金属アルコキシドの加水分解による単分散 MTiO₃(M=Ba, Sr, Pb)微粉体の合成

萩原 隆*, 柳川 昭明*, 小形 信男*,
吉田 幸吉*, 井口 真仁**, 永田 憲史**,
小川 賢治**

Preparation of Monodispersed MTiO₃(M=Ba, Sr, Pb) Fine Powders by Hydrolysis of Metal Alkoxide

by

Takashi OGIHARA[†], Teruaki YANAGAWA[†], Nobuo OGATA[†],
Koukichi YOSHIDA[†], Mabito IGUCHI^{††}, Norifumi NAGATA^{††}
and Kenji OGAWA^{††}

Monodispersed, spherical MTiO₃(M=Ba, Sr, Pb) fine powders were synthesized by the hydrolysis of metal alkoxide in a mixture of alcohol and dipolar aprotic solvent. Ba-Ti, Sr-Ti or Pb-Ti double alkoxide were used as starting materials. The synthesis factor such as water and alkoxide concentration, type of solvent and reaction temperature influenced particle size, particle size distribution and the state of aggregation. Monodispersed powders were obtained when the volume ratio of octanol to acetonitrile was in the range from 60:40 to 80:20. As-prepared powders were amorphous and then crystallized to a perovskite-type structure by calcination at 600°C. Spherical morphology was retained after calcination at 600°C. Fluorescence X-ray analysis showed that the BaO/TiO₂, SrO/TiO₂ and PbO/TiO₂ ratio of as-prepared powders was 48:52, 49:51 and 49:51, respectively.

Key Words : Monodisperse, Metal Alkoxide, Dipolar Aprotic Solvent, Fine Powders, Sol-gel Method

1. 緒言

チタン酸バリウムを始めとする各種のチタン酸塩は、エレクトロセラミックスの原料粉体として広く利用されている。これらの粉体は、固相反応による合成

が一般的であったが、最近、金属アルコキシドなどの有機金属化合物を原料としたゾル-ゲル法や共沈法などの液相反応による合成が多く報告されている¹⁻⁶⁾。これらの方法は、固相反応に比較して、粒子レベルで均一組成の微粒子を得ることができる。さらに、粒子形態および粒度分布を制御した単分散粉体を得るために、アルコキシド法⁷⁾、高温加水分解法⁸⁾、水熱法^{9,10)}などが用いられているが、その報告例は少ない。

この中で、アルコキシド法は他の方法と比較して、常温から数十℃の範囲で合成することができ、反応を短時間で終了させることができる。これまでに、この方法により、酸化チタン¹¹⁾、酸化ジルコニウム¹²⁾、酸化タンタル¹³⁾、チタン酸ジルコン酸鉛¹⁴⁾などの単分散

1994年 5月 10日受付

* 福井大学工学部材料化学科
(〒910 福井県福井市文京 3-9-1)
TEL. 0776-23-0500 内線 2643

** 小野田セメント(株)
(〒245 千葉県佐倉市大作 2-4-2) TEL. 0434-98-3903

† Dept. of Mater. Sci. and Eng., Fukui Univ.
(3-9-1 Bunkyo, Fukui-shi, Fukui 910)

†† Onoda Cement, Co., Ltd.
(2-4-2 Osaku, Sakura-shi, Chiba 910)

粒子が合成されている。しかしながら、ほとんどの金属アルコキシドは加水分解速度が非常に速いので、ゲル化または凝集粒子が生成し、単分散粒子は得られていない。

Rimanらは、ブタノールとアセトニトリルの混合溶媒中でSr-Ti複合アルコキシドを加水分解することにより、SrTiO₃球状単分散粒子を合成した¹⁵⁾。水谷らは、アルミニウムアルコキシドをオクタノールとアセトニトリル混合溶媒中で加水分解することによりアルミナ球状単分散粒子を合成した^{16,17)}。また、同様の手法を用いてチタン酸バリウムの合成も行っている¹⁸⁾。

この方法では、金属アルコキシドのアルコール溶液に双極非プロトン性溶媒を添加することにより、金属アルコキシドがエマルジョンとして析出し、球状粒子を得ることができる。そして、双極非プロトン性溶媒の濃度や水濃度などが単分散粒子の生成に重要な役割を果たしていることが報告されている。しかしながら、溶媒の種類や反応条件の詳細な検討が行われていない。

本研究は、(1)この方法を利用してBa-Ti, Sr-TiおよびPb-Ti複合アルコキシドからチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムおよびチタン酸鉛前駆体の単分散微粒子を合成すること、(2)双極非プロトン性溶媒の濃度および種類がエマルジョンおよび単分散粒子の生成にどのような影響を与えるかを検討すること、(3)反応条件(アルコキシド濃度、水濃度、反応温度)と生成粒子の粒径、粒度分布、粒子数密度および凝集状態との関係を明らかにし、さらに、最適条件について検討することを目的とした。

2. 実験方法

2.1 原料

金属アルコキシドには、チタントetraイソプロポキシド(添川理化学製, Ti(iso-OC₃H₇)₄)、バリウムイソプロポキシド(高純度化学研究所製, Ba(iso-OC₃H₇)₂)、ストロンチウムイソプロポキシド(高純度化学研究所製, Sr(iso-OC₃H₇)₂)および鉛イソプロポキシド(高純度化学研究所製, Pb(iso-OC₃H₇)₂)を用いた。水は三回蒸留し、イオン交換したものを使用した。有機溶媒として、アルコールおよび双極非プロトン性溶媒(いずれもナカライテスク製)を用いた。これらはモレキュラーシーブス(和光純薬工業製 3A, 1/16)で24時間脱水処理した。微粒子の生成過程でサスペンションの分散性を維持するためにヒドロキシプロピルセルロース(和光純薬工業製, 分子量:100,000, 以下, HPCと

略す。)を用いた。HPCは、あらかじめアルコールに溶解したものを使用した。

2.2 単分散粒子の調製

Ti(iso-OC₃H₇)₄とBa(iso-OC₃H₇)₂, Sr(iso-OC₃H₇)₂およびPb(iso-OC₃H₇)₂をそれぞれモル比で1:1になるように各アルコール溶液中で混合した。その後、窒素雰囲気中、溶液温度を160℃として、2時間還流しながら溶解し、反応させた。溶解後、溶液は淡黄色となった。還流終了後、室温まで冷却し、これにHPC溶液を添加して複合アルコキシド溶液を得た。これに、水をアルコールと双極非プロトン性溶媒の混合液に溶解した溶液を添加し、加水分解を行なった。複合アルコキシド溶液の濃度は、混合後の濃度として0.05~0.5 mol/dm³の範囲で変化させた。同様に、水濃度は0.05~2.0 mol/dm³の範囲で変化させた。HPC濃度は0.2 g/dm³, 双極非プロトン性溶媒は10~80 vol%の範囲で変化させた。

加水分解は所定の温度(20~70℃)に設定したウォーターバス中で1時間行なった。終了後、生成粒子は遠心分離機で溶媒から分離し、エタノール溶媒中で5分間超音波洗浄した。この操作を数回繰り返した後、100℃で24時間、大気中で乾燥し、白墨状の粉体として取り出した。

2.3 評価

生成粉体および仮焼粉体の粒子形態および凝集状態はSEM(走査型電子顕微鏡, 日立製作所 S-800)で観察した。粒子の幾何平均径および幾何標準偏差(σ_g)はSEM写真から200個の粒子を無作為に抽出して計測した。粒子数密度は次式により求めた。

$$N = \frac{Y}{dV}$$

ここで、 N は粒子数密度($\times 10^{19}/\text{dm}^3$), Y は収量($\times 10^{-2}\text{kg}/\text{dm}^3$), V は粒子体積(dm^3), d は粒子密度(kg/dm^3)である。粒子体積は粒子を真球と仮定して、幾何平均径から求めた。粒子密度はペロブスカイト構造と仮定して、チタン酸バリウムには6.01(kg/dm^3), チタン酸ストロンチウムは5.11(kg/dm^3), チタン酸鉛は7.97(kg/dm^3)を用いた。生成粉体および仮焼粉体の結晶相の同定には粉末X線回折装置(JEOL JRX-30VA)を用いた。生成粉体の加熱挙動はDTA-TG(示差熱重量分析, リガク TGD-7000)で観察した。生成粉体および仮焼粉体の組成分析には蛍光X線分析装置(島津製作所, SXF-1100)を用いた。

3. 結果および考察

3. 1 有機溶媒の影響

有機溶媒と生成したチタン酸バリウム前駆体粒子との関係を**Table 1**に示す。各アルコール溶媒中で0.05 mol/dm³のBa-Tiアルコキシドを0.5mol/dm³の水で加水分解を行うと、Ba-Tiアルコキシド溶媒は白濁せず、沈殿は生成しなかった。この溶液は、数日間変化しなかったが、その後、ゲル化した。一方、各アルコール溶媒に双極非プロトン性溶媒と水を添加すると、Ba-Tiアルコキシド溶液は直ちに白濁し、これを遠心分離すると沈殿物を得ることができた。この現象は、以前、水谷および我々がオクタノール/アセトニトリル混合溶媒中でアルミニウムアルコキシドを加水分解したときに観察したものと類似しており、レーザー回折法によりアルミニウムアルコキシドがエマルジョンとして析出したことを報告している^{19,20}。本実験でも、同じ混合溶媒を用いているので、この系でも同様にエマルジョンが生成しているものと考えられる。

オクタノールと双極非プロトン性溶媒との混合溶液(60vol%:40vol%)から得られたチタン酸バリウム前駆体微粒子のSEM写真を**Fig. 1**に示す。ここで、Ba-Tiアルコキシド濃度を0.05mol/dm³、水濃度を0.5 mol/dm³、反応温度を40℃、反応時間を1時間とし

Table 1 Relation between organic solvent and hydrolysis product on the formation of BaTiO₃ precursor particles (alkoxide=0.05mol/dm³, H₂O=0.5mol/dm³, dipolar aprotic solvent=40vol%, reaction temperature=40℃, reaction time=3600s)

Organic solvent	Hydrolysis product	Comment
Ethanol	No Precipitation	Gelation
Propanol	No Precipitation	Gelation
Butanol	No Precipitation	Gelation
Octanol	No Precipitation	Gelation
Ethanol / Acetonitrile	Irregular particle	Aggregation
Propanol / Acetonitrile	Irregular particle	Aggregation
Butanol / Acetonitrile	Spherical particle	Polydispersed
Octanol / Acetonitrile	Spherical particle	Monodispersed
Ethanol / Acetone	Irregular particle	Aggregation
Propanol / Acetone	Irregular particle	Aggregation
Butanol / Acetone	Spherical particle	Polydispersed
Octanol / Acetone	Spherical particle	Polydispersed
Ethanol / 2-Butanone	Irregular particle	Aggregation
Propanol / 2-Butanone	Irregular particle	Aggregation
Butanol / 2-Butanone	Spherical particle	Polydispersed
Octanol / 2-Butanone	Spherical particle	Polydispersed

(a) Acetone, (b) Acetonitrile, (c) 2-Butanone

Fig. 1 SEM photographs of BaTiO₃ precursor powders formed in octanol and dipolar aprotic solvent (alkoxide=0.05mol/dm³, H₂O=0.5mol/dm³, dipolar aprotic solvent=40vol%, reaction temperature=40℃, reaction time=3600s)

た。生成粒子はいずれも球状であることがわかった。しかしながら、双極非プロトン性溶媒として、アセトンや2-ブタノンを用いた場合、生成粒子の大きさにかなりバラツキのあることがわかる。アセトニトリルを用いた場合、粒子の大きさは最も揃っていた。同じ合成条件でオクタノール/アセトニトリル混合溶媒から得られたチタン酸ストロンチウムおよびチタン酸鉛微粒子のSEM写真を**Fig. 2**に示す。同様に、生成粒子は球状で大きさも揃っている。アセトニトリルを用いて得られたチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムおよびチタン酸鉛微粒子の粒度分布を**Fig. 3**に示す。各粉体の幾何標準偏差(σ_g)は1.18~1.19であり、粒度分布は狭いことがわかる。本実験結果から、単分散粒子を得るための最適な溶媒の組み合わせとしては、オ

Fig. 2 SEM photographs of monodispersed MTiO₃ (M=Sr, Pb) precursor powders (alkoxide=0.05mol/dm³, H₂O=0.5mol/dm³, acetonitrile=40vol%, reaction temperature=40℃, reaction time=3600s)

Fig. 3 Particle size distribution of monodispersed MTiO_3 ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$) precursor powders (alkoxide= 0.05 mol/dm^3 , $\text{H}_2\text{O}=0.5 \text{ mol/dm}^3$, acetonitrile= $40 \text{ vol}\%$, reaction temperature= 40°C , reaction time= 3600 s)

クタノールとアセトニトリルであることがわかった。ブタノール以下の低級アルコールでは、複合アルコキシドに対する溶解度が高いために安定なエマルジョンを得ることができないものと考えられる。同様に、アセトンや2-ブタノンはアセトニトリルに比べて複合アルコキシドへの溶解度が非常に高いために、生成したエマルジョンが不安定であることから、粒度分布の広い粒子が生成したものと考えられる。

オクタノールとアセトニトリルの混合比を変えて合成したチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムおよびチタン酸鉛前駆体微粒子の幾何平均径および幾何標準偏差、並びに、収量および粒子数密度との関係を **Figs. 4** および **5** に示す。アセトニトリル濃度の増加と共に幾何平均径は減少した。一方、幾何標準偏差は $40 \text{ vol}\%$ まで減少したが、再び、増加する傾向を示した。これは、 $50 \text{ vol}\%$ を越えると凝集粒子が多く含まれていることによるものである。また、アセトニトリル濃度の増加と共に収量および粒子数密度は増加していることがわかる。特に、 $50 \text{ vol}\%$ を越えると粒子数密度は急激に増加していることがわかる。

アセトニトリルの添加濃度が増加すると、多量の複合アルコキシドがエマルジョンとして生成するために、エマルジョン液滴径が減少し、その結果、生成粒子の粒径は減少するものと考えられる。また、エマル

Fig. 4 Relation between acetonitrile concentration and particle size, σ_g (alkoxide= 0.05 mol/dm^3 , $\text{H}_2\text{O}=0.5 \text{ mol/dm}^3$, reaction temperature= 40°C , reaction time= 3600 s)

Fig. 5 Relation between acetonitrile concentration and yield, particle number density (alkoxide= 0.05 mol/dm^3 , $\text{H}_2\text{O}=0.5 \text{ mol/dm}^3$, reaction temperature= 40°C , reaction time= 3600 s)

ジョンの急激な増加はエマルジョン同士の会合を増加させ、粒子の凝集を引き起こすものと考えられる。一方、アセトニトリルが $10 \text{ vol}\%$ 以下では、エマルジョンの生成数が少なく、液滴径が大きいために、粒径が大きいものと考えられる。また、溶解度が高いためにエマルジョンは非常に不安定となり、生成粒子は凝集するものと考えられる。本実験の結果から、球状粒子が生成するためのアセトニトリル濃度は、 $20 \sim 40 \text{ vol}\%$ であることがわかった。したがって、この系においてエマルジョンが安定に存在できる範囲は $20 \sim 40 \text{ vol}\%$ であるものと考えられる。

3. 2 原料濃度の影響

複合アルコキシド濃度および水濃度による生成粒子の幾何平均径、幾何標準偏差および凝集状態の変化を検討した。 40°C 、1時間の反応条件における複合アル

Fig. 6 Relation between alkoxide concentration and particle size, σ_g ($H_2O=0.5\text{mol/dm}^3$, acetonitrile=40vol%, reaction temperature=40°C, reaction time=3600s)

Fig. 7 Relation between alkoxide concentration and yield, particle number density ($H_2O=0.5\text{mol/dm}^3$, acetonitrile=40vol%, reaction temperature=40°C, reaction time=3600s)

コキシド濃度とチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムおよびチタン酸鉛微粒子前駆体の幾何平均径、幾何標準偏差、並びに、収量および粒子数密度との関係を**Figs. 6**および**7**に示す。いずれも複合アルコキシド濃度の増加に伴い幾何平均径および幾何標準偏差は増加する傾向を示した。収量および生成粒子数も濃度の増加に伴い増加していることがわかる。また、SEM観察の結果から、 0.2mol/dm^3 以上では、生成粒子は凝集していることがわかった。したがって、アルコキシド濃度が高いほど、エマルジョンの液滴径は大きく、それらの分布も広くなるために、生成粒子の幾何平均径および幾何標準偏差が大きくなったものと考えられる。また、生成数の増加に伴いエマルジョン同士の会合が起こり、生成粒子が凝集したのと考えられる。

Fig. 8 Relation between water concentration and particle size, σ_g (alkoxide=0.05mol/dm³, acetonitrile=40vol%, reaction temperature=40°C, reaction time=3600s)

Fig. 9 Relation between water concentration and yield, particle number density (alkoxide=0.05mol/dm³, acetonitrile=40vol%, reaction temperature=40°C, reaction time=3600s)

水濃度とチタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムおよびチタン酸鉛微粒子前駆体の幾何平均径、幾何標準偏差、並びに、収量および粒子数密度との関係を**Figs. 8**および**9**に示す。水濃度の増加と共に粒径は減少し、幾何標準偏差は減少する傾向を示した。しかしながら、 1.0mol/dm^3 から変化はない。SEM観察から、 1.0mol/dm^3 以上では、生成粒子は凝集していることがわかった。一方、収量は 0.8mol/dm^3 から僅かに増加している。また、粒子数密度は水濃度と共に増加しているが、 0.6mol/dm^3 から大きく変化している。多量の水を添加すると生成粒子数は著しく増加し、それに伴い粒子は凝集することがわかった。さらに、 1.0mol/dm^3 以上では、微粒子の生成過程において、エマルジョンが破壊されること、あるいは、粒子表面の多量の水酸基の存在により粒子は会合し、凝集したもの

と考えられる。本実験の結果から、単分散粒子は複合アルコキシド濃度が $0.05 \sim 0.2 \text{ mol/dm}^3$ 、水濃度が $0.3 \sim 0.8 \text{ mol/dm}^3$ の範囲で得られることがわかった。

3.3 反応温度の影響

反応温度による生成粒子の幾何平均径、幾何標準偏差および凝集状態の変化を検討した。チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウムおよびチタン酸鉛微粒子の幾何平均径および幾何標準偏差、並びに、収量および粒子数密度との関係を**Fig. 10**および**11**に示す。ここで、複合アルコキシド濃度を 0.05 mol/dm^3 、水濃度を 0.5 mol/dm^3 、反応時間を1時間とした。反応温度の上昇と共に幾何平均径は減少する傾向を示した。これは、反応温度の増加と共に溶媒への複合アルコキシドの溶解度が高くなり、エマルジョンの液滴径が小さくなり、生成粒子の幾何平均径が減少したものと考えられる。また、溶解度の増加による微細な液滴が多量に存在するために液滴径分布が大きくなり、生成粒子

Fig. 10 Relation between reaction temperature and particle size, σ_g (alkoxide= 0.05 mol/dm^3 , $\text{H}_2\text{O}=0.5 \text{ mol/dm}^3$, acetonitrile=40vol%, reaction time=3600s)

Fig. 11 Relation between reaction temperature and yield, particle number density (alkoxide= 0.05 mol/dm^3 , $\text{H}_2\text{O}=0.5 \text{ mol/dm}^3$, acetonitrile=40vol%, reaction time=3600s)

Fig. 12 SEM photographs of BaTiO_3 precursor powders prepared at 25°C (a) and 70°C (b) (alkoxide= 0.05 mol/dm^3 , $\text{H}_2\text{O}=0.5 \text{ mol/dm}^3$, acetonitrile=40vol%, reaction time=3600s)

の幾何標準偏差が大きくなったものと考えられる。

本実験の場合、幾何標準偏差は 40°C のときに最小となり、粒度分布が最も狭くなることがわかった。したがって、 40°C のときにエマルジョンの液滴径分布が最も狭くなっているものと考えられる。逆に、 25°C の場合、溶解度の低下によるエマルジョンが非常に安定となり、液滴径分布が広いものと考えられる。一方、反応温度の増加に伴い収量および粒子数密度は増加した。したがって、反応温度はエマルジョンの生成数にも影響を与えていることが推測される。**Fig. 10**における 25°C および 70°C で合成したチタン酸バリウム粒子のSEM写真を**Fig. 12**に示す。 40°C の場合と比較して、幾何標準偏差は大きいものの、生成粒子は球状で凝集もほとんど見られない。以上の結果から、反応温度はエマルジョンの液滴径およびその分布、並びに生成数に影響を与え、それに伴い生成粒子の幾何平均径および幾何標準偏差は変化することがわかった。しかしながら、粒子形態や凝集状態には影響を与えないことがわかった。

3.4 キャラクタリゼーション

Figs. 1(b)および2における生成粉体およびそれらを仮焼した粉体の粉末X線回折図形を**Fig. 13**に示す。生成粉体はいずれも非晶質であるが、 600°C でペロブスカイト構造へ結晶化していた。DTA-TG曲線においては各粉体には、 500°C から 600°C に結晶化による発熱ピークが見られた。また、TG曲線から生成粉体には、水および有機物が20wt%程度含まれていることがわかった。 600°C で仮焼した粉体のSEM写真を**Fig. 14**に示す。いずれも球形を維持しており、凝集も見られないことがわかる。Figs. 1(b)および2における生成粉体および 600°C で仮焼した粉体の蛍光X線分析結果を**Table 2**に示す。生成粉体の BaO/TiO_2 、 SrO/TiO_2 、 PbO/TiO_2 はほぼ1:1であった。また、仮焼後の BaO/TiO_2 、 SrO/TiO_2 、 PbO/TiO_2 も1:1

Fig. 13 X-ray diffraction patterns of as-prepared powders and powders calcined at temperature indicated (alkoxide=0.05mol/dm³, H₂O=0.5mol/dm³, acetonitrile=40vol%, reaction temperature=40°C, reaction time=3600s)

Table 2 Composition of as-prepared powders and powders calcined at 600°C determined by Fluorescence X-ray analysis (alkoxide=0.05mol/dm³, H₂O=0.5mol/dm³, dipolar aprotic solvent=40vol%, reaction temperature=40°C, reaction time=3600s)

	Oxide contents(mass%)			
	BaO	SrO	PbO	TiO ₂
As-prepared powders				
BaTiO ₃	48	—	—	52
SrTiO ₃	—	49	—	51
PbTiO ₃	—	—	49	51
Calcined powders				
BaTiO ₃	49	—	—	51
SrTiO ₃	—	49	—	51
PbTiO ₃	—	—	48	52

であることから、結晶化後も化学量論組成を維持していることがわかった。

4. 結 論

アルコールと双極非プロトン性溶媒との混合溶媒中でBa-Ti, Sr-Ti, Pb-Ti複合アルコキシドを加水分解することにより単分散球状粒子を合成し、以下の結論を得た。

Fig. 14 SEM photographs of monodispersed MTiO₃ (M=Ba, Sr, Pb) powders calcined at 600°C (alkoxide=0.05mol/dm³, H₂O=0.5mol/dm³, acetonitrile=40vol%, reaction temperature=40°C, reaction time=3600s)

(1) 単分散球状粒子が生成する最適混合溶媒は、オクタノール/アセトニトリルであり、アセトニトリルの最適濃度範囲は20～40vol%であった。アセトニトリル濃度の増加に伴いエマルジョンの液滴径は減少し、生成粒子の粒径も減少した。

(2) 複合アルコキシド濃度および水濃度は、生成粒子の幾何平均径、幾何標準偏差、収量および粒子数密度に影響を与え、それぞれの濃度の増加に伴い粒子数密度は著しく増加し粒子は凝集した。単分散粒子の生成濃度範囲は、複合アルコキシド濃度が0.05～0.1mol/dm³、水濃度が0.3～0.8mol/dm³であった。

(3) 反応温度はエマルジョンの液滴径、液滴径分布および生成数に影響を与え、温度の増加に伴い生成粒子の幾何平均径は減少し、収量および粒子数密度は増加した。幾何標準偏差は40°Cのときに最小となり、粒度分布は最も狭くなることがわかった。また、反応温度は粒子形態および凝集状態に影響を与えないことがわかった。

(4) 生成粉体および仮焼粉体のBaO/TiO₂, SrO/TiO₂, PbO/TiO₂は、ほぼ1:1であった。

(5) 生成粉体は非晶質水和物であったが、600°Cの仮焼により結晶化し、結晶化後も球形を維持していた。

[謝 辞] 本研究の一部は旭硝子財団の援助により 行われた。ここに深く感謝する。

Nomenclature

σ_g : geometrical standard deviation	(-)	T : reaction temperature	($^{\circ}\text{C}$)
r : particle size	(μm)	C_{ac} : acetonitrile concentration	(vol%)
N : particle number density	($\times 10^{19}/\text{dm}^3$)	C_{al} : alkoxide concentration	(mol/dm ³)
Y : yield	($\times 10^{-2}\text{kg}/\text{dm}^3$)	C_w : water concentration	(mol/dm ³)

References

- 1) Mazdidasni, K. S., D. T. Dolloff and II J. S. Smith : *J. Am. Ceram. Soc.*, **21**, 523(1969)
- 2) Mazdidasni, K. S. : *Ceram. Intl.*, **8**, 42(1982)
- 3) Kasai, T. and Y. Ozaki : *Yogyo-kyokai-shi*, **95**, 912(1987)
- 4) Phule, P. P., S. Raghavan and S. H. Risbud : *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, C-108(1987)
- 5) Chaput, F., J. Boilot and A. Beauger : *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 942(1990)
- 6) Suwa, Y., Y. Sugimoto and S. Naka : *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metall.*, **25**, 164(1978)
- 7) Fegley, Jr. B., E. A. Barringer and H. K. Bowen : *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C-113(1984)
- 8) Gherardi, P. and E. Matijevic : *Colloids Surf.*, **32**, 257(1988)
- 9) Okazaki, K. : *Ceram. Bull.*, **67**, 1946(1988)
- 10) Fukai, K., K. Hidaka, M. Aoki and K. Abe : *Ceram. Intl.*, **16**, 285(1990)
- 11) Barringer, E. A. and H. K. Bowen : *Langmuir*, **1**, 414(1985)
- 12) Fegley, Jr. B., P. White and H. K. Bowen : *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**, 1115(1985)
- 13) Ogihara, T., T. Ikemoto, N. Mizutani, M. Kato and Y. Mitarai : *J. Mater. Sci.*, **21**, 2771(1986)
- 14) Hirashima, H., E. Onishi and M. Nakagawa : *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 404(1990)
- 15) Mackenzie, J. D. and D. L. Ulrich : "Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics", p.407, Wiley Interscience(1987)
- 16) Mizutani, N., M. Ikeda, S. K. Lee, K. Sinozaki and M. Kato : *J. Ceram. Soc. Japan.*, **99**, 193 (1991)
- 17) Lee, S. K., K. Sinozaki and N. Mizutani : *J. Ceram. Soc. Japan.*, **100**, 1140(1992)
- 18) Ikeda, M., S. K. Lee, K. Sinozaki and N. Mizutani : *J. Ceram. Soc. Japan.*, **100**, 680(1992)
- 19) Lee, S. K., K. Sinozaki and N. Mizutani : *J. Ceram. Soc. Japan.*, **101**, 470(1993)
- 20) Ogihara, T., T. Yanagawa, N. Ogata and K. Yoshida : *J. Ceram. Soc. Japan.*, **101**, 315(1993)