

ナノカーボン系セラミックス複合材料の研究動向と新規製造プロセスの開発

加藤丈明・白井 孝・藤 正督

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒507-0033 岐阜県多治見市本町3丁目101-1 クリスタルプラザ4F

Review of nano-carbon / ceramics composite material studies and development of new fabrication method

Tomoaki Kato, Takashi Shirai, Masayoshi Fuji

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
3-101-1 Hon-machi, Tajimi, Gifu 507-0033, JAPAN

Recently, composite materials of nano carbon filler and ceramics matrix have been studied in improving mechanical properties and functionality. In obtaining desired characteristic, the design of the compound state and fabrication process is important. In this paper, a research direction for nano carbon / ceramics composite and our new fabrication method by using gelcasting method and sintering under inert atmosphere are introduced.

1. 複合材料

複合材料とは、2種以上の素材を組み合わせ、素材より優れた性質を持たせることを目的とした材料である。複合化により、材料特性の高機能化、多機能化を果たし、従来の単体の材料とは異なる用途への適応、高耐用性の実現を目的とする。

主な複合化の形態としては、マトリクス材料中に粒子や繊維状のフィラーを混合したものが挙げられる¹⁾。機械的強度の向上を目的とした複合材料は粒子強化又は繊維強化材料と呼ばれ、繊維強化プラスチック等、構造材料として広く使用されている。これに対して、複合化による機能性の付与を目的としたものとして絶縁性のマトリクスに導電性のフィラーを複合化し導電性を付与したもの²⁻⁴⁾や、熱伝導率の高いフィラーを用い高熱伝導性を付与した材料⁵⁻⁷⁾が開発されている。セラミックスをマトリクスとした複合材料においては、セラミックスの欠点とされる脆性の改善、又は電気的、熱的機能性の付与に関する、研究が多く行われている

複合材料特性は、マトリクス材料及びフィラー材料の選定だけではなく、両者の複合化における構造や、界面、接合状態を制御することで、多様に変化する^{1),8)}。Fig.1に複合形態の主なものを挙げる。機械的強度の改善を目的とした場合、粒子強化材料では、亀裂の伝播が粒子により阻害されることで強度の向上がなされるのに対し、繊維強化材料では、マトリクスからフィラーが引き抜かれる抵抗によって強度が向上する。また、繊維のように異方性を持ったフィラーの場合、同じマトリクスと組み

合わせたとしても、一軸方向（一次元）に配向した Fig.1 a) の様な場合や、クロス状、マット状の二次元性を持った強化素材を用いた b) の様な場合、ランダム方向の c) 様な場合など、フィラー成分の配向性によって、特性の発現に方向性が与えられる⁹⁾。機能性に着目した場合、

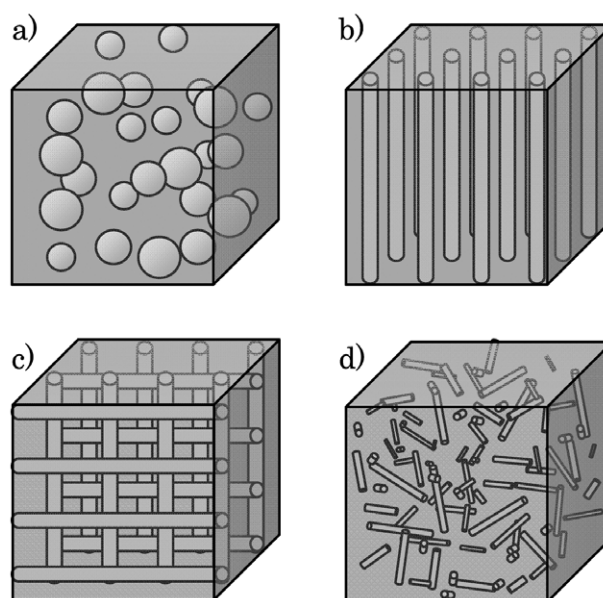


Fig.1 Schematic images of reinforced material

- a) particle reinforced material,
- b) one-dimensional reinforced material,
- c) two-dimensional reinforced material,
- d) three-dimensional reinforced material.

求める機能はフィラーが保持している場合が多く、これらがマトリクス中で連続的に存在しているか、独立して存在しているかによって、付与される特性の性質、値が大きく異なる。このように、複合材料においては、用途に対して適正な特性が発揮されるよう材料設計を行う必要があり、その構造を実現するための、製造プロセスが重要となる。

このような、複合材料における材料設計の最も基本的な指針として、複合則が挙げられる。以下に例として、簡単な二要素の系における複合則を示す⁹⁾。

$$P_c = P_f V_f + (1 - V_f) P_m \quad (1)$$

$$\ln P_c = V_f \ln P_f + (1 - V_f) \ln P_m \quad (2)$$

$$\frac{1}{P_c} = (1 - V_f) \frac{1}{P_m} + \frac{V_f}{P_f} \quad (3)$$

求める複合材料の特性値を P_c とし、フィラーの特性値が P_f 、マトリクスの特性値が P_m であり、フィラーの体積分率が V_f である。

それぞれの材料の物性値を元に、体積分率によって特性を推測するものである。式 (1) は Fig.2 の (a) に示すような一軸配向の並列モデルの場合の弾性率、ポアソン比、強度の計算に用いられる。式 (3) は Fig.2(b) に示すような直列モデルの場合に弾性率、誘電率、熱伝導などに対して用いられる。式 (2) は球形粒子やランダムな配向の材料の弾性率について用いられることが多い。

機能性付与においては、このような複合則が当てはま

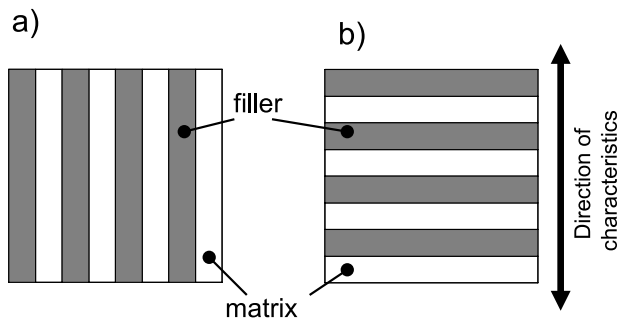


Fig.2 Schematic images of composite material

- a) parallel composite structure,
- b) vertical composite structure.

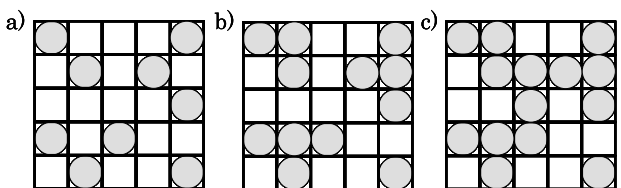


Fig.3 Image of the cluster generation by increasing of concentration

- a) no cluster, b) cluster generated, c) percolate clusters

らない場合が存在する。例えば、導電性フィラーを用いた複合材において、フィラーの充填量がある一定量に達した時点で、急激に導電性が向上することが知られている¹⁰⁾。これは、充填量の増加によりフィラー同士が接触することで導電パスが形成され、フィラーの導電性が支配的となるためである。このような、現象はパーコレーション理論によって説明がなされている。一般的なパーコレーション理論では、一定の間隔で区切られた均一な空間に、ある濃度で物質が存在するしている場合を仮定し、隣り合う空間に存在する物質の集団をクラスターと呼ぶ¹⁰⁾。二次元の正方形格子の場合 Fig.1-3 に示す。a) は物質の濃度が低く、個々が独立して存在している。b) ではいくつかの物質が隣接して存在し、クラスターを形成している。さらに濃度が上昇し、c) の様にこのクラスターが、上下左右の空間の端面まで連続している場合、クラスターが系をパーコレートしているという。砂礫などに浸潤させた水や、ゲルを形成する高分子がこれにあたる。クラスターの大きさは物質の濃度に依存しており、パーコレートするようなクラスターが現れることを臨界現象と呼び、その時の物質濃度がしきい値となる。大きさや確率を考慮せず、単純に仕切られた空間にランダムに物質が存在する場合、二次元の空間では 35 ~ 60% が、三次元空間では 10 ~ 30% がしきい値となる。つまり、電気伝導又は熱伝導のパスを形成させるためには、このようなしきい値を超える量のフィラー成分が必要となる。ただし、これらのしきい値は、二成分の形状が同じで、相互作用などに依らず、ランダムに存在している場合のものであり、実際の系では粒子の異方性やサイズによって、大きく異なる。大きな比表面積やアスペクト比はパーコレーションに対して有利に働き、しきい値を下げるため、近年では、ナノサイズのフィラーを用いた系が多く研究されている。Rulらは、マイクロサイズのセラミックス粒子に対してフィラーとしてカーボンナノチューブを用い、0.64 vol% のフィラー添加量で、パーコレーションが発生し、複合体の導電性が大きく上昇することを報告している¹¹⁾。

このように、ナノサイズのフィラーを用いることは機能性付与においては非常に有用である。その為にはフィラー成分が、マトリクス中に均一に存在することが必要となる。近年の複合材料の研究においては、マトリクス中のナノサイズフィラーの分散・凝集構造の制御について関心が高まっている。

2. ナノカーボン・セラミックス複合材料

セラミックスマトリクスとしては、アルミナ^{12),13)}、シリカ、ジルコニア¹⁴⁾等の酸化物、炭化珪素¹⁵⁾や窒化ケイ素¹⁶⁾、窒化アルミニウム等の非酸化物が多く用いられている。フィラーとなる物質には、高温の焼成プロセスにおいても安定して存在することが必要とされる。そのた

め、高融点金属、セラミックス、炭素などの繊維、ウイ
 スカー、粒子が用いられてきた。近年では、カーボンナ
 ノチューブ (CNT) やグラフェンシートなどのナノカー
 ボン材料が、その耐熱性、耐食性、熱伝導性、耐熱衝撃
 性及び、電気伝導率等の高い特性とサイズ及び異方性に
 基づくパーコレーションへの優位性から、フィラー材料
 として注目されている。

このようなナノカーボンとセラミックスの複合体を得
 るための一般的な製造方法としては、マトリクスとフィ
 ラーの原料粉体を湿式または乾式のミルなどで混合し、
 得られた混合体をプレス、鋳込み、押出などにより成形
 し、これを焼成する方法である⁹⁾。これらの成形法にお
 いては、Fig.1-4 に示すように、プレスや押出時の加圧方

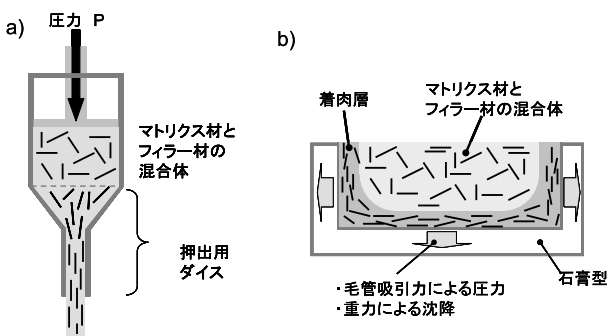


Fig.4 Schematic image of the orientation on the forming process

a) Injection molding, b) Slip casting.

向、キャストイングにおける着肉方向などへウイ
 スカーや繊維の配向が起こりやすく、一次元または二次元的な
 特性が発現する傾向にある¹⁷⁾。異形状を持ったフィ
 ラーを用いて三次元的な等方性を維持することは難しく、
 高せん断場によるマトリクスとフィラーの原料粒子の物
 理的な複合化や、表面改質による化学的な複合化など、
 多くのプロセスが検討されている。

特に、ナノカーボンフィラーを用いた場合、カーボ
 ンの持つ疎水性とナノサイズによる高い凝集性が問題とな
 り、均一な複合状態を得ることが難しい。そこで、有機
 溶媒^{18),19)}、酸処理による官能基の導入²⁰⁾⁻²²⁾、分散剤²³⁾、
 高分子電解質^{24),25)}等を用い、ナノカーボンの均一な分散
 液を作製し、これとセラミックス粉体又は前駆体の懸濁
 液を混合することで均一な複合状態を得る手法が検討さ
 れている²⁶⁾。Fig.5 に示す様な酸処理を用いたCNT表面
 への官能基の導入とこれを用いた複合化がよく知られて
 いる^{27),28)}。Sainsbury らは、Fig.1-5 のように、酸処理し
 た Multi Wall Carbon Nana Tube (MWCNT) に 3-
 Aminopropyl-triethoxy silane をカップリング剤として用
 い、ゾルゲル法で合成された SiO₂ ナノ粒子 (4 -
 5nm) を共有結合させ複合化している²⁹⁾。また、カッ
 プリング剤として 2-Aminoethyl-phosphonic acid を用いる
 事で、TiO₂ との複合化も行われている (Fig.5(b))。他に
 も MnO₂³⁰⁾ や MgO³¹⁾ 等についても同様の手法で複合化
 が可能である。しかしながら、酸処理による官能基の導
 入は、CNT の 6 員環構造に欠陥を導入する為、機械的及

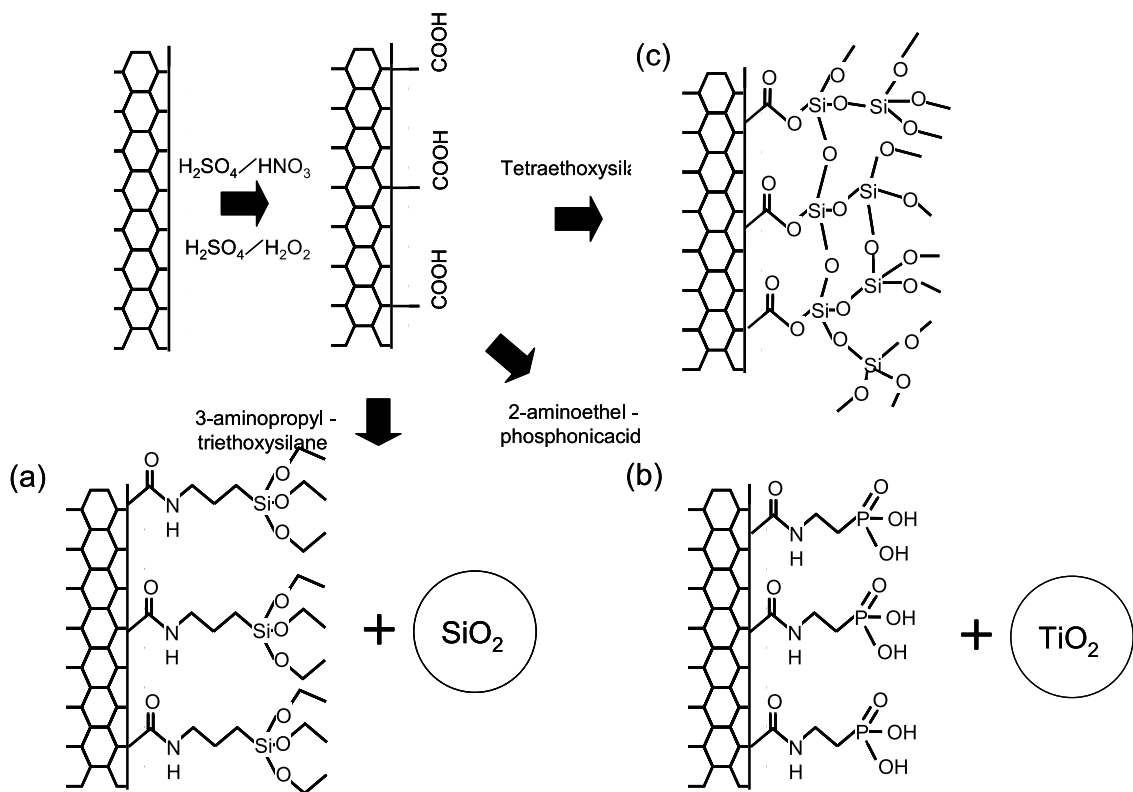


Fig.5 Introducing of functional groups and ceramics particles on the surface of CNT by acid treatment. a) silane coupling agent with silica particle, b) phosphoric acid coupling agent with titania particle, c) sol-gel method with silica gel.

び電気的特性を低下させてしまう事が知られている。そこで、セラミックス粒子をピレンやベンジルアルコール等で修飾し、 π 電子相互作用によりCNTと複合化させる方法や、高分子電解質によりCNT表面をコーティングし、その電荷により静電的相互作用で複合化を行うポリマーラッピング法などが知られている²⁶⁾。

また、ナノカーボンフィラーを用いた複合化におけるもう一つの要点として、セラミックスの焼成過程がある。多くのセラミックスの焼成温度が1000℃以上であるのに対し、カーボンの酸化温度は500～600℃程度であるため、窒素やアルゴンなどへの雰囲気調整が必要となる。また、CNTが粒子間に存在する事で、焼結の進行が抑制される事が知られている。より緻密なセラミックスマトリクスを得る為に、圧力下で焼成を行うホットプレス法(HP)^{23),25)}、ガス圧焼結法(GPS)¹⁸⁾、放電プラズマ焼結法(PS)^{19)-22),27)}などがよく用いられている。

Tatamiら¹⁸⁾は、MWCNTを分散剤とともにエタノール中に分散させ、マトリクスとなる Si_3N_4 、焼結助剤となる Y_2O_3 、 Al_2O_3 、 AlN 、 TiO_2 およびバインダーとなるパラフィンと混合後、溶媒を除去して混合粉体を作製し、これを加圧成形により成形して、GPSやHP等の手法で焼成を行い、MWCNT/ Si_3N_4 の複合体を作製している。YamamotoらはSPSを用いてMWCNT/アルミナ複合体の作製を行っており、強度や導電性に対するCNT添加量について報告している。²²⁾

これらの複合体作製手法で挙げられる問題点としては、プロセスの複雑化、装置の大型化に依る製造コストの上昇や、形状制限がある。また、フィラー成分の異方性が存在する場合、その配向に対して、線収縮率が異方性を示すため材料に対して加工が必要となる。

CVD法やCVI法のような気相法により、マトリクスをフィラー上に直接合成する手法³²⁾⁻³⁴⁾や、ナノカーボンを分散させた溶媒中でセラミックスの前駆体となるアルコキシドを反応させて複合体を得る手法がある。Yangらは黒鉛結晶を酸化して得られるグラフェンとシランアルコキシドを用いたグラフェン/シリカゲル複合体について報告している^{35),36)}。また、in situでナノカーボンを生成させる手法も存在する。PeigneyらはCVD法を応用し、 MgAl_2O_4 とCoやFe、Moのナノ粒子の複合粉体を作製し、これをメタン-水素の混合雰囲気中で加熱することで、複合粉体中にCNTを生成させている³⁷⁾⁻³⁹⁾。得られたCNT-metal- MgAl_2O_4 複合粉体に含まれるCNTは高い割合で、Single Wall又はDouble WallのCNT(SWCNT又はDWCNT)であることが確認されている。また、この複合粉体をHPにより焼成し、その導電性について報告している。^{11),37)-39)} これらの手法では良分散の状態、フィラーとマトリクスが高い密着性を持つ複合体が得られる。しかし、複合体を得るために長時間を要することや、密度を向上させることが難しい

事等の課題が存在する。

以上の様なマトリクスへのナノカーボンの導入は、機械的強度の向上、又は電気的特性の付与を目的として行われる場合が多い。特に、アルミナなど絶縁性のセラミックスへの導電性の付与が多く行われている。

導電性フィラー添加による導電性の発現は前述のようにパーコレーション理論により説明されている。AhmadらはSPSを用いたアルミナとMWCNTの複合体において0.79vol%というしきい値を得ている⁴⁰⁾。また、Peigneyらは前述のCVD法を用いて作製した MgAl_2O_4 -CoとSWCNTの複合粉体をHPで焼成することで、0.64vol%というしきい値を得ている¹¹⁾。マイクロメートルサイズの繊維状フィラーを用いた場合、幾何形状に基づく計算により、しきい値が16vol%程度となる事と比較すると、ナノカーボンが導電性付与のためのフィラーとして優れていることが分かる。他に、グラフェン/シリカ複合体において、リチウム電池のアノード材料に適した放電容量特性が得られる事が報告されている³⁶⁾。

3. ゲルキャスト法を用いたナノカーボン・セラミックス複合体の新規作製手法

我々は、より簡便にナノカーボンとセラミックスの複合体を得る手法として、ゲルキャスト法と不活性雰囲気下での焼成を組み合わせた新たな手法を提案している⁴¹⁾⁻⁴⁴⁾。

ゲルキャスト法により作製したアルミナ成形体を窒素⁴¹⁾やアルゴン雰囲気下⁴²⁾⁻⁴⁴⁾で焼成することで、アルミナの粒子間に均一にナノカーボンのネットワークが存在する複合体が得られる。Fig.6に作製手順を示す。この手法ではまず、アルミナ粉体を分散剤、ビニル

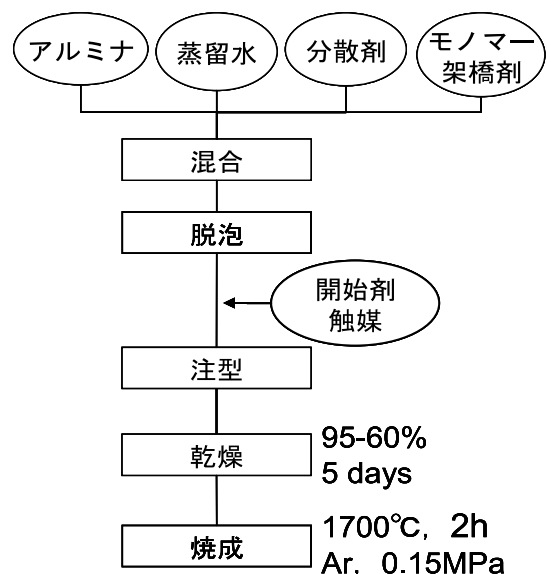


Fig.6 Scheme of the fabrication process of carbon / ceramic composite by gelcasting method and sintering under inert atmosphere.

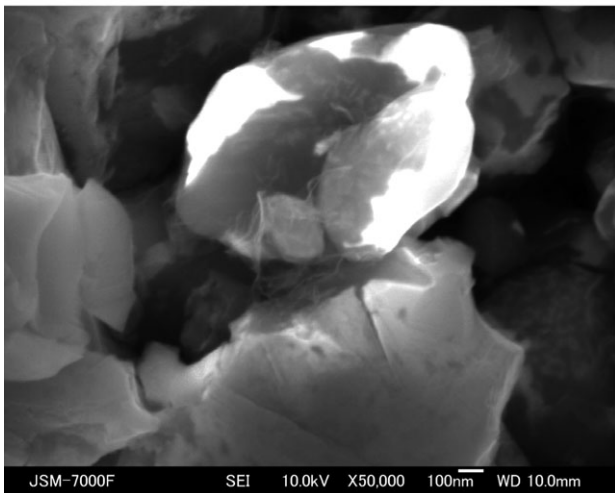


Fig.7 SEM observation on the fracture surface of carbon / alumina composite fabricated by gelcasting method and sintering under argon atmosphere.

系モノマー、架橋剤を含む水溶液に混合し、ボールミルにより均一に粒子の分散した懸濁液（スラリー）を得る。これに重合開始剤を添加し、重合反応による高分子の生成・架橋を利用して、スラリーをゲル化させ湿潤成形体を得る。これを乾燥後、窒素又はアルゴン雰囲気下で焼成することで、成形体中に含まれる高分子が炭化され、アルミナマトリックス中に均一なナノカーボンが形成される。生成される炭素は粒子間に数十 nm のサイズで存在しており⁴²⁾、黒鉛構造を持っていることが明らかとなっている⁴⁴⁾。粒子表面は炭素成分により均一に被覆され、カーボンネットワークが形成されている。

他の多くの手法では、フィラー成分の生成及びマトリックスとの複合化のためにプロセスが複雑と化するが、この手法では成形体の作製が炭素の前駆体（高分子）との

複合化を兼ねており、且つ、炭素化もセラミックスマトリックスの焼結過程において同時に行われるため、非常に単純なプロセスで均一性の高いナノカーボン・アルミナ複合導電体が得られている。

多くの炭素・セラミックス複合体が、5vol% 程度までのナノカーボン添加量において、 $10^{-2} \sim 10^{-1}$ S/cm 程度の導電率を示すのに対し、この手法で作製された焼成体は 1.5 vol% の炭素含有量で 4.5 S/cm と高い導電性を示す。また、Liu らはこの複合体の電気化学的な特性について報告しており、酸化・還元反応に対する活性があることや、酸・塩基中での安定性が高いことを示している^{45),46)}。

このような高い導電性が得られる理由として、ナノカーボンが均一に存在することと、炭素成分が黒鉛構造を持つことが挙げられる。

アルミナをマトリックスとした場合の、焼成温度に対する導電性の変化及びラマン分光法による炭素成分の構造解析を、それぞれ Fig.8 と Fig.9 に示す。ラマン分光法に

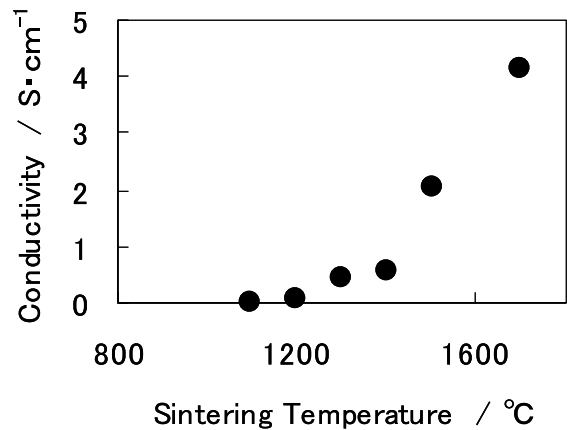


Fig.8 Electrical conductivity of carbon / alumina composite ceramics as a function of sintering temperature.

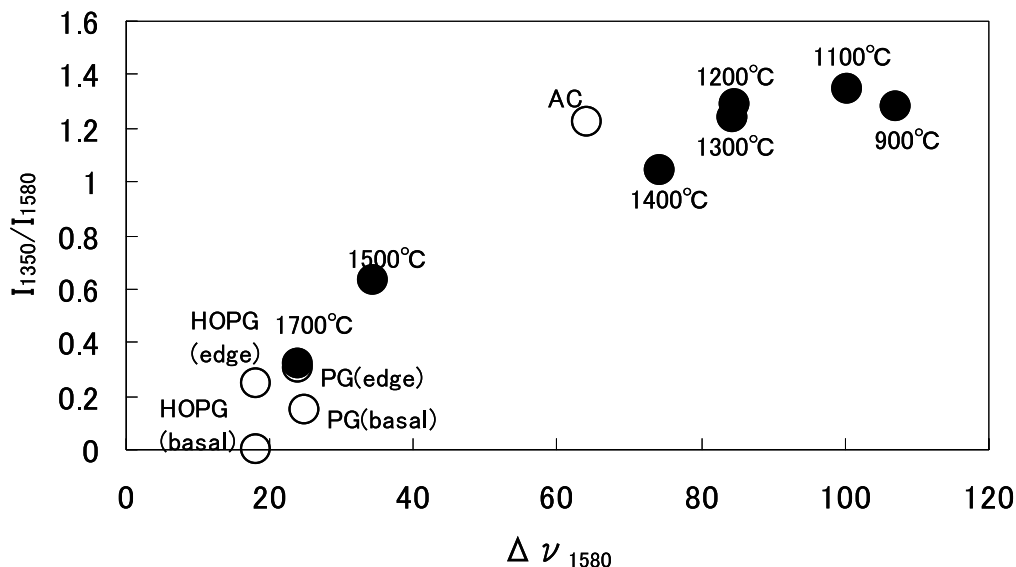


Fig.9 Mapping of graphitization degree measured by Raman spectroscopy. Progress of graphitization is indicated by decreasing of both values. ● : experimental values, ○ : literature values.

よる炭素構造の解析では、 1350cm^{-1} に現れる D-band 及び 1580cm^{-1} の G-band を構造の推定が行なわれる。黒鉛平面の完全性を示す G-band の半値幅 ($\Delta\nu_{1580}$)と、黒鉛構造の basal 面と edge 面の比率を示し欠陥や黒鉛平面の端面の存在量を示す D-band と G-band の強度比 (I_{1350}/I_{1580}) の相関関係が用いられる。これらの値は、小さいほど黒鉛化が進行していることを示しており、欠陥の最も少ない高配向性熱分解黒鉛 (High Oriented Pyrolytic Graphite : HOPG) の basal 面で、 $\Delta\nu_{1580} = 18$ 、 $I_{1350}/I_{1580} = 0$ となる⁴⁷⁾。

本手法で作製した複合体の導電性は焼成温度が 1100°C 以上で発現しており、 1400°C 以上の焼成温度で大きく上昇しており、 1700°C で 4.5 S/cm を示した。

ラマン分光法の結果では、 1300°C までは、 $\Delta\nu_{1580}$ の値のみが減少しており、炭素成分中に細かい黒鉛平面が生成していることを示している。 1400°C 以上では I_{1350}/I_{1580} の値も減少を始め、生成した黒鉛平面の合一、配向によって黒鉛構造が形成されていることがわかる。 1700°C 焼成体で得られた値は、HOPG について黒鉛化度が高い熱分解黒鉛 (Pyrolytic Graphite : PG) の edge 面の値⁴⁷⁾とほぼ等しく、高い黒鉛化度を有していることが明らかとなっている。

これらの結果から、黒鉛化の進行と導電性の向上には相関性があり、この複合体の有する高い導電性が、炭素成分の高い黒鉛化度に起因していることが示唆される。

通常、HOPG やそれ以外の黒鉛材料を作製する場合には、 $2000\sim 3000^{\circ}\text{C}$ の高温と共に数十～数百 MPa の高圧力の印加が必要であることから、セラミックスマトリクス中において何らかの黒鉛化を促進する要因が存在すると考えられる。

今後、この黒鉛化促進の要因を明らかとすることで、導電性の向上、他のマトリクス材質への適応などが期待される。

また、本開発手法により作製される導電性複合体を多孔質化し、電磁波吸収体として利用する研究がなされている^{48), 49)}、作製された、炭素/アルミナ複合導電性多孔体を Fig.10 に示す。この多孔体は ETC で使われている専用狭域通信 (5.8GHz) を用いた情報収受システムへの適応が期待されている。このシステムは駐車場、ガソリンスタンドなど幅広い分野への適応が期待されているが、システムの誤動作を防ぐための電磁波吸収体が必須となる。従来、高分子と導電性フィラーの複合体やフェライト製のパネルなどが用いられていることが、建築基準法への適合や建築物躯体への負荷軽減のために、不燃性、軽量性、施工性に優れた電波吸収体の開発が望まれている。本開発品では $5.5\sim 6.0\text{GHz}$ において 20dB 以上の電磁波吸収能が得られており、電磁波吸収体として有効である事がわかっている。多孔質構造により軽量で加工性も良好であり、建材としての十分な強度も保たれている。

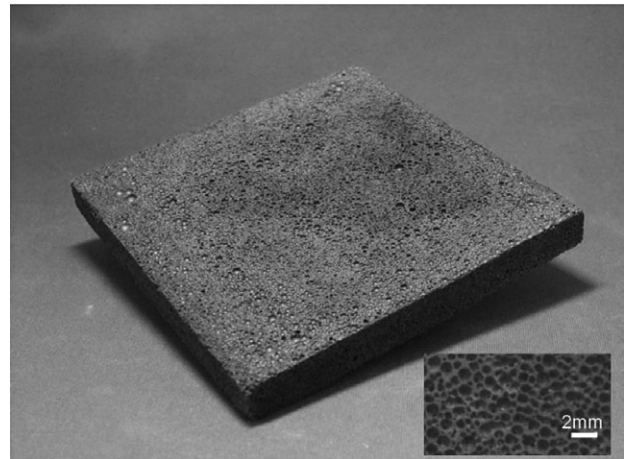


Fig.10 Nano-carbon / alumina composite porous material

また、炭素成分は $1\text{mass}\%$ 程度であり、不燃性も高い。

この様な特性から、ETC システムの他、無線通信システムにおける屋内用電磁波遮蔽材料としての利用が期待される。

4. まとめ

ナノカーボンとセラミックスから成る複合体の合成方法や、特性に関する研究の動向及び、我々の開発した新規複合化手法について紹介した。ナノカーボン、セラミックスとも、単体において高い特性を示す材料であるが、複合化によりこれまでにない特性が得られており、今後、複合化における組み合わせや合成方法、界面の接合や機能性発現のメカニズムについて研究が進むことで、新たな機能性材料の開発が期待される。

謝辞

本研究は文部科学省都市エリア産学官連携促進事業により行った。

参考文献

- 1) 大倉明光・福田博・香川豊・西敏夫、“複合材料”、東京大学出版会 (1984) 31.
- 2) I. Krupa, G. Mikova, I. Novak, I. Janigova, Z. Nogellova, F. Lednický, J. Prokes, *Europ. Polymer J.*, 43(6), (2007) 2401-2413.
- 3) S. I. Heo, J. Yun, K. Oh, K. Han, *Adv. Compos. Mater.*, 15(1), (2006), 115-126.
- 4) L. N. Song, M. Li, X. H. Xiao, Y. Z. Meng, *Mater. Chem. Phys.* 93(1), (2005) 122-128.
- 5) Y. Agari, *Kino Zairyo*, 26(11), (2006) 37-50
- 6) R. Lipton, *J. Compos. Mater.*, 32(14), (1998) 1322-1331.
- 7) S. Kimiyasu, H. Hitomi, S. Takashi, H. Yuji, N. Hiromi, N. Hideaki, M. Kenshi, K. Watari, *J. Mater. Chem.*, 20, (2010) 2749-2752
- 8) 斎藤進六・鈴木弘茂・中村義郎、“セラミックス強化複合セラミックス-技術開発動向調査-”、産業技術サービスセン

- ター (1991)
- 9) 香川 豊・八田博志、“セラミックス複合材料”、アグネ承風社 (1990)
- 10) D. スタウファー・A. アハロニー、“パーコレーションの基本原理”、吉岡書店 (2001)
- 11) S. Rul, F. Lefevre-schlick, E. Capria, Ch. Laurent, A. Peigney, *Acta Mater.*, 52, (2004) 1061
- 12) G. C. Wei, P. F. Becher, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64 (1985) 298
- 13) A.H. Choksi and J.R. Porter, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C144
- 14) K. Tsukuma, K. Ueda, K. Matsushita, M. Shimada, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (121) (1985) C56
- 15) N. Gregory, *J. Europ. Ceram. Soc.*, 30 (11), (2010) 2209-2221
- 16) C. Wang, Y. Huang, H. Zhai, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 19 (10), (1999) 1903
- 17) R. Bareaa, M. Belmonteb, M. I. Osendia, P. Miranzo, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 23 (11), (2003) 1773
- 18) Junichi Tatami,*^w Tomofumi Katashima,* Katsutoshi Komeya,* Takeshi Meguro, and Toru Wakihara *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [10] 2889-2893 (2005)
- 19) Ken Hirota A Yuichi Takaura A Masaki Kato, Yoshinari Miyamoto *J Mater Sci* (2007) 42:4792-4800
- 20) Yan SHAN¹, Lian GAO², Xuegang YU¹, Xia LI¹ and Kezheng CHEN *Journal of Physics: Conference Series* 152 (2009)
- 21) Mehdi Estili a,*^w, Akira Kawasaki a, Hiroki Sakamoto b, Yutaka Mekuchi, Masaki Kuno b, Takayuki Tsukada *Acta Materialia* 56 (2008) 4070-4079
- 22) G Yamamoto^{1,2,5}, M Omori³, T Hashida³ and H Kimura⁴ *Nanotechnology* 19 (2008) 315708
- 23) FAN Jinpeng^{1,2}, ZHAO Daqing^{1,2}, XU Zening^{1,2} & WU Minsheng^{1,2} *Science in China Ser. E Engineering & Materials Science* 2005 Vol.48 No.6 622-631
- 24) Kathy Lu *J Mater Sci* (2008) 43:652-659
- 25) Jinpeng Fan, Daqing Zhao,^w Minsheng Wu, Zening Xu, and Jun Song *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 [2] 750-753 (2006)
- 26) D. Eder, *Chem. Rev.*, 110, (2010), 1348
- 27) K. L. Klein, A. V. Melechko, T. E. McKnight, S. T. Retterer, P. D. Rack, J. D. Fowlkes, D. C. Joy, and M. L. Simpson, *J. Appl. Phys.* 103, (2008) 061301
- 28) Jian Chen, Mark A. Hamon, Hui Hu, Yongsheng Chen, Apparao M. Rao, Peter C. Eklund, Robert C. Haddon* *Science* 282, (1998) 95
- 29) Toby Sainsbury and Donald Fitzmaurice* *Chem. Mater.* 16, (2004) 3780
- 30) G, Wang, B. Zhang, Z. Yu, M, Qu, 176 (11-12) 31, (2005) 1169
- 31) B. Liu, J. Chen, C. Xiao, K. Cui, L. Yang, H. Pang, Y. Kuang, *Ener. Fuels*, 21, 2007, 1365
- 32) M. Zemanová, P. Image, R. Riedel, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 22 (16), (2002) 2963
- 33) W. Lee, W. Lackey, G. Freeman, P. Agrawal, D. Twait, *J. Am. Ceram Soc.*, 74 (9), (1991) 2136
- 34) T. Tago, M. Kawase, K. Morita, K. Hashimoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (12), (1999) 3393
- 35) Huafeng Yang,^a Fenghua Li,^a Changsheng Shan,^a Dongxue Han,^{ab} Qixian Zhang, ^a Li Niu*^{ab} and Ari Ivaska *J. Mater. Chem.*, (2009), 19, 4632-4638
- 36) Fang Ji, Ya-Li Li,*^w Jian-Min Feng, Dong Su, Yang-Yang Wen, Yan Feng and Feng Hou *J. Mater. Chem.*, (2009), 19, 9063-9067
- 37) A. peigney, Ch. Laurent, O. Dumorite and A. Pousset, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 1995-2004
- 38) Ch. Laurent, A. peigney, O. Dumorite and A. Pousset, *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18 (1998) 2005-2013
- 39) A. Peigney *, S. Rul, F. Lefevre-Schlick, C. Laurent *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 2183-2193
- 40) K. Ahmad, W. Pan, S. Shi, *Appl. Phys. Letters*, 89, (2006), 133122
- 41) M. Takahashi, K. Adachi, R. Menchavez and M. Fuji, *Key eng. Mater.*, (2006), 317-318 657
- 42) R. L. Menchavez, M. Fuji, H. Takegami and M. Takahashi, *Mater. Letters*, 61, (2007), 754
- 43) R. L. Menchavez, M. Fuji and M. Takahashi, *Adv. Mater.*, 20, (2008), 2345
- 44) T. Kato, T. Shirai, M. Fuji and M. Takahashi, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 117, (2009), 992
- 45) J. Liu, R. L. Menchavez, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, *Electrochimica Acta*, 53, (2008), 7191
- 46) J. Liu, R. L. Menchavez, H. Watanabe, M. Fuji, M. Takahashi, *Electrochem. Commun.*, 10, (2008), 922
- 47) Y. Wang, D. C. Alsmeyer and R. C. McCreery, *Chem. Mater.*, 2, (1990), 557-563
- 48) 特願 2010-038817 「電磁波吸収体及びその製造方法」
- 49) 高橋誠司・上田太郎、EMC, 272, (2010), 86