

超微粒子の化学的製造法

尾 崎 義 治

成蹊大学工学部 〒180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3

(1989年11月30日 受理)

Chemistry-Based Preparation of Ceramic and Metal Powders

Yoshiharu OZAKI

Faculty of Engineering, Seikei University
Kichijojikitamachi 3, Musashino-shi, Tokyo 180

(Received November 30, 1989)

超微粒子は、今科学と工学の両分野から注目されている。物質がどこまで分割できるかというのは、ギリシャ以来、人類の好奇の対象である。物質の大きさが格子振動の長波長限や、電子やフォノンの平均自由行程の大きさと同程度になると、物質の基本的物性である融点、電子や熱の伝導性、磁性や誘電性などの諸性質が通常のマクロ系と大変異なることが予想される。また、集積回路技術に代表される超微細素子製造技術は超微粒子原料の必要性を増大している。このため、近年超微粒子合成が注目を集めている。ここでは、これらの中から酸化物、窒化物、金属超微粒子のとくに注目される合成法について紹介する。いずれも、従来一般的に用いられている無機塩と水溶液の組み合わせではなく、有機金属化合物や有機溶媒を使用する系となっている。このような有機化合物の使用は無機反応系に比べて反応を特異化することが容易であり、諸要求にあった粒子単位で組成の制御された均一性の高い超微粒子の合成に適したものである。

1. はじめに

微粒子は、セラミックス工業、粉末冶金工業、触媒工業、塗料工業、化粧品工業、製紙工業など数多くの工業で利用されてきた。近年、これら諸工業における製品の性能向上、あるいは使い心地、美観などのソフト面での改良を志向して粉体粒子の微粒子化が押し進められてきた。とくに、セラミックス工業では構造セラミックスにおける高強度高靱性化、高信頼化、電子セラミックスにおける小型化、高集積化、高信頼化の要求から原料粉体の微粒子化が急速に進展した。微粒子化は、粉碎機器の高度化と粒子合成法の高度化という両面から行われている。前者は微粒子の物理的製造法からの、後者は化学的製造法からのアプローチである¹⁾。

超微粒子の化学的製造法はその過程に化学反応を含むことを特徴としている。化学反応の場には気相、液相、固相の3相とこれら3相の組み合わせによる気-液、液-固、固-気、気-液-固の7つの場が考えられる。このうち超微粒子を得る方法として、本質的に勝れているのは

反応物が原子や分子で供給される気相あるいは液相を利用する合成法である。気相と液相の間には本質的な違いはない。気体では分子間引力は極めて小さく各分子は独立に運動することができるが、液体では強い凝集力が働き固体に近い密度を持っている。しかし、分子は固体中のように固定されておらず、かなり自由に動き回ることができる。そして、液相は化学反応の立場から見て、反応空間の物質密度が高く、したがって分子間の衝突確率が高く、かつ反応物と生成物の系外への移動を容易に設計することができるので気相よりも勝れた微粒子合成場であるといえる。微粒子合成場としての液相は一般に反応物そのものの液ではなく、溶液を意味している。溶液からの微粒子の析出には生成物に対して系を過飽和にすることが必要であり、ここではこのために化学反応を用いるものを化学的微粒子製造法と呼び、このような微粒子製造法についての最近の研究を紹介する。化学的微粒子製造法では生成した粒子が目的化合物そのものである場合にはそのまま使用に供することができるが、一般には熱処理によって目的相へと変化させられる。この場合

には多かれ少なかれ粒子間に凝集が生じ、使用のためには粉砕を必要とする。以下で述べる化学的微粒子合成法の多くがこのタイプに属するが、最近開発された金属アルコキシド法のような特殊な方法では溶液から酸化物微粒子が直接合成されるので、微粒子をそのまま粒子状あるいはバルク化して使用することが可能である。

本稿では酸化物、窒化物、金属の超粒子の合成法について、最近の注目すべき研究について紹介する。

2. 金属アルコキシド法による酸化物超微粒子の合成

金属アルコキシドは $M(OR)_n$ の化学式を持つ有機金属化合物の一種である。ここで M は金属元素、 R はアルキルあるいはアリアル基である。金属アルコキシドは水と反応して酸化物、水酸化物、水和物の沈殿を生じる。ほとんどの場合、反応は極めて早いのがケイ素やリンのアルコキシドのように遅いものもある。沈殿が酸化物の場合はそのまま乾燥することによって、また水酸化物、水和物の場合には仮焼することによってセラミック粉末となる。これまでに筆者らは多数の酸化物粉末の合成を行ってきたが、ここでは、 $BaTiO_3$ を例に合成法を説明しよう。合成のフローシートを Fig. 1 に示す²⁾。

$BaTiO_3$ 合成の出発原料は Ba アルコキシドと Ti アルコキシドである。Ba アルコキシドは Ba 金属とアルコールの直接反応によって、また Ti アルコキシドは NH_4 存在下で、四塩化チタンとアルコールを反応させる。反応終了後、溶媒をベンゼンに置換して、副生成物である NH_4Cl をろ別する。Ba アルコキシドと Ti アルコキシドの濃度を決定したのち、Ba : Ti の比が 1 : 1 になるように、両方の金属アルコキシドの溶液を混合し、再び 2 時間程度還流する。この溶液に蒸留水を少量ずつ加え、かくはんしながら加水分解を行う。加水分解により白色の結晶性 $BaTiO_3$ の超微粒子が沈殿する。

メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコールなどいずれのアルコールを使用しても合成される超微粒子に本質的な違いはな

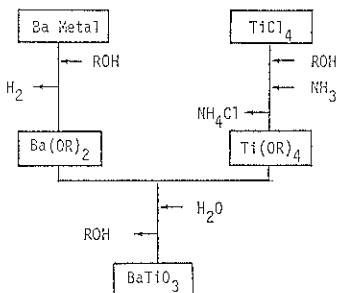


Fig. 1 Flowsheet of $BaTiO_3$ production.

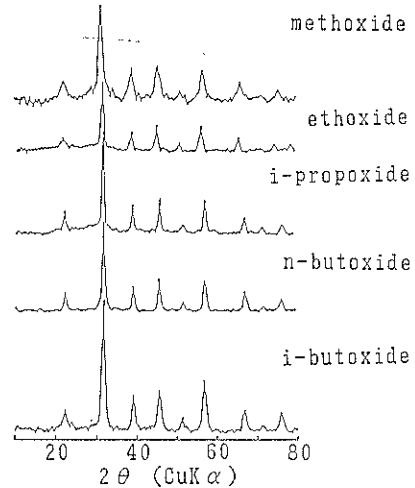


Fig. 2 The X-ray powder diffraction patterns of as-precipitated $BaTiO_3$ powders hydrolyzed under refluxing condition.

い。すなわち、粉末粒子の粒径や粒形に対するアルコキシドのアルキル基の影響はあまり大きくないと言える。すべてにおいて結晶性のチタン酸バリウムが単相で得られる。これらのチタン酸バリウムはX線回折図形、示差熱分析、電子顕微鏡による粒子の観察のいずれにおいても、大きな違いは認められない。Fig. 2 は種々のアルコールから合成されたチタン酸バリウム粉末のX線チャートである。アルコールの沸点が高くなるほどX線的な粉末の結晶性はよくなるが、電子顕微鏡観察による粒子の粒形、粒径、凝集状態に大きな違いは見られない。金属アルコキシドの加水分解で生成するような酸化物粒子は反応溶媒に全くと言ってよいほど溶けないので、合成されたのちの熟成による粒成長は期待できない。すなわち、合成される粒子の粒径は加水分解時に決定されてしまうと考えられる。このような条件下で粒径を変化させるために最も有効に制御できる実験変数は加水分解反応系のアルコキシド濃度である。Fig. 3 は反応系のアルコキシド濃度を約 0.01~1 mol/l の間で変化させてチタン酸バリウムの合成を行い、アルコキシド濃度と粒径の関係を調べたものである。図から明らかなように、反応系のアルコキシド濃度を 100 倍にしても、生成する $BaTiO_3$ 粒子の一次粒子径はほとんど変化せず、低濃度域で 10 nm、濃度が高くなるにつれて 15 nm 程度の一定値に近づいている。このように、一般的にアルコキシドから合成される粉末の粒子径は物質によらずほぼすべて 10~100 nm 程度の超微粒子から構成されており、反応系の濃度を変えても合成される粒子の粒子径はほとんど変化しない。

近年におけるセラミックス膜状デバイスの発達には目

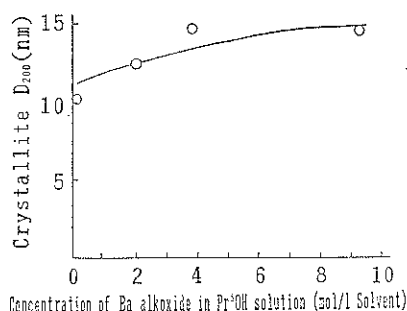


Fig. 3 The relation between concentration of alkoxide solution and crystallite size. (The crystallite size, D_{hkl} , is determined by an equation: $D_{hkl} = 0.9 \lambda / W$, where λ is wave length, and W is half width of X-ray diffraction line.)

Table 1 The relation between the standard deviation and concentration of alkoxide solution.

Alkoxide concentration (mol/l solvent)	Cation ratio			
	Average		Standard deviation	
	Sr	Ti	Sr	Ti
0.117	1.005	0.998	0.0302	0.0151
0.616	1.009	0.996	0.0458	0.0228
3.610	1.018	0.991	0.0629	0.0314

覚しいものがあるが、これは超微粒子原料の発達によって支えられていると言っても過言ではない。そこでは原料に要求される特性は超微粒であることに止まらず、その化学組成における高い均一性が必要とされている。金属アルコキシド法では多くの場合その化学組成が粒子単位で反応系のバッチ組成と一致した超微粒子原料を合成することができる。**Table 1** は日本電子(株)製分析電子顕微鏡 JEM-100 CXII とケベックス社製エネルギー分散型分析装置 7077 QJ の組み合わせで求めたアルコキシド誘導 (SrTiO₃ 粒子の組成分析の結果である³⁾。SrTiO₃ の合成は Fig. 1 の BaTiO₃ の合成フローシートで Ba の代りに Sr を使うことで合成される。分析は銅メッシュ上のカーボン補強したコロジオン膜上に試料を保持し、合成された粒子 1 粒 1 粒についての組成値を得ることができるように、できるだけ他の粒子から離れて孤立している粒子について分析が行われた。分析粒子数は各濃度に対して 50 粒子である。結果から明らかなように、粒子の陽イオン比は反応系の濃度にかかわらず極めて 1 に近く、合成された粒子はどの濃度においても粒子単位で組成的に均一であることを示している。とくに、最高

濃度の 3.6 mol/l の溶液では反応系は固液混合系となっているが、それにもかかわらず粒子単位の組成的な均一性が保持されていることは注目に値する。液相反応による超微粒子の合成は溶液系が持つ分子レベルでの組成的均一性を利用するもので、一般には系内に固相が析出した状態では合成される粒子の組成的な均一性は保証されない。これは通常溶液相と析出固相の組成、正確には金属イオン比が異なるためである。しかし、金属アルコキシド溶液を利用する SrTiO₃ 超微粒子の合成では溶液相と析出固相の化学組成が一致するとともに、金属アルコキシドの加水分解が直接的に SrTiO₃ 酸化物を生成するので、溶液、溶液中の析出固相いずれからも組成的に均一な粒子が合成されると考えられる。

金属アルコキシド法を利用すると、常にこのように溶液の金属組成比が析出固相においても保たれる訳ではない。Sr イソプロポキシドと Ti イソプロポキシドの系に Zr イソプロポキシドを導入して **Fig. 4** のフローシートで Sr(Ti, Zr)O₃ の合成を行うと、その粒子組成の均一性は Ti に対する Zr の置換量に依存している。**Table 2** は Sr(Ti, Zr)O₃ 合成で混合アルコキシド溶液の Ti/Zr 比を変化させたときの溶液系の様子と加水分解によって生成した粉末粒子の組成を分析電子顕微鏡で調べたものである。分析は SrTiO₃ の場合と同様に、50 個の孤立粒子について行い、その金属イオン比の標準偏差を求めた。表より Ti の 50% が Zr に置換されると標準偏差が急に大きくなり、組成の均一性がかなり低下することが分る。この組成は溶液系の状態が透光性のある状態から白濁半透明の状態へ変化する Zr 濃度に対応している。表における透明→透光→白濁の変化は、溶液中に何等かの光学的な不均質部分が生成したためであり、白濁状態では明らかな沈殿の生成が認められる。常温常圧で Sr イソプロポキシドと Zr イソプロポキシドは固体であるが、一方 Ti イソプロポキシドは液体である。このよう

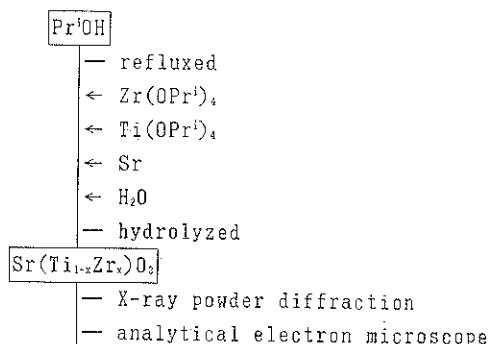
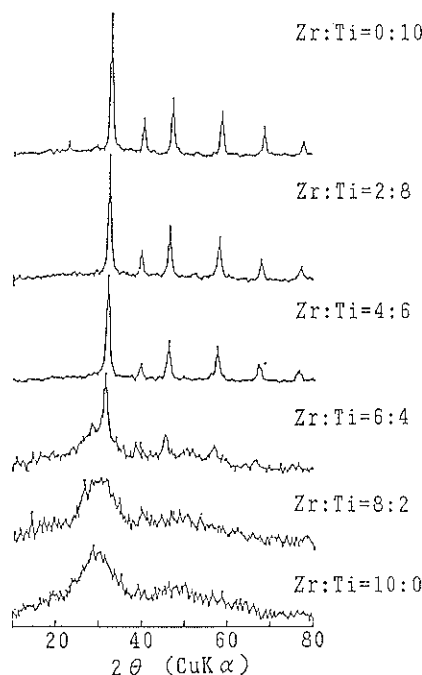
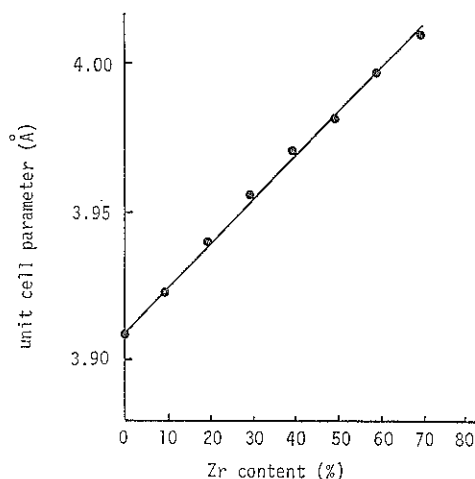


Fig. 4 Flowsheet for chemical uniformity evaluation of alkoxide-derived Sr(Ti_{1-x}Zr_x)O₃.

Table 2 The relation between the standard deviation and state of alkoxide solution.

Mole ratio Ti:Zr	State of solution	Standard deviation of cation ratio		
		Ti	Zr	Sr
10:0	Semitransparent	0.024	...	0.024
9:1	Semitransparent	0.023	0.008	0.021
8:2	Semitransparent	0.061	0.014	0.062
7:3	Translucent	0.046	0.023	0.050
6:4	Translucent	0.030	0.020	0.036
5:5	Translucent	0.132	0.084	0.116
4:6	Cloudy	0.052	0.076	0.122
3:7	Cloudy	0.087	0.175	0.250
2:8	Cloudy	0.048	0.158	0.177
1:9	Cloudy	0.028	0.288	0.315
0:10	Cloudy	...	0.224	0.224

な成分金属アルコキシドの性質を反映して Sr と Ti の混合アルコキシドの溶解度は Sr と Zr の混合アルコキシドに比べて大きい。また $\text{Sr}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ の両端成分である SrTiO_3 と SrZrO_3 に対応する混合アルコキシド系, Sr/Ti と Sr/Zr は, 前者が透明な溶液であるのに対して, 後者は白濁不透明な溶液である。表より $\text{Sr}/\text{Ti}_x/\text{Zr}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) アルコキシド溶液は, $\text{Ti}/\text{Zr} > 1$ の組成では溶解性の Sr/Ti アルコキシド, 基本的には液状の Ti アルコキシドによって可溶化されている。実験結果からみれば, 可溶性 Sr/Ti アルコキシドは等モルまでの不溶性 Sr/Zr アルコキシドを可溶化できようである。 $\text{Ti}/\text{Zr} < 1$ の組成では Ti のモル数を越える Zr アルコキシドが固相として析出し, 溶液したがって加水分解生成物の組成的均一性を悪くする。このことが $\text{Ti}/\text{Zr} < 1$ の組成領域で Zr と Sr の標準偏差が大きくなっている原因である。 $\text{Ti}/\text{Zr} > 1$ における Zr アルコキシドの可溶化は生成する沈殿の X線回折 (XRD) の結果からも支持される。Fig. 5 に各組成における XRD の結果を示す。図より $\text{Ti}/\text{Zr} = 4/6$ まで沈殿は立方対称を維持し, SrTiO_3 格子中の Ti 位置への Zr の固溶が行われていることを示している。事実, 格子定数は Zr の置換量とともに Fig. 6 のように単調に増加し, このことを裏付ける。なお, XRD 測定の方が分析電子顕微鏡による測定よりも高い Zr 量まで固溶が達成されている結果を与えているが, これは分析電子顕微鏡による測定が粒子単位での組成情報を反映しているのに対して XRD の結果は多数の粒子からの平均的情報によるものであることを反映している。

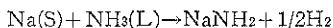
**Fig. 5** The change of the X-ray powder diffraction patterns of as-precipitated $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ with Zr content.**Fig. 6** Variation of unit cell parameter with composition for as-precipitated $\text{Sr}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$.

3. アミド・イミド法による窒化物超微粒子の合成

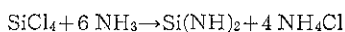
金属アミドやイミドの熱分解により窒化物合成が可能である。このことは, 歴史的にかなり古くから知られている事実である。しかし, セラミックス粉末の合成法として研究されたことはほとんど皆無と言ってよく, 金属

アルコキシドの酸化物セラミックス合成への利用と同じく最近になって積極的には見なおされつつある。

アルカリ金属、アルカリ土類金属は一般にアンモニアに溶解して、これら金属のアミドを形成する。例えば、

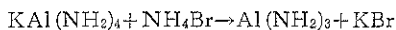
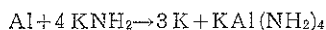


しかし、アミド形成の容易さは金属の陽性に関係しており、Be や Mg ではアンモニアとの直接反応は進行せず、溶解させるにはカリウムアミド KNH_2 のような強塩基を共存させるか、電気分解が必要である。金属の陽性がさらに低下すると、金属との直接反応の代りに金属の塩が利用される。たとえば、 SiCl_4 と NH_3 を室温付近で反応させるとシリコンジイミド $\text{Si}(\text{NH})_2$ が生成する。

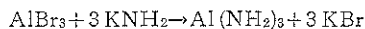


この反応は容易に進行し、 Si_3N_4 微粉末の製造において工業的に利用されている^{4,5)}。Al 金属も液体 NH_3 とは直接反応しない。金属のアミドあるいはイミドの合成に利用される一般的合成法が Al に適用され、AlN 合成の観点から評価されている⁶⁾。

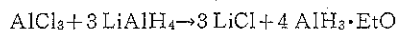
金属からの合成では次の反応が試みられた。



しかしながら、この方法による Al アミド $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ の合成は副次反応による反応効率の低下のため実用的でない。金属塩からの合成では、 AlBr_3 と KNH_2 の反応と AlH_3 のアンモニア分解が調べられている。いずれの反応においても目的化合物は $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ である。



この反応では、 KNH_2 のアンモニア溶液に AlBr_3 粉末を少量ずつ添加して行くと、アンモニアに可溶性な $\text{KAl}(\text{NH}_2)_4$ に相当する AlBr_3 量までは溶液は透明であるが、この量を越えると沈殿生成が始まる。元素分析の結果、この沈殿は $[\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}]_n$ の化学式で表すことができ、 n は 2 よりもかなり大きいことが分った。すなわち $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ は室温で不安定でオリゴマー形成により安定化していると考えられる。沈殿は常に KBr を不純物として含んでおり、これはアンモニアによる洗浄でも完全には除去できない。 AlH_3 のアンモニア分解による Al アミド合成の直接の原料は AlCl_3 と LiAlH_4 である。 AlCl_3 と LiAlH_4 をエーテル中で反応させ、 $\text{AlH}_3 \cdot \text{EtO}$ のエーテル溶液を用意する。



反応における LiCl は沈殿として除去され、得られた AlH_3 エーテル溶液をアンモニア分解すると、 $\text{Al}(\text{NH}_2)_3$ が沈殿として生成する。反応終了後、系からエーテルとアンモニアを留出して得られた沈殿の組成分析は、 $[\text{Al}(\text{NH}_2)_{0.86}\text{NH}_{1.07}]_n$ で、先の AlBr_3 と KNH_2 の反応生

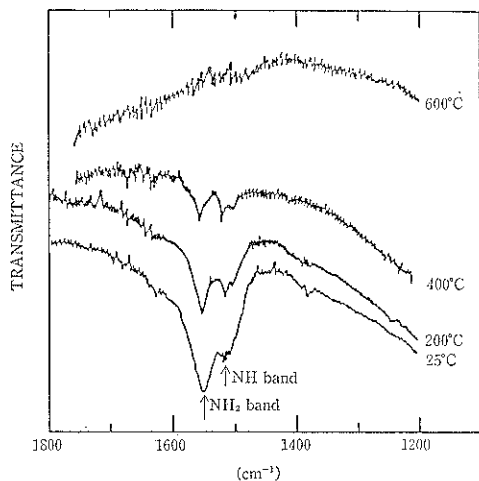


Fig. 7⁶⁾ Infrared spectra showing conversion of aluminum amide-imide into aluminum nitride.

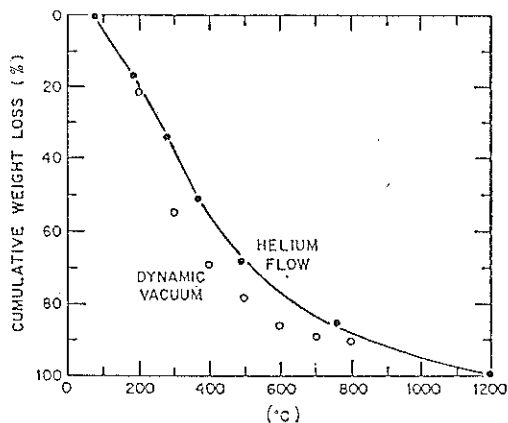


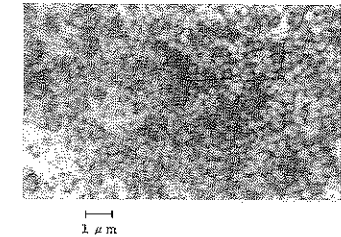
Fig. 8⁶⁾ Conversion of $\text{Al}(\text{NH}_2)\text{NH}$ into AlN as a function of temperature.

成物に比べると更に架橋が進んでいる。しかし、このプロセスでは反応に使用したアルカリ金属 Li の最終沈殿への残留が先のプロセスにおける K の残留に比べて大幅に少なく、高純度 AlN の原料ソースとして適している。得られた Al アミド・イミドは加熱により 600°C で X 線的に AlN へと結晶化する。加熱による沈殿の IR スペクトルの変化を Fig. 7 に示す。高温になるにしたがい、 NH_2 結合からのスペクトル強度が急速に減少し、 NH_2 結合と NH 結合が同時に解離して Al-N 結合へと変化することを示唆している。また、加熱による重量変化は Fig. 8 に示すように連続的に進行し、1200°C で Al アミド・イミドは完全に AlN へと変化する。熱分析によって生成する粉末の粒子径は、 AlBr_3 を出発原料とした場合約 $1\mu\text{m}$ であるのに対して、 AlH_3 の場合には約 $10\sim 20\mu\text{m}$ と大きく成長する。

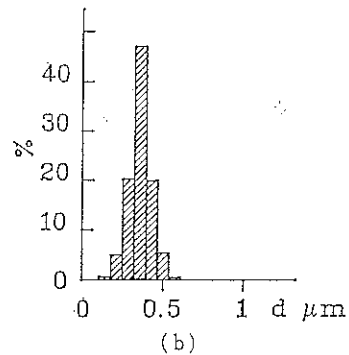
4. ポリオール法による金属超微粒子の合成

金属微粒子の合成には、従来アトマイズ法や気相析出などの物理的方法が広く使われてきた。化学的方法による金属微粒子の合成も可能であるが、テトラクロロ金(III) HAuCl_4 水溶液のホルムアルデヒド還元による金コロイドの合成、銀塩水溶液のアルカリ還元による銀粒子の合成など、その利用は実験室規模あるいは特殊な用途に限られてきた。工業的に利用されている Ni や Cu などを初めとしていくつかの金属については、溶液中に存在する金属イオンを無電解的に化学めっきする方法が知られている。すなわち、化学的に金属を溶液中の基質上に析出させることが可能であるが、基質上への析出に限られており、微粒子合成法として利用可能かどうかの検討は行われていないようである。このような中で、最近 M. Flglarz らが発表した金属の水酸化物や酸化物をポリオール中で液相還元する金属微粒子合成法は、合成微粒子の粒径をサブミクロン領域からミクロン領域で制御できる上に、得られる微粒子が単分散的であり、注目すべきものである⁷⁾。彼等はエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどのポリオール中で金属水酸化物を液相還元することで、 Au , Pd , Pt , Ir , Os , Cu , Ag , Ni , Co , Pb , Cd などの金属微粒子が得られることを報告している。

合成法は極めて簡単で、例えば Co 微粒子合成を一例としてあげると、 250cm^3 のエチレングリコール中に $\text{Co}(\text{OH})_2$ 粉末を懸濁させ、24時間程度還流させると一定の誘導期間ののちに反応が始まり、 Co 微粒子が析出してくる。析出反応を効率よく進行させるためには、 $[\text{Co}(\text{OH})_2/\text{エチレングリコール}]$ 比は $0.01\sim 0.15$ であることが望ましく、また反応によって生成する H_2O およびエチレングリコールの酸化生成物である揮発性物質を系外に除去する必要がある。生成粒子は球形で、Fig. 9に示すようにかなりシャープな粒径分布を持っている。エチレングリコールの代わりにジエチレングリコールとエチレングリコールの混合ポリオール溶媒中でも合成が可能である。生成粒子の粒径と粒度分布は〔水酸化物/エチレングリコール〕比、合成温度によって変化するが、その依存性は金属の種類に大きく依存する。例えば、 Co 微粒子の合成において $[\text{Co}(\text{OH})_2/\text{ジエチレングリコール } 80\text{ vol}\% - \text{エチレングリコール } 20\text{ vol}\%]$ 比を 0.033 , 0.1 , 0.0340 g/cm^3 と変化させると、生成粒子の平均径はおおよそ 1 , 2 , $3\text{ }\mu\text{m}$ へと変化する。また、反応温度を高くすると一般に生成粒子径は減少する。 Co ではその効果は大きくないが、 Ni ではエチレングリコール



(a)



(b)

Fig. 9⁷⁾ (a) Submicronic cobalt powders obtained from $\text{Co}(\text{OH})_2$ by heterogeneous nucleation (seeding with palladium particles). (b) Particle size distribution of the sample $d_m = 0.35\text{ }\mu\text{m}$, $\sigma = 0.07\text{ }\mu\text{m}$.

の大気圧下の沸点 195°C で合成したとき、その平均粒径が $d_m = 0.78\text{ }\mu\text{m}$, $\sigma = 0.24\text{ }\mu\text{m}$ であるのに対して、実験系を加圧して、 210°C で合成したときには $d_m = 0.29\text{ }\mu\text{m}$, $\sigma = 0.05\text{ }\mu\text{m}$ とかなりの温度効果を示す。

ポリオール溶液からの金属微粒子の生成機構については未だ不明の点もあるようであるが、関連するいくつかの見解が明らかになっている。エチレングリコール中での $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の還元では、その反応速度が遅いため中間生成物が単離されている。この中間生成物はX線回折、IR 分析、化学分析の結果、Fig. 10に示すように、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のシートの上にエチレングリコール分子が、インターカレートした物質であると考えられている。また、この中間生成物から生成する金属微粒子の形状が発原料の $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の粒子形状と全く異なることから、エチレングリコール中での金属微粒子の生成が溶解-析出機構によるものであることを想像させる。すなわち、まず $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のエチレングリコールへの溶解が起こり、それに続く還元反応によって金属微粒子として析出する。Flglarz らは還元反応が何によって引き起こされるかを知るために、反応系で生じる揮発成分の同定を行っている。揮発成分としては、メタノール、ギ酸、エタノール、アセトアルデヒド、2-メチル-1,3-ジオキソラン、ジアセチルが生成する。これらの中でも還元剤として働くと

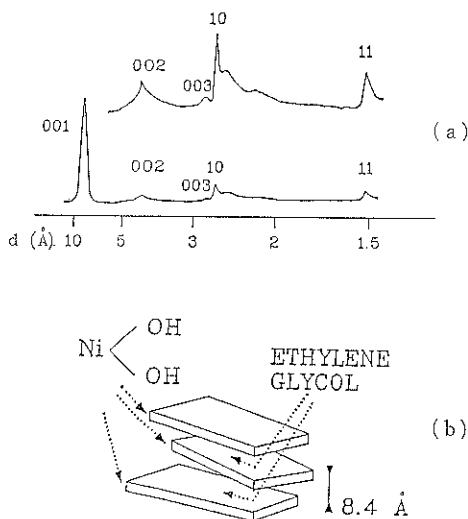
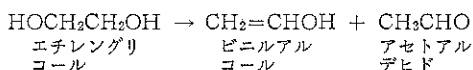
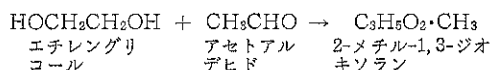


Fig. 10⁷⁾ Characteristics of the intermediate phase obtained in the reduction of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ in ethylene glycol. (a) X-ray diffraction pattern; (b) Structural model.

考えられるのはアセトアルデヒドで、この生成反応がポリオールからの金属微粒子生成の還元反応においても基本的な役割を果していると思われる。これは次のようなエチレングリコールの脱水反応によって生成すると考えられる。

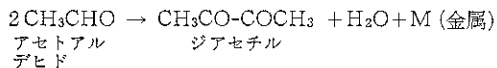


また、2-メチル-1,3-ジオキソランの生成は金属微粒子の生成にはとくに関係していないと思われる。これはアセトアルデヒドとエチレングリコールの反応によって容易に生成する化合物で、かえって還元剤として働くアセトアルデヒドを消費するものである。



一方、金属微粒子の析出が始まるとともにジアセチルの生成が認められるようになることから、ジアセチルの生成反応は微粒子生成に強く関係していると考えられる。エチレングリコールの分解によって生成したアセトアル

デヒドが金属イオンを金属に還元するとともに、自らは2分子で反応してジアセチルになると考えられている。



5. ま と め

セラミックスあるいはその前駆体となる超微粒子の合成に利用される化学反応は、従来水を媒体とするものが圧倒的に多い。しかしながら、金属アルコキシド、金属アミド・イミドのような非水系溶媒中でのみ安定な化合物にも有用なものが数多く存在する。しかし、これらの化学反応の多くは取り扱いの困難な特殊な反応であることが多く、そのためにその研究開発が疎外されてきた面がある。そして、固相法、水を溶媒とする従来の溶液法、あるいは近年活発に開発されている気相法に比較したとき、多数の型の化学反応を利用できるという点が注目される。とくに、物質設計に対する柔軟性の高さは重要な利点である。金属アルコキシドを初めとする有機金属化合物はセラミックス、金属、プラスチックの3つの材質に横たわる溝を埋め、原子レベルで3材料の橋渡しを実現する反応を提供できる可能性を持っている。化学とは物質創造の学であり、有機金属化合物と有機溶液系を使ったセラミックス合成法の発展を期待したい。

文 献

- 1) 一ノ瀬昇, 尾崎義治, 賀集誠一郎: “超微粒子技術入門” (オーム社, 1988).
- 2) 笠井紀宏, 尾崎義治, 山本章造: 窯業協会誌 **95**, 1000 (1987).
- 3) Y. Ozaki: Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials (1988, Tokyo) p. 77.
- 4) 岩井正, 川人高士, 山田哲夫: 特開昭 54-145400.
- 5) 荒川敏彦, 大野潔, 植田邦義: セラミックス **22**, 34 (1987).
- 6) L. Maya: Advanced Ceramic Materials **1**, 150 (1986).
- 7) M. Figlarz, F. Fievet and J. P. Lagier: Proceedings of the MRS International Meeting on Advanced Materials (1988, Tokyo) p. 125.