

金属-酸化物複合体の構造制御による新規高機能性の発現 —Auナノ粒子-TiO₂複合体の創製と構造・物性制御—

金属系チーム 塩見 昌平, 丸岡 智樹, 南 秀明
研究部長 菊内 康正

要 旨

チタン酸化物は光触媒効果を有した材料として広く知られており、色素増感太陽電池をはじめ、さまざまな分野への応用も検討されているが、光触媒としての太陽光に対する効率の悪さがボトルネックとなり、現状は限られた用途でしか利用が進んでいない。光触媒としての効率を改良する方法として、反応面積を増加させる、あるいは、材料そのものの反応効率を向上させることが考えられる。そこで我々は、当研究所で確立されてきた金属のナノスケールでの形態制御技術と酸化物被覆技術を組み合わせた、金属-酸化物複合体の創製を提案する。微細に形態制御した金属上にチタン酸化物を被覆することにより、反応に寄与するチタン酸化物の大表面積化を図るとともに、表面プラズモン共鳴に代表される金属の光に対する応答性を利用したチタン酸化物材料の光触媒効率の向上を目指し、これまでになかった高機能性の付与を検討した。また、これら金属ナノ材料の作製や酸化物被覆はいずれも液相法で達成し、容易にスケールアップが可能である点やワンポットのシンプルな手法である点において、作製プロセスの観点からも非常に実用的である。本研究報告では、金ナノ粒子-チタン酸化物複合体の創製と、熱処理による結晶構造の変化、メチレンブルーを用いた光触媒活性の評価について報告する。

1. はじめに

一般的に、単一の材料には長所と欠点が混在していることが多い。たとえば多くの金属材料は良好な熱伝導性、電気伝導性、加工性を持つが、腐食されやすく摩耗にもあまり強くない。一方、セラミックスやガラスなどの酸化物材料は耐熱性、耐腐食性、耐摩耗性に優れるが、脆く加工が難しい。このようなそれぞれの材料が抱える欠点を克服するために取る手段として、複合化が考えられる。これまでも、あらゆる分野において、異なった材料の複合化技術の開発が進められてきた。例えば、構造材として一般的に普及している鉄筋コンクリートは、コンクリートの脆性や引張強度の弱さを鉄筋で補い、逆に鉄筋の欠点である座屈や腐食に対してコンクリートによる耐性を付与した複合材料である^{1,2)}。その他にも、古代より構造材として利用されてきた複合材料としては、粘土と藁を混合して乾燥させたアドビと呼ばれる材料があり、生産性や加工性の面からも歴史的に重宝されてきた³⁾。また近年では、樹脂系材料の高強度化を目指し、炭素繊維やガラス繊維あるいはセルロースナノファイバーのような繊維系材料と樹脂系材料との複合化に関しても精力的に研究開発が進んでいる^{4,5,6,7)}。当研究所でもこれまで、

金属ナノ粒子の耐酸化性の向上を目的に、酸化に対して安定な酸化物による被覆を試みてきており、液相還元法で作製した粒径約30nmのCuナノ粒子上に厚さ約30nmの均一なシリカ被膜をゾル-ゲル法を用いて作製し、塗薬への応用を検討してきた⁸⁾。本研究は、このような金属の耐酸化性の向上を目的とした複合化の考え方をさらに発展させ、ナノスケールで形態制御された金属材料と機能性を有した酸化物材料を複合化することによって、新たな高効率の機能性材料を創製することを目的に、金属-酸化物複合体の構造制御を行うものである。

さて、機能性を有した酸化物材料としてはさまざまなものが考えられるが、本研究ではチタン酸化物(チタニア, TiO₂)に着目した。この材料は、光照射による電子状態の変化に起因する光触媒効果を持ち、すでに空気清浄、水浄化、抗菌、脱臭、防汚、防曇などへの応用が進みつつある^{9,10)}。また、色素を担持させ太陽光を効率的に利用できるようにした色素増感太陽電池としての応用も検討されている^{11,12,13,14)}。その他、TiO₂に電極を接続して適切な回路を組むことで、光によって水が分解され水素と酸素が発生する現象も本多-藤嶋効果として広く知られている¹⁵⁾。TiO₂は酸素が欠乏

することにより一般的な半導体において価電子数の多い元素がドーパされた場合のように電気伝導性が発現することから、n型半導体であると表現できる¹⁶⁾。また、TiO₂の取る結晶構造としてはアナターゼ型、ルチル型、ブルッカイト型の三種類があるが、バンドギャップのエネルギーはいずれも3.0eVから3.2eV程度である。TiO₂の価電子帯、伝導帯のエネルギーを電位の形式で表現し、水/水素の酸化還元電位、酸素/水の酸化還元電位と比較してみると、図1のように、伝導帯の電位が水素発生の電位より卑、かつ価電子帯の電位が酸素発生の電位より貴な値となる。実際の反応はもっと複雑であるが、定性的には、TiO₂内において何らかの作用により価電子帯から伝導帯に電子がたたき上げられると、その電子によって水から水素が発生し、価電子帯に生成されるホールによって水から酸素が発生する可能性を有していることになる。すなわち、TiO₂を用いて適切な回路を組み、TiO₂のバンドギャップである3.0eVから3.2eVに相当する波長（およそ390nmから410nm）以下の光を照射すれば、水を分解することが可能である¹⁷⁾。このような、水をも分解できる光触媒として特殊な条件を満たし、かつ大気中でも水中でも安定に存在できる酸化材料は非常に珍しいため、TiO₂の触媒効率の飛躍的な向上を実現できれば、より実用化が進むと考えられる。

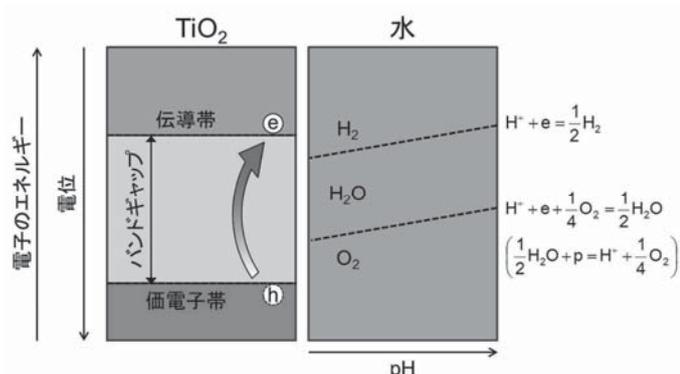


図1 TiO₂の半導体としてのエネルギー的性質と水の電位窓との相関関係の模式図

TiO₂の触媒効率を向上させるための方法としては、これまでも以下のようにさまざまなアプローチが試みられている。一つは反応面積の拡大、つまり被分解物とTiO₂の接触面積の拡大であり、そのためにはマイクロなスケールで形態を制御する工夫が必要である¹⁸⁾。また、TiO₂そのものの材料としての反応効率を高める

という方法も検討されている。代表的なものとして、色素を吸着させることによる光応答性の改良が試みられているが、熱などの影響での劣化の問題もありさらなる検討が求められる。TiO₂は結晶構造によっても光触媒活性が大きく異なり準安定相であるアナターゼ型の方が安定相のルチル型に比べて光触媒活性が高いと言われている。しかしこのような結晶構造の違いによる光触媒活性は周囲の条件によって差があり、たとえば水中における活性については、アナターゼとルチルの混相が最も良好な結果を示すという報告もあるなど、求める条件に合わせて光触媒活性の高い結晶構造のTiO₂をいかに作り込むかも効率の向上に欠かせない^{9, 20)}。本研究では、上述したような触媒効率の向上のために一般的に検討されてきたアプローチを兼ね備えることにより触媒効率を画期的に向上させることができ、かつ、きわめてシンプルな方法として、金属ナノ材料とTiO₂との複合化を提案する。当研究所で確立されてきた金属ナノ材料の創製・制御技術²¹⁾を利用することにより、金属をナノテンプレートとしその上にTiO₂を被覆・複合化することで、ナノスケールで形態制御されたTiO₂構造体を作製し、TiO₂の大表面積化を試みる。また、貴金属ナノ粒子等との複合化により、ナノ粒子特有の表面プラズモン共鳴現象を利用し、特定の波長の光を効率的に利用可能な、光応答の良好なTiO₂の創製が期待できる。さらに、このような複合体の創製に向けたTiO₂作製方法としては、チタンテトライソプロポキッドを用いたゾル-ゲル法に着目した^{22, 23)}。ゾル-ゲル法は、金属アルコキシドの溶液から加水分解、縮合重合といった化学反応によりゾル、ゲルを経て酸化物を得るものであり、比較的低温かつ液相反応で酸化物を作製可能な手法である。今回は、作製が比較的容易かつ安定な金属ナノ構造体であるAuナノ粒子を用い、TiO₂との複合化を検討した^{24, 25)}。Auナノ粒子の作製やTiO₂との複合化はいずれも液相法で達成されることから容易にスケールアップが可能であり、ワンポットの簡便な手法であるため、この手法はプロセス的な観点からも非常に実用的である。本報告では、高光触媒活性を有したAuナノ粒子-TiO₂複合体の創製にあたり作製条件を最適化するため、熱処理による結晶構造変化の調査とメチレンブルーを用いた光触媒活性の評価を行い、高光触媒活性の発現メカニズムについて検討した結果について報告する。

2. 実験方法

本実験に使用した試薬は、和光純薬工業株式会社製特級テトラクロロ金(III)酸四水和物($\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、特級くえん酸三ナトリウム二水和物($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、特級2-プロパノール($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$)、一級チタンテトライソプロポキシド($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$)であり、精製は行わずそのまま使用した。

1.0mMのテトラクロロ金(III)酸水溶液50mlを沸点に保持しつつマグネチックスターラーを用いて500rpmで攪拌し、0.034Mのくえん酸三ナトリウム水溶液を5 ml添加することによりAuナノ粒子分散水溶液を作製した。作製したAuナノ粒子の観察には電界放射型走査電子顕微鏡(日本電子製,JSM-6700F,以下FE-SEM)を用いた。チタンテトライソプロポキシド3.5mlと2-プロパノール10mlを室温にて500rpmで攪拌しつつ、Auナノ粒子分散水溶液を0.5ml/minの速度で滴下し、 TiO_2 とAuナノ粒子の複合体サンプル($\text{TiO}_2\text{-Au}$)を得た。Auナノ粒子、くえん酸三ナトリウムの有無による TiO_2 の物性への影響を比較するため、チタンテトライソプロポキシド3.5mlと2-プロパノール10mlの混合液に3.4mMくえん酸三ナトリウム水溶液10mlを0.5ml/minの速度で滴下して作製したサンプル(TiO_2 w/o Au)と、チタンテトライソプロポキシド3.5mlと2-プロパノール10mlの混合液にイオン交換水10mlを0.5ml/minの速度で滴下して作製したサンプル(TiO_2 w/o Au, Na-citrate)を比較検討に用いた。

上記の方法で作製した $\text{TiO}_2\text{-Au}$ ナノ粒子複合体($\text{TiO}_2\text{-Au}$)を、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃で1時間熱処理し、X線回折装置(Rigaku製SmartLab, 以下XRD)を用いて結晶構造の解析を行った。また、比較サンプルとして、Auナノ粒子は含んでいないが、くえん酸三ナトリウムを含んだ TiO_2 w/o Auと、Auナノ粒子もくえん酸三ナトリウムも含んでいない TiO_2 w/o Au, Na-citrateを600℃で1時間熱処理し、同様にXRDを用いて結晶構造を解析した。

TiO_2 の光触媒活性を評価するために、メチレンブルーの退色実験を行った。作製した種々の TiO_2 サンプル0.025gを0.05mMメチレンブルー水溶液10mlに超音波分散させ、500rpmで攪拌しながら紫外線を一定時間照射した後、5000rpm、5分間の遠心分離によって TiO_2 を沈殿させ、上澄み液の吸光度を測定することで、 TiO_2 によるメチレンブルーの分解挙動を調べた。紫外線照射にはDYMAX製BlueWave LED Prime UVA、遠心分

離にはアズワン製CN-2060、吸光度測定にはBAS株式会社製SEC2000 UV/VIS(以下、UV-Vis)を用いた。

3. 結果及び考察

図2に、作製したAuナノ粒子のFE-SEM像を示す。本実験により、粒径およそ10nm以下のナノ粒子が生成したことが分かる。また、Auナノ粒子作製過程においてくえん酸三ナトリウムを添加したことから、Auナノ粒子分散水溶液中には、ナトリウムイオンなどが不純物として含まれている。

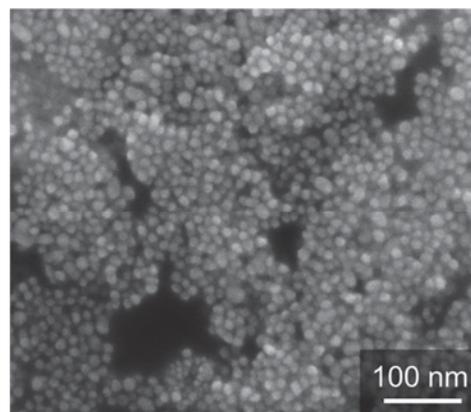


図2 テトラクロロ金(III)酸とくえん酸三ナトリウムを用いて作製したAuナノ粒子のFE-SEM像

チタンテトライソプロポキシド溶液にAuナノ粒子分散液を滴下して作製した $\text{TiO}_2\text{-Au}$ は淡いピンク色に呈色した固体であり、良好な分散性を保っていた。この作製直後の熱処理を施していない $\text{TiO}_2\text{-Au}$ と、 $\text{TiO}_2\text{-Au}$ を各温度で熱処理した試料についてのXRD測定結果を図3に示す。未処理の試料は非晶質であるが、熱処理を施すことで少しずつ結晶性が増し、600℃の熱処理まではアナターゼ相のみが生成する。また、700℃を越えて熱処理をするとルチル相が生成し、800℃ではほとんどがルチル相となることが分かる。XRDのピーク強度から、700℃および800℃で熱処理した試料のアナターゼ相とルチル相の比率を概算すると、700℃熱処理ではアナターゼ96%、ルチル4%であったのに対し、800℃熱処理ではアナターゼ5%、ルチル95%となった。以上の結果より、 $\text{TiO}_2\text{-Au}$ の熱処理温度の条件として、アナターゼのみを得たい場合の最適値は600℃~700℃の間にあり、700℃で少量のルチル相も生成するが大半がアナターゼとして存在すること、また、ルチルのみを得たい場合の最適値は800℃以上であることが分かった。

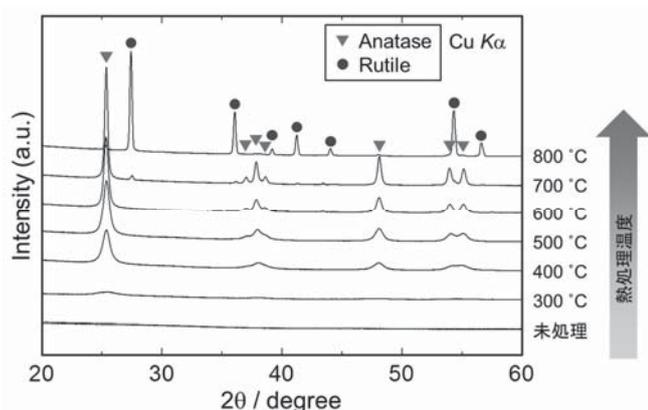


図3 300°Cから800°Cの各温度で熱処理したTiO₂-Au複合体試料と、熱処理を施していない試料のXRDプロファイル

過去の研究において、ゾル-ゲル法で作製したTiO₂の熱処理温度として、ルチル相の生成を最小限にし、アナターゼ相のみを得るための最適温度は500°C程度であるという報告が見受けられるが^{26, 27, 28)}、本実験では600°C~700°Cの熱処理がアナターゼの生成に最適という結果が得られた。この違いの原因を検討するために、Auナノ粒子は含まないがくえん酸三ナトリウムを添加したTiO₂ w/o Auと、ナトリウムイオンやくえん酸などの不純物を含んでいないと考えられるTiO₂ w/o Au, Na-citrateをそれぞれ600°Cで熱処理した試料について、X線構造解析を行った。各試料のXRDプロファイルを図4に示す。TiO₂ w/o Auのプロファイルには、600°Cで熱処理したTiO₂-Auと同様、アナターゼのピークのみが存在するが、TiO₂ w/o Au, Na-citrateの場合はルチルのピークが確認できる。これより、くえん酸三ナトリウムの添加によって本来600°Cの熱処理で生成するはずのルチルへの相変態が抑制されたことが分かる。この原因としては、Naの存在によるTi-O-Tiネットワーク形成の阻害が考えられる。これまでにも、SiO₂を作製するためのゾル-ゲル反応の開始触媒にNaを含んだ塩基を用いるとNaがネットワーク修飾材として働き、SiO₂のネットワーク形成が阻害されることが分かっており、これと同様の現象がTiO₂に対しても起こった可能性がある。また、TiO₂中へのNaの添加によりナトリウムチタネート化合物の生成が報告された例もある²⁹⁾。このような、ネットワーク修飾材としてのNaの存在や化合物の存在によりTi原子とO原子の拡散が阻害された結果、非晶質から結晶への相変態に必要な

な活性化エネルギーが上昇、あるいは相変態の速度が減少し、ルチル相が生成し始める温度が上昇したことが考えられる³⁰⁾。

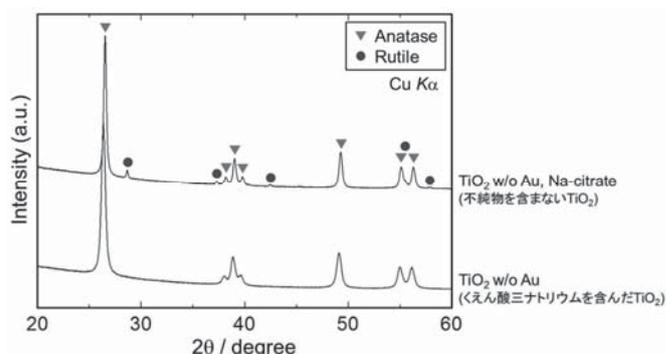


図4 TiO₂ w/o AuとTiO₂ w/o Au, Na-citrateを、それぞれ600°Cで熱処理した試料のXRDプロファイル

本実験で作製したTiO₂試料の光触媒活性を確認するため、光照射によるメチレンブルーの分解挙動を調べた。メチレンブルーは溶液中で青色に呈色するが、電子を受け取ることにより無色のロイコメチレンブルーへと還元される。よって、TiO₂からメチレンブルーへ電子が移動できる環境があれば、TiO₂への光照射によりメチレンブルーが還元され、溶液の吸光度が変化する。メチレンブルー/ロイコメチレンブルーの酸化還元電位は中性付近でおよそ0 V vs SHEであり、水/水素の酸化還元電位より少し高い程度である^{31, 32)}。この電位は、TiO₂の伝導帯にたたき上げられた電子と反応できる電位であるため、TiO₂への光照射によりメチレンブルーの分解が可能である。すなわち、本手法において、メチレンブルー溶液の吸光度変化からTiO₂の光触媒活性を大まかに評価することができる。

まず、0.05mMのメチレンブルー水溶液のUV-Vis測定結果を図5に示す。図5のように、メチレンブルーの吸光度は波長652nmで極大値を示したことから、以降、この波長での吸光度の値の変化を読み取ることとした。また、吸光度の初期値を1とし、そこから比率でメチレンブルーの濃度変化を数値化した。

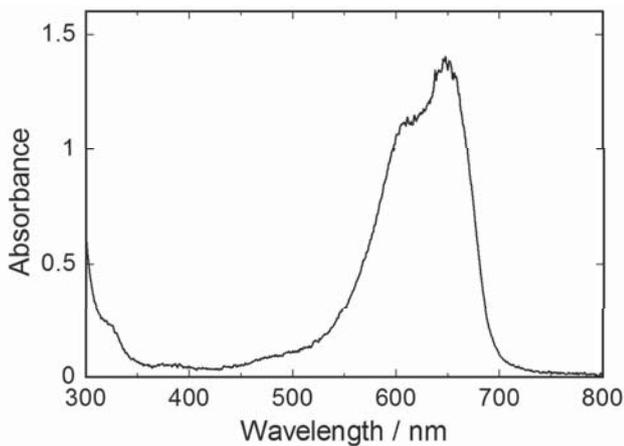


図5 0.05mMメチレンブルー水溶液のUV-Vis測定結果

Naを含んだアナターゼ型TiO₂の光触媒活性を確認するため、600℃で熱処理したTiO₂ w/o Au試料をメチレンブルー水溶液に分散させ、1, 3, 5, 10分間紫外線照射を行ったところ、波長652nmでの吸光度は図6のような割合で減少した。また、比較のため、TiO₂を分散させていないメチレンブルー水溶液に紫外線を等時間照射した際の吸光度の変化率も図6中に併記した。TiO₂を添加せずメチレンブルーに紫外線を照射しても吸光度に大きな変化はないが、TiO₂ w/o Auを添加したメチレンブルーの吸光度は顕著に低下していることから、TiO₂ w/o Auへの光照射によるメチレンブルーの分解が起こったことが分かる。すなわち、Naを含んでいる場合でもアナターゼ型TiO₂は光触媒作用を有していることが示された。

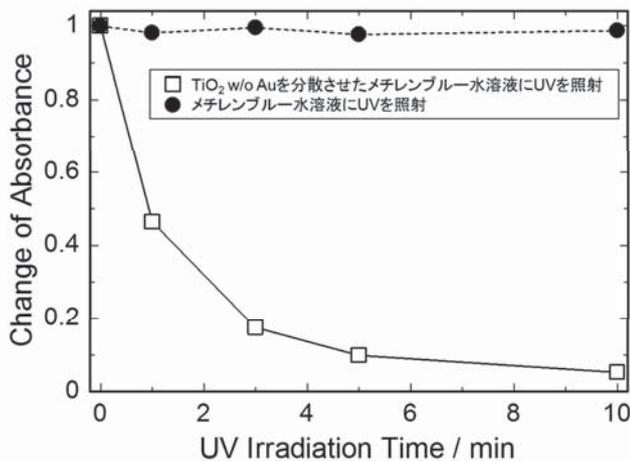


図6 600℃熱処理TiO₂ w/o Auを分散させたメチレンブルー水溶液への紫外線照射による波長652nmでの各照射時間に対する吸光度の変化率

次に、TiO₂-Auの結晶構造による光触媒活性の違いを調べるため、熱処理を施していないTiO₂-Auと、300℃から800℃の各温度で熱処理したTiO₂-Auをメチレンブルー溶液中に分散させ、1分間の紫外線照射前後での吸光度の変化率を求めたところ、図7のような結果となった。これより、結晶化が進むにしたがってメチレンブルーの分解が促されている、すなわち、光触媒活性が高くなっていることが分かる。また、700℃で熱処理した試料が最も良好な光触媒活性を示したが、一方、800℃で熱処理した試料は非晶質TiO₂と同程度の光触媒活性しか有していないことが分かる。これらの結果より、結晶構造的な観点から見た光触媒に最適な条件としては、アナターゼへの結晶化を十分進行させつつも、ルチルへの相変態をいかに抑制するかが重要であるといえる。今回の実験において、不純物元素の存在がルチルへの相変態を抑制する効果が示唆されたことから、熱処理によって最適な結晶構造を得るためにはTiO₂中の不純物元素の適切な制御が有効であると考えられる。Auナノ粒子を含有させたことによる光触媒活性への影響について、600℃で熱処理したTiO₂ w/o Auは、1分間の紫外線照射で、メチレンブルーによる吸光度が照射前の約46%まで低下した(図6)のに対し、同じく600℃で熱処理したTiO₂-Auでは、1分間の紫外線照射で吸光度は照射前の約39%まで低下した(図7)。これより、TiO₂にAuナノ粒子が含有されることにより、より良好な光触媒活性が発現することが示唆された。この理由として、Auナノ粒子の表面プラズモン共鳴によってTiO₂のバンドギャップに相当する波長以下の光を効率的に取り込むことができたこと、あるいは、Auナノ粒子がチタンテトライソプロポキシド溶液からTiO₂が析出するゾル-ゲル反応における核として働くことで、多数の微細なTiO₂が生成し、反応に寄与するTiO₂の比表面積が大きくなったことが考えられる。実際、600℃で熱処理したTiO₂ w/o AuとTiO₂-AuのFE-SEM像を観察すると、図8のように、TiO₂-Auの方がより微細なTiO₂となっていることから、TiO₂の比表面積の増加がAuナノ粒子の含有による光触媒活性の向上に寄与している可能性もあり、今後、表面プラズモン共鳴や比表面積と光触媒活性との関連について、より詳細な検討が必要である。

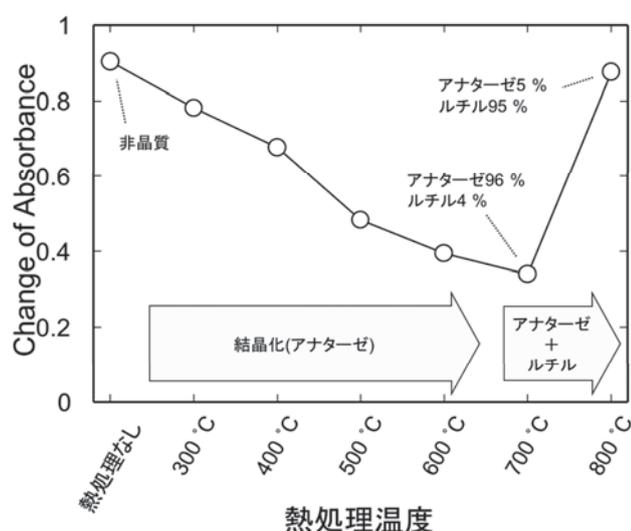


図7 各温度で熱処理したTiO₂-Auを分散させたメチレンブルー水溶液への1分間の紫外線照射による波長652nmでの吸光度の変化率

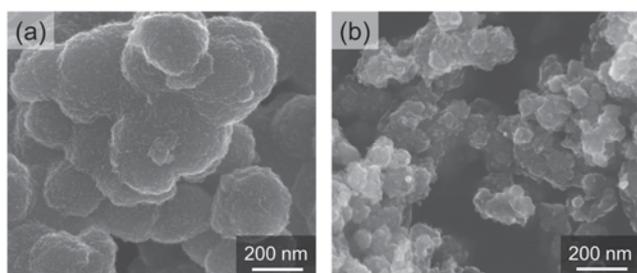


図8 600°Cで熱処理した、(a)TiO₂ w/o Au(Auナノ粒子非含有TiO₂)と(b) TiO₂-Au(Auナノ粒子含有TiO₂)のFE-SEM像

4. まとめ

形態制御された金属ナノ材料と機能性酸化物との複合化を目指す中で、本研究では、均一にAuナノ粒子と複合化されたTiO₂の作製と光触媒活性の評価を行い、以下の知見を得た。

1. チタンテトライソプロポキシド溶液中にAuナノ粒子分散水溶液を少しずつ滴下することにより、Auナノ粒子とTiO₂の均一な複合体(Au-TiO₂)を作製することができた。
2. Au-TiO₂は、ゾル-ゲル反応終了直後の熱処理を施していない状態では非晶質であり、熱処理温度600°Cまではアナターゼ相への結晶化が進行したが、700°C以上になると同時にルチル相も生成することが分かった。

また、ルチル相が生成する熱処理温度について、くえん酸三ナトリウムの影響を検討した結果、くえん酸三ナトリウムが添加されていない場合より、添加された場合の方がルチル相の生成に必要な温度が高いことが分かった。これより、熱処理温度と相変態の関係性について、不純物として含まれるNaの影響によるTiO₂のネットワーク形成の阻害またはナトリウムチタネート化合物の生成にともない、Ti原子とO原子の拡散が妨げられた結果、相変態に必要な活性化エネルギーが上昇あるいは相変態速度が減少すると推察された。

3. 光触媒活性をメチレンブルーの分解によって評価したところ、Auナノ粒子を含んだTiO₂は、アナターゼを多く含んだ700°Cで熱処理した試料が最も高い活性を示し、ルチルを多く含んだ800°Cで熱処理した試料の光触媒活性は非常に低かったことから、アナターゼへの結晶化を十分進行させつつも、ルチルへの相変態をいかに抑制するかが光触媒活性の発現に重要であることが分かった。また、Auナノ粒子との複合化によりTiO₂の光触媒活性は向上した。これは、Auナノ粒子の表面プラズモン共鳴による光応答性の向上、あるいは、Auナノ粒子が核として働いたことによるTiO₂の比表面積の増加に起因すると考えられる。

付記

本研究で使用した電界放射型走査電子顕微鏡は平成15年度日本自転車振興会JKA設備補助事業により設置された装置であり、付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 岸谷孝一：日本複合材料学会誌, 1, 10 (1975).
- 2) 秋浜繁幸：日本複合材料学会誌, 15, 89 (1989).
- 3) M. S. Islam, K. Iwashita : J. Nat. Disaster Sci., 32, 1 (2010).
- 4) H. Kawada, A. Kobiki : JSME Int. J. A, 46, 303 (2003).
- 5) 西川雅章, 他 : 日本機械学会論文集A編, 75, 287 (2009).
- 6) 矢野浩之 : 日本ゴム協会誌, 85, 376 (2012).
- 7) 仙波健, 他 : 京都市産業技術研究所研究報告No. 4, 1 (2014).
- 8) 特開2013-023735.
- 9) 藤嶋昭 : 応用物理, 64, 803 (1995).
- 10) 藤嶋昭 : 表面技術, 55, 310 (2004).

- 11) M. Iwasaki, 他 : J. Ceram. Soc. Japan, 116, 153 (2008).
- 12) Y. Kunugi, 他 : J. Photopolym. Sci. Tec., 26, 383 (2013).
- 13) 昆野昭則 : 応用物理, 71, 425 (2002).
- 14) 荒川裕則 : 無機マテリアル学会誌, 11, 481 (2004).
- 15) A. Fujishima, K. Honda : Nature, 238, 37 (1972).
- 16) C. Damm, 他 : Dyes Pigments, 56, 151 (2003).
- 17) 菅野龍也, 櫻木宏親 : 有機合成化学, 39, 776 (1981).
- 18) S. Pavasupree, 他 : J. Solid Mech. Mater. Eng., 1, 459 (2007).
- 19) A. Sclafani, J. M. Herrmann : J. Phys. Chem., 100, 13655 (1996).
- 20) 水越克彰, 正橋直哉 : まてりあ, 49, 55 (2010).
- 21) 塩見昌平, 他 : 京都市産業技術研究所研究報告 No. 4, 28 (2014).
- 22) 横尾俊信, 他 : 窯業協会誌, 95, 150 (1987)
- 23) 埜田博史 : 表面技術, 57, 406 (2006)
- 24) J. Turkevich, 他 : Discuss Faraday Soc., 11, 55 (1951).
- 25) C. Li, 他 : Nanoscale Res. Lett., 6, 440 (2011).
- 26) S. Mahshid, 他 : J. Mater. Process. Tech., 189, 296 (2007).
- 27) F. P. Gökdemir, 他 : Adv. Mat. Lett., 5, 367 (2014).
- 28) N. Avci : J. Sol-gel Sci. Technol., 52, 424 (2009).
- 29) E. Morgado Jr., 他 : Solid State Sci., 8, 888 (2006).
- 30) Y. Ohtsuka, 他 : J. Mineral Petrol. Econ. Geol., 77, 117 (1982).
- 31) 宮地昇, 栢原健二 : 日本醸造協会誌, 58, 453 (1963).
- 32) Y. Ogura : J. Biochem., 38, 75 (1951).