

ゾルゲル法による無機・有機複合材料の機能化

Preparation of Speciality Inorganic-Organic Composite Materials by Sol-Gel Process

岩元 和敏*・妹尾 学*
Kazutoshi IWAMOTO and Manabu SENO

ゾルゲル法によって室温程度の低温で無機材料を合成することができる。この特徴を利用して無機・有機複合材料を合成することができる。この分野のこれまでの研究について解説するとともに、われわれが作製してきた機能性有機化合物を含む新しい無機・有機複合材料について述べる。

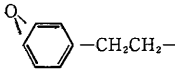
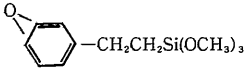
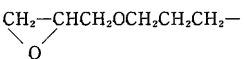
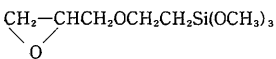
1. はじめに

無機有機複合材料としてすぐ思いつくのは、ガラス繊維強化プラスチックに代表されるように、プラスチック母体(マトリックス)にガラス繊維や粒子などを混合し強化した材料である。これらの作製においては、ガラスとプラスチックのように異なる物質間界面の親和性を高め、応力負荷の下での剥離を防ぐことが必要である。ガラス繊維を例に挙げると、シランカップリング剤でガラス表面を処理することにより、ガラス繊維とプラスチックの親和性を高め、界面における剥離を抑える工夫がされてきた。シランカップリング剤としてはガラス、プラスチック両者に対して親和性が高いものが用いられている。表1にシランカップリング剤RSi(OR')₃の例を示し

た。いずれもOR'が加水分解を経てガラス表面とO-Si結合を形成し、一方Rの反応基がプラスチックと結合することにより、ガラスとプラスチックを強固に結び付ける働きをしている。図1に表面処理したガラス繊維とフェノール樹脂との界面の様子を模式的に示した。

結合の形式としては、図1のようなイオン性結合のほかに、水素結合、共有結合、配位結合など、シランカップリング剤とプラスチックの組み合わせにより多様である。ガラス繊維強化プラスチックにおいては、複合化により材料の強度を増すことを目的としており、この材料は大きな応力がかかる所に使用される。このときガラスとプラスチックの界面には大きな応力集中が起こることが十分予想される。それゆえ、より強い界面間の結合が望ましい。

表1 代表的なシランカップリング剤RSi(OR')₃¹⁾

R	OR'	構造式	化学名	適用高分子
CH ₂ =CH-	-OC ₂ H ₅	CH ₂ =CH-Si(OC ₂ H ₅) ₃	ビニルトリエトキシシラン	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2- \\ \\ \text{O} \end{array}$	-OCH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$	γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン	アルキッド, ポリエチレン, ポリプロピレン, ウレタン
NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-OC ₂ H ₅	NH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OC ₂ H ₅) ₃	γ-アミノプロピルトリエトキシシラン	フェノール, エポキシ,メラミン, ナイロン, ポリイミド, ポリカーボネート
	-OCH ₃		β-3,4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン	ブチル, エポキシ, フェノール, 塩化ビニル, エピクロロヒドリン, ポリエステル
	-OCH ₃		γ-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン	
HSCH ₂ CH ₂ CH ₂ -	-OCH ₃	HSCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OCH ₃) ₃	γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	ネオプレン, ポリスルフィド, ポリブタジエン, ウレタン

*東京大学生産技術研究所 第4部

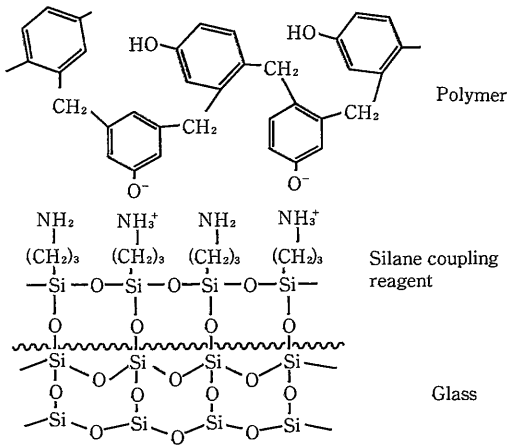


図1 ガラス繊維とフェノール樹脂界面の模式図

一方、シランカップリング剤を用い、異種物質間の親和性を高めたような材料がある。代表例は高速液体クロマトグラフィー用充填剤であろう。液体クロマトグラフィーは溶液中の混合物を分離する装置であり、分離される分子と充填剤表面との間の可逆的吸脱着により分離が起こる。充填剤の例として、代表的な逆相系充填剤であるODSを図2に示す。シリカのビーズ表面にオクタデシルトリエトキシシラン $\{C_{18}H_{37}Si(OC_2H_5)_3\}$ が反応すると、シリカ表面が炭化水素層で被覆される。このときベンゼンのような親油性有機化合物がその炭化水素層に溶け込むようになる。この例で重要なことは、シリカをシランカップリング剤で処理することにより、シリカ表面に有機化合物が溶け込むように出来たということであり、有機分子に対する溶解吸着性という新しい機能がシリカに賦与されたことになる。

この例のように、無機材料（または有機材料）に有機分子（または無機分子）の溶解性を賦与することが、いかに新しい応用分野を切り開くことになるかを述べていきたい。溶解性は弱い分子間相互作用により生み出された機能であり、結合形成のような強い相互作用とは異なり、溶質分子は可逆的な吸脱着を行うことができる。

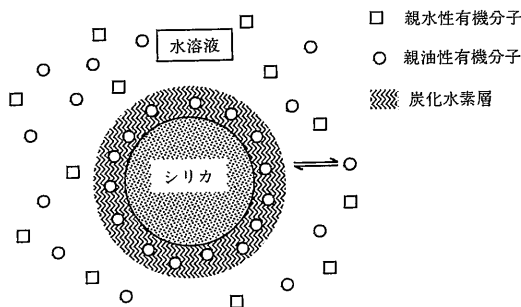


図2 ODS充填剤表面における吸着²⁾

のことは分離や反応触媒への応用を考える上で重要である。

図2の例はシリカ表面における溶解吸着性であり、二次元的機能である。分子オーグでの親和性を高め、シリカ全体における溶解性を高めることが出来れば、種々の新しい応用が開けるだろう。親水性化合物と親油性化合物との混合は、溶液系では界面活性剤により容易に実現され、基礎的にも応用的にも重要な研究分野となっている。ここで述べるのは、同様な系を固体系で生み出そうとする試みである。室温程度の低温で無機材料が合成出来るというゾルゲル法の特徴を利用すれば、有機分子を溶かし込むような無機材料が合成出来る。まず、ゾルゲル法について簡単に述べる。

2. ゾルゲル法

金属の有機または無機化合物は溶液中で加水分解し、重縮合が進むとともにゾルからゲルとなる。このゲルを高温熱処理すると金属酸化物固体を作製することができる。このようにして金属酸化物を得る方法をゾルゲル法という。作製された酸化物固体は、通常ガラス（無定形状態であるが、さらに熱処理により結晶性材料の作製も可能である。図3にテトラエトキシシランからゲルを合成するときの反応を示す。

テトラエトキシシランの加水分解過程は触媒の種類により異なってくる。塩酸のような酸触媒では、第一のエトキシ基が加水分解をうけやすく、続いて残りが順番に反応する。したがって1つまたは2つのヒドロキシル基をもつシラノールが反応初期には多く生成する^{4,5,6)}。一方、アンモニア水のようなアルカリを触媒に使うと、第一のエトキシ基が加水分解をうけると、その分子の残りのエトキシ基の加水分解が加速される。よって、反応途中において、4つのヒドロキシル基を持つシラノールと未反応のテトラエトキシシランが共存している^{4,6)}。

重縮合過程では、2つのヒドロキシル基の脱水による縮合が起こり、次第に大きな縮合体が形成され、これにともない溶液の粘度も高まる。この状態をゾルと呼んでいる。さらに縮合体が大きくなると、全体が1つのネットワークで結ばれたゲルとなる。

図3の反応で合成されたゲルを高温熱処理することに

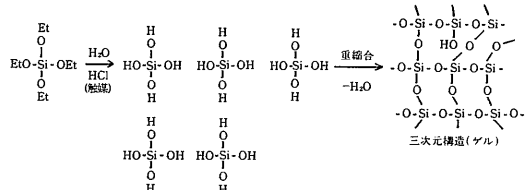


図3 シリカ合成の反応スキーム³⁾

より、シリカが得られる。この反応スキームから分かるように、ケイ素以外の金属の水酸化物を反応溶液に混合すると複合ゲルが得られる。すなわちゾルゲル法では、混合溶液の成分、組成を変えるだけで、種々の複合材料の作製が可能である。また、通常の溶融法では相分離が起こり、合成し難い組成をもつ無機材料の作製も可能となる。それゆえ従来の溶融法に代わって新しいガラスの作製に利用されている。

もう一つの大きな応用分野はコーティング膜の作製であろう。組成を調整したゾル溶液を基板上に展開し、ゲル化し、高温熱処理することによって、希望する組成を持つコーティング膜を容易に作製することが出来る。表 2 にこれまで作製されてきたコーティング膜を示す³⁾。

ゾルゲル法でシリカを作製するフローチャートを図 4 に示した。これまでゾルゲル法をシリカ合成に利用する研究が多いが、これは原料であるケイ素のアルコキシドが蒸留可能であり、高純度のものが容易に手に入ること、

合成された高純度シリカが光ファイバー作製に使用出来ると期待されているためであろう。図中にはバルクガラス、ガラスファイバー、コーティングガラス膜作製のフローチャートが示されているが、いずれのプロセスも最

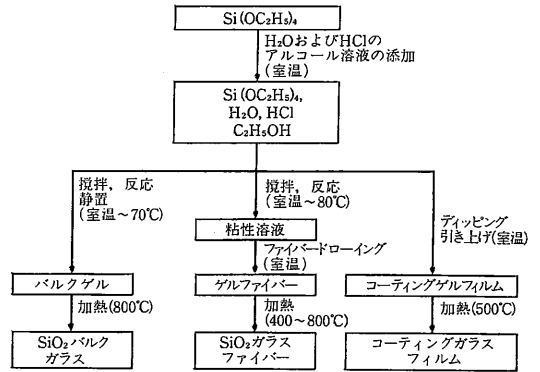


図 4 ゾルゲル法のフローチャート³⁾

表 2 ゾルゲル法によるコーティング膜³⁾

機 能	例	用 途	組 成
A. 化学的、機械的、保護機能	ガラス、金属、半導体の保護膜	アルカリの拡散防止、浸食防止、パッシベーションの強度の増大	SiO ₂ ZrO ₂ GeO ₂ -SiO ₂ SiO ₂
B. 光学機能	着色・光吸収膜	紫外線遮断、遮光、ガラスの着色	TiO ₂ -SiO ₂ SiO ₂ -R _m O _n (R=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu) Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , CoO
	干渉膜	着色	TiO ₂
	反射膜	熱線遮断	In ₂ O-SnO
	反射防止膜	核融合レーザー光学系の反射防止	Na ₂ O-B ₂ O ₃ -SiO ₂ (処理前)
C. 電磁気機能	強誘電体膜	キャパシター	BaTiO ₃ PbTiO ₃ KTiO ₃
	超伝導体膜		YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
	電子伝導体膜	電極	In ₂ O-SnO CdO-SnO ₂
		帯電防止	V ₂ O ₅
	イオン伝導体膜	電池	β-アルミナ リチウムシリケート
	エレクトロクロミズム膜	表示	WO ₃ WO ₃
	磁性膜		ホウケイ酸ガラス-Fe ₂ O ₃
D. 触媒機能	光電気化学触媒膜	水の分解による H ₂ の発生	TiO ₂
	触媒担持膜		Al ₂ O ₃ : Pt SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃

後は高温熱処理が施されている。ゲル状態では多孔性であり、機械的強度が低く、通常の使用に耐えないためである。また熱処理をしないと、体積の収縮が起こり寸法安定性が悪い。高温熱処理することにより、ゲル内の細孔が消滅し緻密な材料となる。

ゾルゲル法は酸化物固体を得る方法であり、この目的からは高温熱処理は当然のプロセスとして含まれる。しかしながら、見方を変えると、ゾルゲル法の大きな特徴は、室温程度の比較的低い温度で無機材料が合成できることである。この点に注目した研究はこれまでもいくつかあるが、まだ十分に検討されてはいない。高温熱処理することなく無機材料が作製できれば、有機化合物との複合化により新規な機能をもつ新しい材料の作製が期待できる。

3. ゾルゲル法の利点, 問題点

ゾルゲル法の利点と考えられることを列記すると、

(1) 酸化物製品を得る通常の方法では、原料となる酸化物粉末を加圧成型し焼結する。焼結には高温を必要とするのが普通である。一方、ゾルゲル法では、焼結に必要な温度が低いことが大きな利点である。

石英ガラス³⁾ 溶融法 1450°C
ゾルゲル法 800°C

(2) 溶融法では相分離を起こし合成できない複合ガラスのなかで、ゾルゲル法により合成できるものがある。たとえばCaO-SiO₂系⁷⁾, SrO-SiO₂系⁸⁾ガラスは溶融法では作れないが、ゾルゲル法では可能である。

(3) コーティング膜が作製できる。

(4) 有機無機複合材料が合成できる。具体的な応用例として次のようなものがある。

① コンタクトレンズ

Schmidtら⁹⁾が合成したコンタクトレンズ用材料の構造を図5に示した。気体透過性、緻密性を無機領域が、丈夫さを有機領域が賦与している。

② 透過膜-----後に例を示す。

③ 機能的有機分子ドーブシリカ

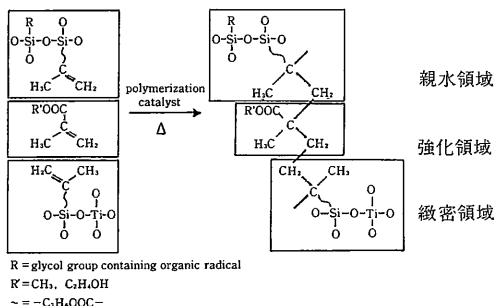


図5 Schmidtらによるコンタクトレンズ用材料

埋入された色素はシリカゲル中に分子状に分散して存在し、溶液中にあるときよりも長時間特性を保持する。図6にローダミン6Gの光分解の様子を示した¹⁰⁾。溶液の方が劣化が著しい。

また色素とシリカゲルとの相互作用は強く、吸収スペクトル、蛍光スペクトル等が溶液中と異なってくる場合がある。図7にシリカゲル中でのピレンの蛍光スペクトルを示した¹¹⁾。色素をゲルへ埋入することによりスペクトルの変化が生じることは、応用範囲を広げることでもあるが、一方において溶液中の性質をゲル中でそのまま再現したい場合があり、そのためにはシリカと色素との直接の接触を防ぐことが必要となる。

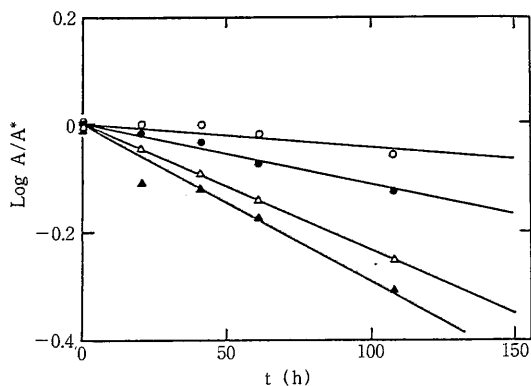


図6 ローダミン6Gのスペクトルの経時変化¹⁰⁾
(Δ, ●) 吸収スペクトル, (▲, ○) 蛍光スペクトル, (○, ●) シリカゲル中, (Δ, ▲) 水溶液中

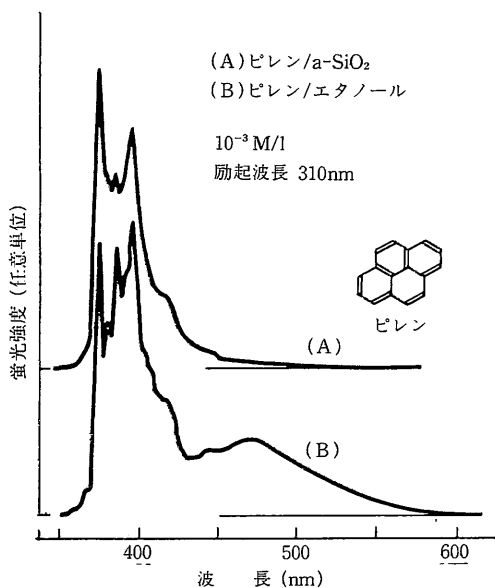


図7 シリカゲル中のピレンの蛍光スペクトル¹¹⁾

一方、問題点としては次のようなことがある。ゲルの乾燥に伴い体積の減少が起こり、同時にひび割れが生じ崩壊することがある。乾燥前のゲルでは、空隙率は90%を越え、細孔が無数に発達している。細孔中で溶媒のメニスカスによって細孔壁を内側に引張る力が発生し、細孔壁に小さなひび割れが生じる。溶媒の蒸発に伴い、細孔壁内に生じたひび割れが伝播して全体の崩壊に至ると考えられている。

光ファイバー作製にゾルゲル法を適用するためには、大きなシリカのロッドをひび割れを生じることなく作製することが必要である。そこでゾル作製時の溶液にジメチルホルムアミド(DMF)など水溶性高沸点溶媒が加えられている¹²⁾。この場合、沸点の低い水が先に蒸発し、細孔内にDMFが残る。残留したDMFの表面張力は小さいため、蒸発によるき裂が生じ難くなり、大きなシリカゲルの作製が可能となる。この後、熱処理(800°C)により、光ファイバーを引くための大きな石英ロッドが得られる。

ゾルゲル法の大きな特色は低温で無機材料が合成できることである。この特色を生かす方向として有機無機複合材料の合成がある。ゲルの乾燥にともない体積の減少が起こるので、これを防ぐために、ゲル中の溶媒を高沸点溶媒で置換すると、この高沸点化合物がゲルからにじみ出てゲルが収縮することがある。よって安定にゲル中に保持する工夫が必要となり、ゲル中に安定な有機相を形成させることを考えた。その方法として長鎖炭化水素鎖をゲル中に導入した。そして高沸点化合物として液晶分子を用いることを試みた。このようにして得られたシリカと液晶との複合体は安定であり、数カ月にわたり体積の収縮はほとんど起こらなかった。さらに高沸点化合物に機能性分子を溶かすことにより、固体ゲルに機能性を賦与することが出来ることが示唆された。

4. 多孔質ガラス膜への有機相の導入¹³⁾

多孔質ガラス(コーニング社:#7930)(外径10.5mm, 内径8mm, 平均孔径40Å, 比面積200m²/g, 比重1.50,

表3 シランカップリング剤による処理条件

カップリング剤	反応に使用した量(g)	反応量(mol/g)
C ₅ H ₁₁ Si(OEt) ₃ (C5)	0.62	1.25×10 ⁻⁴
C ₈ H ₁₇ Si(OEt) ₃ (C8)	0.71	1.76×10 ⁻⁴
ClCH ₂ CH ₂ CH ₂ Si(OMe) ₃ (3Cl)	0.99	5.02×10 ⁻⁴
CF ₃ CH ₂ CH ₂ Si(OMe) ₃ (CF3)	0.30	3.46×10 ⁻⁴
	0.94	3.78 "
	1.11	4.23 "
	2.00	4.39 "
C ₈ F ₁₇ CH ₂ CH ₂ Si(OEt) ₃ (C8F17)	0.10	4.05×10 ⁻⁵
	0.25	5.90 "

気孔率28vol%)にシランカップリング剤を反応させ、細孔内ガラス壁面に疎水性の有機層を形成させた。表3に反応に用いたシランカップリング剤を示す。反応量はシランカップリング剤反応前後の重量変化より、1gのガラスに反応したモル数を計算で求めた。

このようにして作製したガラス膜を水-エタノール混合溶液と接触させると、その界面でエタノールが有機層に優先的に溶け込みエタノールの濃縮が起こる。このような膜を使えばエタノールが優先的に透過するはずである。浸透気化法¹⁴⁾で測定した結果を図8に示す。透過側のエタノール濃度は平衡濃度より低いが、原液側のエタノール濃度が低い範囲では2倍以上の濃縮が起こった。未処理のガラス膜では濃縮は認められなかった。特に濃縮の程度が大きかったのはフッ素を含むC8F17で処理した膜であった。

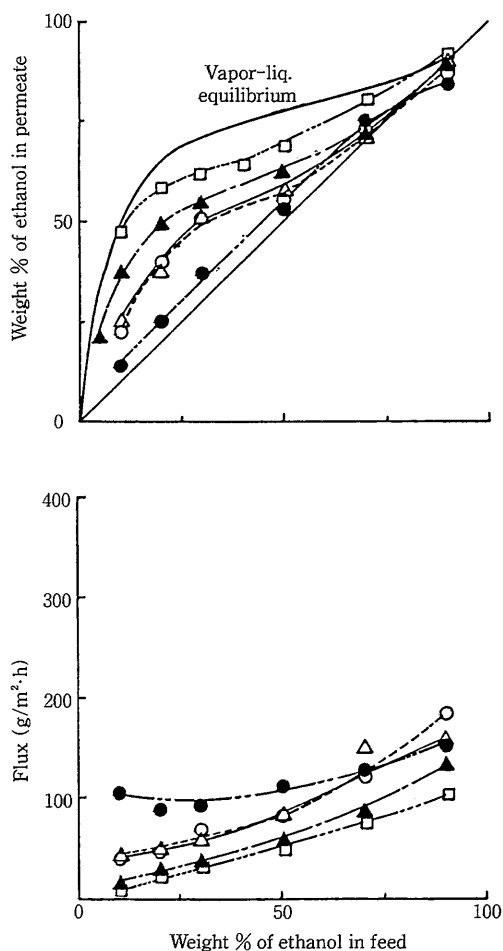


図8 ゾルゲル法により作製した複合ガラス膜の浸透気化実験結果 □: C8F17, ○: C8 ▲: CF3, ●: 3Cl, △: C5

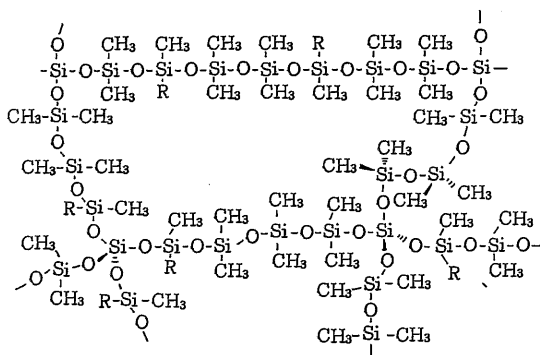


図9 ゾルゲル法で作製したゲル膜の構造

5. ゾルゲル法による有機高分子膜の作製¹⁵⁾

ゾルゲル法によりジメチルジエトキシシラン $\{(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$; DMDDES) を加水分解, 縮重合することにより容易にポリジメチルシロキサン (PDMS) を合成することが出来る。このときDMDDESの代わりに $R(CH_3)Si-(OC_2H_5)_2$ ($R=C_2H_4Cl$, $3-C_6H_5NH_2, C_6H_5$) を用いると, PDMSのメチル基がRに置き換わったポリマーが得られる¹⁶⁾。このようにして得られたポリシロキサンは粘性の高い液体であるが, 架橋剤としてテトラメトキシシラン $\{Si(OCH_3)_4$; TMOS) を加えておくとゲル化が起こり, ゴム弾性を示す柔軟なポリマーとなる。架橋は図9に示したように起こると考えられる。この高分子は軟らかいゲルであり, テフロンの多孔性膜を支持体とすることにより丈夫な膜を作製することが出来る。この膜を浸透気化分離用膜として測定に供した^{15,16)}。

この方法の優れた点は, 置換基Rおよびその組成比が異なる種々の材料を, ゾル溶液を調整するときの試薬および混合比を変えることにより容易に合成出来ることであろう。しかしこの合成物における組成の分布および構造は必ずしも明確でない。²⁹Si-NMRのデータを図10に示す。未反応シラノールおよびシリカが検出され, 図9に示されたような単純な構造ではないことが示された。X線回折測定からシリカに相当するピークが現われ, シリカの微結晶が生じていることが示された。図11に示すような構造が推定される。

6. 炭化水素集合領域をもつシリカゲルの合成

この研究では長鎖の炭化水素鎖を含むシラン化合物をテトラメトキシシラン (TMOS) に混ぜて反応させてゲルの合成を行い, ゲル中で炭化水素鎖が形成する集合状態の構造について検討した。炭化水素鎖として炭素数8のオクチル基をもつものを合成した。さらに, このようにして合成したシリカゲル中に液晶性物質を溶かし込むことにより, 温度応答性をもつ材料を作製した。この方

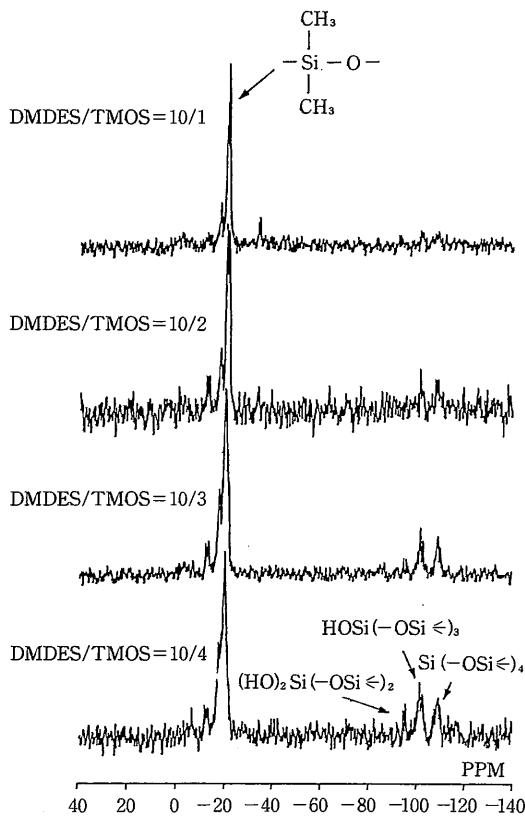


図10 ゲル膜の²⁹Si-NMRスペクトル

-20ppmのピークはジメチルシロキサン鎖のSiである。TMOSの割合が大きくなるにつれて-108ppmから-95ppmの範囲にある3本のピークが強くなった。4つの-Oシと結合したSiは-109.3ppm, 3つの-Oシと1つの-OHと結合したSiは-99.8ppm, 2つの-Oシと2つの-OHと結合したSiは-90.6ppmにそれぞれピークが現われること, また $O-Si(CH_3)_2OH$ のSiが-10ppm付近にピークをもつことからTMOS量が多くなると架橋点が増えると同時に, 未反応のヒドロキシル基およびシリカの含量が増えることが示された。

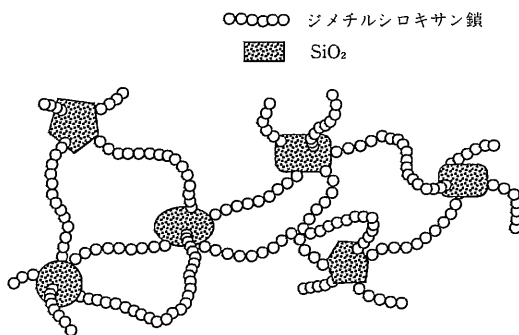
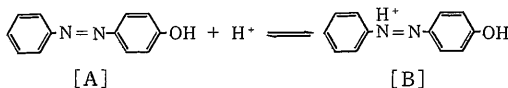


図11 ²⁹Si-NMRおよびX線回折測定から推定されるゲルの構造

法では同時にゲルの収縮を抑えることができた。

ゲルはテトラメトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン $\{C_8H_{17}Si(OC_2H_5)_3; C8\}$ から合成した。このような溶液から生成したゲルは、シリカと親油性のオクチル基を含む。水溶液中における界面活性剤のミセル形成との類推から、このオクチル基はシリカ中でミセル状集合体を形成していると予想される。そこでp-ヒドロキシアゾベンゼン (HAB) をゾル作製時に溶かし込むことにより、色素を含んだゲルを合成し、HABのスペクトル変化からシリカ中のオクチル基の集合状態について知見を得ることを試みた。ゲル化反応の触媒には塩酸を用いた。

図12に色素の吸収スペクトルを示した¹⁷⁾。オクチル基 (C8) の割合が大きくなるにつれ460nm付近のピークが大きくなった。酸の存在下でHABは次のような平衡にある¹⁸⁾。



[A]は360nmに極大吸収をもち、[B]は460nmに極大吸収をもつ。それゆえ図12の結果はC8の増加に従い[A]の割合が大きくなることを示している。すなわちオクチル基の存在がHABの水素イオンとの反応を妨害している。水溶液中ミセルと同様にゲル中でも親油性のオクチル基が集合してミセル状集合体を形成し、その中にHABがとり込まれ、水素イオンから隔離されていると考え、図12の結果が説明される。

ミセル状集合体は、ゲル化の初期においてすでに形成

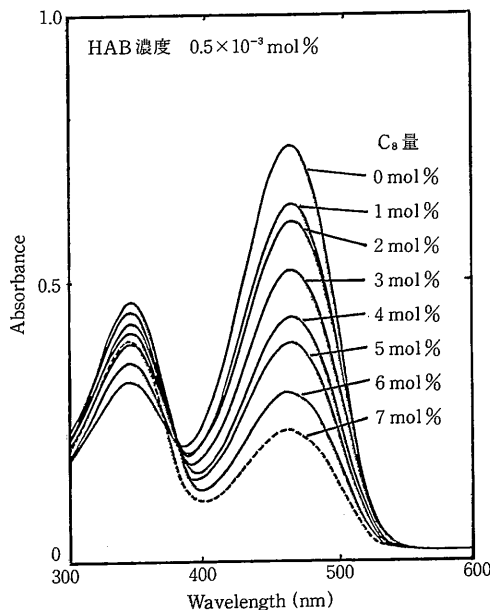


図12 吸収スペクトルのオクチル基濃度依存性¹⁷⁾

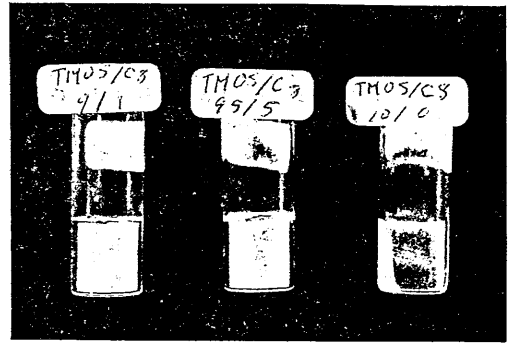


写真1 MBBAを溶かし込んだゲル

されていると考えられる。すなわち、ゲル化反応の初期段階でエトキシ基の加水分解が起こり、オクチルトリエトキシシランとテトラエトキシシランのエタノール水溶液となる。オクチルトリエトキシシランは両親媒性化合物であり、ミセル形成が起こるのであろう。そしてミセルが形成された状態で脱水反応が進行し、ミセル状集合体がゲル中に固定されると考えられる。

ここで合成されたシリカゲルは、オクチル基が集合した親油性の領域をもつことにより、有機化合物を溶かすことが期待できる。そこで液晶性物質を溶かし込むことを試みた。液晶性物質としてN-(4-メトキシベンジリデン)-4-ブチルアニリン (MBBA) を用いた。乾燥前のゲル中には溶媒として水とエタノールの混合溶媒が入っているが、これをまずエタノールと交換し、続いてMBBAで交換した。写真1に示すように、C8が入ったゲルでは不透明な固体が得られたが、C8なしのゲルでは、ゲルが10~20%収縮し、加えられたMBBAも完全にはゲル中に溶け込まず、一部残存し、ゲルは半透明な状態である。C8を含むゲルは安定で、数週間、外気にさらしても体積変化がない。C8を含まないゲルでもMBBAは溶け込むが、2~3週間で赤く変色した。MBBAとシリカが直接接触するために変質が起こると考えられる。おそらくMBBA分子のシッフ塩基の加水分解が起こっているのであろう。ゲル中に導入されたオクチル基は液晶分子をとり囲み、シリカと直接接触するのを妨げ、液晶分子を安定に保持すると思われる。C8量が5 mol%以上のゲルでは一か月経っても変化は認められなかった。

ここで作製したゲルは、温度上昇により白濁状態から透明状態へと変化し、ゲル中でも液晶の性質が保持されている。その他種々の機能性有機化合物を溶かし込むことにより、それぞれの特性を示すゲルが作製できると予想され、新規材料開発への応用が期待出来る。

(1990年4月20日受理)

参 考 文 献

- 1) 材料技術研究協会編, 複合材料と界面, 第2章, 総合

- 技術出版.
- 2) 中川照真, 牧野圭祐編, ライフサイエンスのための高速液体クロマトグラフィー 基礎と実験, 廣川書店.
 - 3) 作花濟夫著, ゴルゲル法の科学, アグネ承風社.
 - 4) R. Aelion, A. Loebel, and F. Eirich, *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5705 (1950).
 - 5) C. J. Brinker, K. D. Keefer, D. W. Schaefer, R. A. Assink, B. D. Kay, and C. S. Ashley, *J. Non-Crystal. Solids*, 63, 45 (1984).
 - 6) C. J. Brinker, *J. Non-Crystal. Solids*, 100, 31 (1988).
 - 7) T. Hayashi and H. Saito, *J. Mater. Sci.*, 15, 1971 (1980).
 - 8) M. Yamaue and T. Kojima, *J. Non-Crystal. Solids*, 44, 181 (1980).
 - 9) G. Philipp and H. Schmidt, *J. Non-Crystal. Solids*, 63, 283 (1984).
 - 10) D. Avnir et al., *J. Phys. Chem.*, 88, 5656 (1984).
 - 11) 谷 俊朗, セラミックス, 21, 111 (1986).
 - 12) T. Adachi and S. Sakka, *J. Non-Crystal. Solids*, 100, 250 (1988).
 - 13) 李 龍澤, 岩元和敏, 妹尾 学, 膜, 13, 171(1988).
 - 14) 岩元和敏, 李 龍澤, 妹尾 学, 表面, 27, 281(1989).
 - 15) Y. T. Lee, K. Iwamoto, and M. Seno, *J. Membr. Sci.*, 42, 169 (1989).
 - 16) K. Iwamoto, Y. T. Lee, and M. Seno, *First International Conference on Inorganic Membranes*, 511 (1989).
 - 17) 中村滋年, 山本孝一, 岩元和敏, 妹尾 学, 日本化学会第58春季年会講演予稿集 I, 385 (1989).
 - 18) E. Sawicki, *J. Org. Chem.*, 22, 365 (1957).