化合物が同時に生成したりする。このことが研究者によって、反応機構や反応速度が大きく異なる原因とされている。アルコキッド法によれば、出発組成に対応する化合物が低温度で直接生成する。したがって、反応の解析ばかりでなく固溶範囲¹⁸⁾の決定や状態図の作成に対しても有用な試料調製法である。

しかしながら、加水分解速度の遅いアルコキッドがある。いま問題にしているケイ素、ホウ素、そしてゲルマニウムなどがそれであり、これらのアルコキッドを構成成分とする複酸化物を調製しようとするときに問題が生ずる。例えば、ムライト $3 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$ を合成しようとしてアルミニウムイソプロポキシドとシリコンエトキシドの混合溶液を水で加水分解すると、前者だけがただちに加水分解され、後者の加水分解には時間を要する。したがって、長時間かけて加水分解

した沈殿物は全体からみるとムライト組成であっても、マイクロなスケールでみると不均一であり、結果的に固相反応と同じくムライトの合成に対して高温度を必要とする。それゆえ、両アルコキシドの加水分解の速度を同一の程度に揃える必要がある。そのためには、(i) アルカリまたは酸性の溶液で加水分解、(ii) アルコキシド基をアルコール交換により他のアルコキシド基へ変換、(iii) 4.2 で説明するように2種以上の金属元素を分子内に含む複合アルコキシドを利用するなどの工夫が必要である。

4.2 La₂O₃-Al₂O₃系化合物の生成¹⁹⁾

La₂O₃-Al₂O₃系化合物にはペロブスカイト型構造のLa₂O₃・Al₂O₃ (LaAlO₃)、β-アルミナ型構造のLa₂O₃・11Al₂O₃、そしてR相²⁰⁾として記載されている構造が未知の化合物が知られている。このうち、ペロブスカイトおよびβ-アルミナ型構造は安定相として知られており、La₂O₃とAl₂O₃の粉末をその組成比に混合し、1700°Cで長時間加熱することにより合成することができる。一方R相は82.5 La₂O₃・17.5 Al₂O₃ [モル%]組成を中心に広い範囲にわたって熔融試料においてのみ生成し、常にLaAlO₃とAl₂O₃が共存する。したがって、R相の合成にはランタン原子とアルミニウム原子の完全な混合が必要である。しかし、R相に限らず他の2つの化合物もランタンアルコキシドとアルミニウムアルコキシドの混合溶液の加水分解によっては得られない。すなわち、ランタンとアルミニウムの両イソプロポキシドの混合溶液を加水分解すると、沈殿物はLa(OH)₃とバイヤライトAl(OH)₃の混合物である。しかし、以下の方法によるとランタンとアルミニウムの複合アルコキシドが合成でき、加水分解すると複酸化物になり、相当する組成の化合物が低温度で直接生成する。例えば、LaAlO₃の生成は次のとおりである。

ランタンイソプロポキシドおよびアルミニウムイソプ

図7 R相の組成の決定

ロポキシドは、溶液中で4量体構造⁴⁾をもっており、かなり強固な共有結合を形成している。一度4量体が形成された両アルコキシドについては単なる混合、還流だけでは、加水分解によって複酸化物にはならない。ところが、(15)式に示したようにカリウム原子とランタン原子の置換は容易に進行する。その結果、ランタン原子とアルミニウム原子の原子的なスケールでの完全な複合が実現され、加水分解によって得られる沈殿は複合した状態が保存されるために、875°Cという低温度でLaAlO₃が生成したと考えられる。

上述した方法によって、組成の異なるランタンとアルミニウムの複合アルコキシドを調製した。図7は各沈殿物の加熱(950°C, 1時間)試料中に含まれている生成物を定量した結果である。これより、R相の組成は71.4La₂O₃・28.6Al₂O₃ [モル%]であり、その化学式は5La₂O₃・2Al₂O₃(斜方晶系)であると決定された。この合成法によってY₂GeO₅²¹⁾の新しい多形が見いだされ、またYAlO₃²²⁾においてガーネット構造をもつY₃・AlY・(AlO₃)₃の存在が確立された。

4.3 9Al₂O₃・2B₂O₃²³⁾とスピネルMgAl₂O₄²⁴⁾の生成

Al₂O₃-B₂O₃系の化合物の1つである9Al₂O₃・2B₂O₃(斜方晶系)はムライト3Al₂O₃・2SiO₂(斜方晶系)とよく似た物理的、光学的性質を示す化合物である。この化合物はAl₂O₃とB₂O₃(H₃BO₃)の混合物を加熱することによって、800°C~1100°Cで固相-液相反応により合成されている。アルコキシドから調製された沈殿物はペーミットゲルAlO(OH)によく似たX線回折パターンを示し、Al³⁺の一部がB³⁺によって置換された水酸化物である。この水酸化物を加熱すると液相が関与することなしに、粘土鉱物であるカオリナイトAl₂O₃・2SiO₂・2H₂Oからのムライトの生成と類似の機構で9Al₂O₃・2B₂O₃が生成する。図8は両者の反応機構を比較して示している。Al-Bスピネルは新しく

図8 $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ とムライトの生成

見いだされた化合物である。カオリナイトの脱水により生成するメタカオリンを加熱すると、 Al^{3+} の一部をイオン半径の小さい Si^{4+} が置換したAl-Siスピネルが生成する。Al-BスピネルはAl-Siスピネルと同様に、 Al^{3+} の一部がよりイオン半径の小さい B^{3+} によって置換された欠陥スピネルである。

複水酸化物が沈殿する代表的な例として $2\text{Mg(OH)}_2 \cdot \text{Al(OH)}_3$ がある。この複水酸化物を加熱すると $160^{\circ} - 500^{\circ}\text{C}$ で脱水して MgAl_2O_4 、 MgO 、 $r - \text{Al}_2\text{O}_3$ になり、さらに MgO と $r - \text{Al}_2\text{O}_3$ は固相反応($600^{\circ} -$

900°C)によって MgAl_2O_4 単一相になる。純粋な固相反応で MgAl_2O_4 を合成するには 1200°C 以上であることを考えると、非常に低温度で合成できることがわかる。

5. あとがき

アルコキッド法による微粒子粉体は固体化学を研究する上において、きわめて有用な知見をあたえてくれる。また技術の進歩は微粉体の利用(セラミックスの製造、分散状態での使用)において、凝集が少なく単分散であり、ミクロなレベルで組成的に均一であり、高活性であることを要求するようになってきているが、アルコキッド法は微粉体の合成法として、その要望に応えるものである。セラミックスの製造については述べなかったが、物性を左右する焼結体の微細構造は粉体の粒子レベルでの特性に還元されている。微粒子粉体の特性が明確に解析されることによって、さらに新しい応用面での開拓が期待される。

引用文献

- 1) C. R. Veale: "Fine Powders, Preparation, Properties and Uses", p.5, Applied Science Publ. Ltd., (1972).
- 2) K. S. Mazdiyashi: *Ceram. Intern.*, **8**, 42 (1982) とこの論文に引用されている文献。
- 3) 神谷寛一: "無機アモルファス材料 (化学総説, No.41)", p. 46, 日本化学会編 (1983).
- 4) Bradley, D. C., R. C. Mehrotra, and D. P. Gaur: "Metal Alkoxides", Academic Press (1978).
- 5) 例えば, Yamaguchi, O., H. Matsumoto, S. Morikawa, and K. Shimizu: *J. Am. Ceram. Soc.*, **66C**, 169 (1983).
- 6) 例えば, Yamaguchi, O., M. Yamadera, K. Kawabe, K. Sugiura, and K. Shimizu: *Trans. J. British Ceram. Soc.*, **82**, 72 (1983).
- 7) Yamaguchi, O., M. Yamadera, and K. Shimizu: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 2805 (1977).
- 8) Yamaguchi, O., K. Sugiura, and K. Shimizu: *Z. anorg. allg. Chem.*, in press.
- 9) Yamaguchi, O., K. Kotera, M. Asano, and K. Shimizu: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1907 (1982).
- 10) 山口修, 大牧七郎, 清水澄: 粉体および粉末冶金, **22**, 173 (1975).
- 11) Kotera Y., and M. Yonemura: *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 147 (1963).
- 12) Kotera Y., and M. Yonemura: *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**, 210 (1969).
- 13) Yamaguchi, O., K. Sugiura, and K. Shimizu: *Z. anorg. allg. Chem.*, **514**, 205 (1984).
- 14) Nagashima K., and H. Wakita: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 856 (1968).
- 15) Yamaguchi, O., M. Ki, T. Niimi, and K. Shimizu: *Polyhedron.*, **2**, 1213 (1983).
- 16) 例えば, Yamaguchi, O., M. Kamata, and K. Shimizu: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1079 (1981).
- 17) Yamaguchi, O., K. Yabuno, S. Yamamoto, and K. Shimizu: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1300 (1981).
- 18) Yamaguchi, O., T. Kanazawa, M. Yokoigawa, and K. Shimizu: *Ceram. Intern.*, **9**, 18 (1983).
- 19) Yamaguchi, O., K. Sugiura, A. Mitsui, and K. Shimizu: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68C**, 44 (1985).
- 20) 水野正雄, R. Berjoan, J. P. Coutures, and M. Foex: 窯業協会誌, **82**, 631 (1974).
- 21) Yamaguchi, O., K. Sugiura, and K. Shimizu: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68C**, 110 (1985).
- 22) Yamaguchi, O., K. Matsui, and K. Shimizu: *Ceram. Intern.*, in press.
- 23) 山口修, 中村至誠, 清水澄: 日本化学会誌, **5** (1979).
- 24) Yamaguchi, O., H. Omaki, and K. Shimizu: *J. Japan Powder and Powder Metal.*, **22**, 202 (1975).