

ナノサイズ無機粒子の水系 / 非水系における分散性制御と その評価に関する研究

高井千加, 藤 正督, 高橋 実

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター
〒 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Control and characterization of nanoparticle dispersability in aqueous and non-aqueous slurries

Chika Takai, Masayoshi Fuji and Minoru Takahashi

Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology
Asahigaoka 10-6-29, Tajimi 507-0071 Japan

Due to development of nanotechnology, lots of applications including nanoparticles have been developed such as nanoceramics and nanocomposites. These materials have excellent functions if nanoparticles disperse well in matrix. Nanoparticles can aggregate easily with decreasing particle size because the number of active sites on particle surface increase. Interaction energy working among particles is greatly influenced by physicochemical properties of medium and dispersing components. In order to show these functions sufficiently, nanoparticle dispersion behavior in slurry should be clarified. In this study, we have proposed a new technique to characterize particle dispersability in slurry which can be applied to any kinds of dispersing systems. This technique provided new information on particle dispersion which has been never obtained using conventional methods such as rheological and electrokinetic analysis. Additionally, surface treatment technique on molecular level has been developed. We have improved nanoparticle dispersability in matrix and characterized modified surfaces.

[Received February 1, 2007; Accepted March 9, 2007]

1. はじめに

ナノテクノロジーの発展に伴い粒子径をナノオーダーで制御することが可能となった。粒子径のナノ化に伴い比表面積は増大する。粒子表面には結合が切れた活性化原子や分子が存在し比表面積の増加とともに表面が活性化する。そのためナノ粒子は同物質のバルク体とは異なる性質を示す。融点降下現象もその一つである [1]。ナノ粒子を用いたセラミックスが低い焼結温度を持つことを示し、焼結温度が高い材料にとって大きな利点であるといえる。このように粒子径のナノ化に伴い粒子の表面物性が特異な性質として現れ、材料に反映される。これらの性質を最大限に発揮させるためには材料中にナノ粒子がよく分散していることが必要である。

しかしナノ粒子は表面活性であることから分散媒やマトリックス中で容易に凝集体を形成し、その凝集力は強固である。また、ナノ粒子の挙動は未知の部分が多い。ナノ粒子を用いた材料作製において、粒子の分散凝集状態を把握することは重要なプロセスの一つである。また、

目的とする機能性を持った材料を作製するためには粒子表面と分散媒間の界面エネルギーを考慮し最適な分散媒の選択が必要であり、分散粒子は単一種のみならず二種類以上の粒子を混合して用いられる。このような分散系の違いにより粒子間相互作用が変化し粒子の分散凝集機構が異なるため、分散系に適した粒子分散性制御法やスラリー評価法の確立が望まれる。

2. ナノ粒子の分散および評価法の現状

2.1 粒子分散凝集機構

粒子径 a [nm] の粒子が体積 V [m³] の分散媒やマトリックス中に体積分率 f で単分散するモデルを考える。粒子が材料中に占める全表面積 S_A [m²]、粒子間距離 d [nm] は各々 Eq. (1), (2) と表す。粒子径の減少に伴い全表面積は増加し粒子間距離は減少する。体積分率の増加と共にこれらの効果は顕著に現れる。

$$S_A = \frac{6fV}{a} \times 10^9 \quad (1)$$

$$d = \left[\left(\frac{\sqrt{2}\pi}{6f} \right)^{1/3} - 1 \right] a \quad (2)$$

分散粒子径により分散系を (a) ナノ (< 100 nm), (b) ミクロ (100 nm ~ 1 μm), (c) マクロ (1 ~ 10 μm) 分散系に分類し粒子径と粒子間距離について考える. Table 1 に体積分率 0.1, 粒子径が各々 (a) 100 nm, (b) 1 μm, (c) 10 μm であるときの各分散系の平面モデル図を示す. ナノ分散系では低固体濃度でも粒子が材料中に密集して存在していることがわかる.

分散媒やマトリックス中に存在するナノ粒子の分散凝集挙動は重力よりも表面の効果が顕著に現れる. シリカのような酸化物粒子は粒子表面に多く存在する水酸基が表面物性を支配する. 材料中粒子の分散凝集機構は DLVO 理論により議論され [2,3], 水系における粒子間相互作用 V_{total} は Eq. (4) に示すように引力 V_A と反発力 V_R の和として表す.

$$V_{total} = V_A + V_R \quad (4)$$

引力, 反発力は各々粒子間距離の関数として Eq. (5), (6) と表す.

$$V_A(d) = -\frac{Aa}{12d} \quad (5)$$

$$V_R(d) = (2\pi a \epsilon_r \epsilon_0) \zeta^2 \ln[1 + \exp(-\kappa d)] \quad (6)$$

引力は粒子のハマカー一定数 A に依存した相互作用であり粒子間距離の減少とともに反比例して増加する. 反発力は静電的相互作用に起因し粒子間距離の増加とともに指数関数的に減少する. Fig. 1 に示すように反発力が優勢であるとき分散凝集力 V_{total} はエネルギー障壁 V_{max} を生じる. $V_{max} > 0$ であるとき系は分散力に支配され, $V_{max} < 0$ であるとき凝集力に支配される. V_{max} が粒子の熱運動エネルギーに打ち勝つとき ($V_{max} / kT > 15$) 粒子は分散安定化する. 粒子径が 100 nm 以下のナノ粒子では水中で分散安定化するために 100 mV 以上の表面

Table 1 Illustrations of (a) nano, (b) micro, and (c) macroparticle dispersion system.

Volume fraction: $f = 0.1$	(a) Nano	(b) Micro	(c) Macro
Particle size: a	100 nm	1 μm	10 μm
Distance between particles: d	94.9 nm	949.1 nm	9.49 μm

電荷が必要となる [3]. 通常そのような高い表面電荷を得ることはなく静電的反発力のみでナノ粒子の分散性を制御することは困難である.

異なる二種類の粒子が存在する系では, 二粒子間に働く粒子間引力 $V_{A(unequal)}$, 反発力 $V_{R(unequal)}$ は粒子径, 表面電荷の違いを考慮して Eq. (7), (8) と表す. 粒子の混合割合や粒子径比, 固体濃度の変化により分散挙動は著しく変化する [4].

$$V_{A(unequal)}(d) = -\frac{Aa_1a_2}{6(a_1 + a_2)d} \quad (7)$$

$$V_{R(unequal)}(d) = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0a_1a_2(\xi_1^2 + \xi_2^2)}{a_1 + a_2} \times \left\{ \frac{2\xi_1\xi_2}{\xi_1^2 + \xi_2^2} \ln \frac{1 + \exp(-\kappa d)}{1 - \exp(-\kappa d)} + \ln[1 - \exp(-2\kappa d)] \right\} \quad (8)$$

極性が低い非水系溶媒中では Fig. 2 に示すように粒子間距離に対し静電的相互作用が緩やかに変化するため, 水系溶媒中と比較して静電的反発力による寄与は少ない.

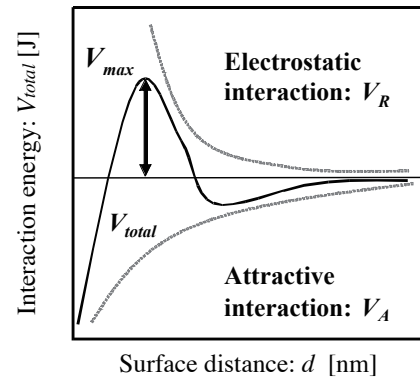


Fig. 1. Interaction energy (V_{total}) between two spherical particles as a function of surface distance (d).

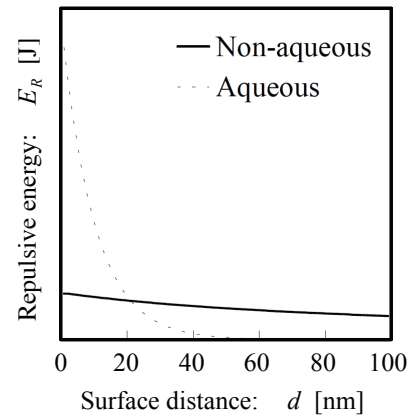


Fig. 2. Comparison of electrostatic repulsion between in non-aqueous and in aqueous medium.

このように分散媒が水系または非水系、分散粒子が単一種または多成分系であるなど分散系の違いにより粒子の分散凝集機構は異なる。

2.2 スラリー評価法の現状

2.2.1 静電的相互作用

スラリー中粒子表面は帯電しており、スラリーに電界を印加すると帯電の割合に応じた速度で粒子が泳動する。シリカやアルミナなどの酸化物表面は水中でOH基を形成しており、スラリーのpHに応じてH⁺の脱離吸着が起き正、負電荷を与える。表面電位が0 mVになるpHを等電点(IEP: Isoelectric point)といい酸化物に固有の値である。

スラリー中粒子は水中のH⁺, OH⁻イオンが対イオンとして吸着し電気二重層を形成しており粒子がスラリー中を動くとき吸着イオン層と同時に動くため表面電位を直接測定することはできない。また実際の運動はすべり面と呼ばれる吸着イオン層の外側で起こり、ゼータ電位はすべり面の電位を測定することになる。ゼータ電位と表面電位は厳密には異なるが近似的に等しいとみなし、スラリー中粒子分散状態を把握する一つ的手段として用いられる。ゼータ電位測定は、原理別に電気泳動法[5]、超音波振動電位法[6]、動電音響法[7]など様々な測定法が開発されており、水系スラリー中粒子の電荷とその大きさはゼータ電位測定により知ることができる。

二種類以上の異なる粒子が存在する混合系では各粒子のゼータ電位や混合比など各種の因子が静電的反発力に影響を与える。混合粒子の希薄系スラリーのゼータ電位からその分散機構を推測した報告がある[8]。しかし複合セラミックスの原料である混合スラリーは高い固体濃度を必要とする場合が多く、ゼータ電位のみから各粒子の挙動を把握することは極めて困難である。

2.2.2 非DLVO相互作用

多くのセラミックス成形法では高い固体濃度スラリーの調製が必要である。このような濃厚系スラリーでは、粒子間距離が縮まり表面電荷のみで粒子分散状態を制御することは困難である。そのため、イオン性界面活性剤や高分子分散剤の架橋効果や立体障害など非DLVO相互作用を利用する。この場合ゼータ電位の絶対値は増加する傾向にあるが、分散性や成形時に必要なスラリーの流動性が必ずしも向上しない。粒子表面への吸着構造や粒子間相互作用を実測する必要がある。粒子表面への高分子吸着構造はプローブ分子を用いた蛍光法やESR法などがある[9,10]。また、粒子間相互作用は原子間力顕微鏡の探針先に粒子を接着して測定するコロイドプローブ法が有効である[11]。

2.2.3 分散凝集挙動

スラリー中粒子の幾何学的凝集状態の評価法は、①粒度測定法の応用による凝集状態の評価[12]、②凝集構造の直接観察などの方法が挙げられる。

粒子径分布測定はスラリー中の粒子の凝集径を測定する方法である。一次粒子の粒子径分布より大きく出力される。比表面積、または顕微鏡観察により求めた一次粒子径と粒度分布測定法により求めたスラリー中凝集径の比を凝集度として評価が可能である。測定原理により測定可能な粒子径の範囲が異なることや、内部に空孔や溶媒を含む凝集体を測定する際実際の凝集径よりも大きく検出されることがある。

凍結乾燥法[13]はスラリーを凍結乾燥により固定し乾燥体を低温走査型電子顕微鏡(Cryo-SEMまたはLTSEM)を用いて観察する方法である。凍結乾燥法ではスラリーの分散媒の除去が必要となるため粒子の凝集構造を破壊するおそれがある。

2.2.4 巨視的評価法

スラリーの巨視的な力学的挙動の物性値は粘度である。セラミックススラリーの流動特性は非線形性であり、分散媒の種類を問わずスラリー中での凝集状態および凝集体の強度と再凝集特性の評価が回転粘度計を用いて行われてきた[14]。粒子の分散性は粒子間相互作用に強く依存しスラリーが低粘度を示すほど粒子間相互作用が弱いといえる。チキソトロピー性や降伏点を示すスラリーでは結合力が強固な凝集体の形成を示し[15]、シェアシンニング性は弱い凝集体の存在を示す[16]など間接的なスラリー評価法として用いられてきた。

2.3 粒子分散制御法の現状

水系スラリーではスラリーのpHにより粒子表面の帯電量が変化する。これを利用して粒子間反発力を発生させ粒子の分散安定化を図る。ナノ粒子が分散安定化するためには表面電荷が100 mV以上必要であり、通常このような大きな電荷を得ることは困難である。また極性が低い非水系中ではFig. 2に示すように静電的反発力による寄与が小さく、引力が優勢となり凝集を引き起こす。

2.3.1 表面改質法

表面改質法は物理的改質や化学的改質により粒子表面に有機層または無機層を形成する方法である。ここでは化学的改質法について述べる。

静電的反発力の寄与が少ない低極性溶媒中やマトリックス中では立体的相互作用による反発力を用いる。改質剤化合物の末端に嵩高い官能基を用いることにより立体的反発力を得る。官能基の鎖長が長いほど粒子間の凝集力を抑えることが可能である。

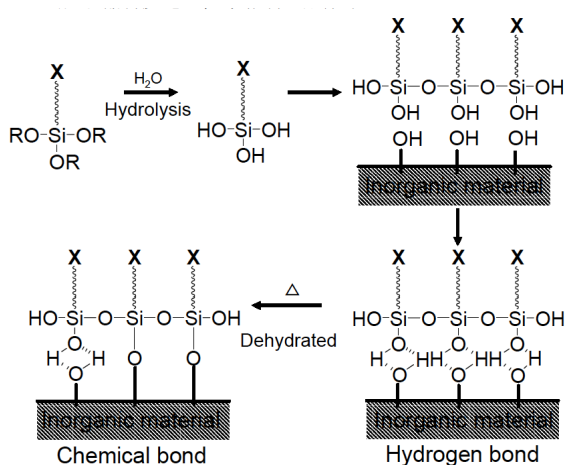


Fig. 3. Reaction mechanism of silane coupling reagent with OH groups on inorganic substance.

粒子表面に有機層を得るためにはアルコール系、シラザン系、シランカップリング系改質剤などを用いてイオンまたは共有結合により目的の化合物を反応させる。シランカップリング剤はケイ素と有機化合物からなり、無機材料、有機材料と各々化学反応する異なる二つ以上の官能基を持っている。そのため未改質では混ざり合うことの無い材料同士の仲介の役割を果たすことができる。Fig. 3にシランカップリング剤の反応機構を示す[17]。シランカップリング剤中無機質表面と化学結合する分子は加水分解反応によりシラノール基となり無機質表面に水素結合的に吸着、乾燥により脱水縮合反応し化学結合を形成する。

表面改質の方法として気相法[18]、液相法[19]、オートクレーブ法[20]が挙げられる。気相法は改質剤の蒸気と試料を接触させ反応させる。液相法は改質剤を有機溶媒中に添加し溶媒の沸点付近で還流により反応させる。オートクレーブ法は有機溶媒の超臨界状態において反応させる方法である。超臨界溶媒中では系内の極性が下がり粘性が低くなることから改質剤が粒子表面に到達しやすく反応がよく進行すると考えられる。

2.3.2 ポリマーコーティング法

ポリマーコーティング法は高分子化合物を用いて粒子表面を被覆することにより立体的反発力を発生させる方法である。ラジカル重合を利用したポリマーコーティング法が最も多く用いられている。一段階目に表面改質によりビニル基を粒子表面に導入し、二段階目として開始剤、触媒存在下有機物モノマーと反応させる。重合可能な有機物モノマーはスチレン系[21]、アクリル酸系[22]などがある。また系内のモノマー量により重合度が制御可能な原子移動ラジカル重合(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)を利用した方法[23]も報告されている。

2.3.3 改質表面評価法の現状

化学的改質法やポリマーコーティング法による改質効果を調べる方法として、各種溶媒に粒子を懸濁させ沈降速度や沈降高さから溶媒に対する分散性を評価する分散試験は簡便な方法であることからよく用いられる[24]。また材料中改質粒子の分散凝集挙動を知る方法として粒度分布測定を応用した凝集径測定、直接顕微鏡観察法が挙げられる。

改質粒子表面の改質量を定性的に評価する方法としてフーリエ変換赤外分光光度計(Fourier transfer infrared: FT-IR)が挙げられる[25]。吸収スペクトルから分子間の多重結合や官能基の種類を解明することができ、粒子表面に存在する改質基の構造の把握が可能である。多重全反射[26]、拡散反射[27]、加熱透過型FT-IR[28]測定も赤外線吸収、反射を用いた有効な評価方法である。定量的に評価する法として熱重量示差熱分析[26]、元素分析[29]が挙げられる。重量減少から改質量の把握が可能である。またSi原子の周囲の結合の環境により²⁹Si固体核磁気共鳴測定(²⁹Si Solid state nuclear magnetic resonance: ²⁹Si-NMR)から異なるピークが観察されることを利用して、シランカップリング剤による改質表面の定量評価が可能である[29]。

3. スラリー評価法と粒子分散制御法の提案

ナノ粒子を用いた材料は機械的性質の向上や新規物性の付与などが期待される。粒子径のナノ化に伴い粒子表面が活性化しナノ粒子同士は凝集しやすくなる。ナノ粒子の凝集体の存在は材料の性能低下や品質劣化を起こすため、原料であるスラリー中ナノ粒子の分散凝集挙動を把握し制御することが必要である。従来ゼータ電位測定や凝集径測定、レオロジー測定などスラリーの間接的評価法が行われてきたが実際の粒子の挙動との関連性は直接的評価法が望ましい。目的とする製品に応じスラリーの分散媒は水系または非水系、分散粒子は単一粒子系または複合粒子系など様々な分散系が用いられる。各分散系において粒子間相互作用が変化し分散凝集機構が異なるため、適したスラリー評価法や粒子分散制御法が必要である。本論文ではスラリーの直接的評価法としてその場合固相観察法を提案し各分散系についてスラリー評価法の確立を試みた。その場合固相観察法はスラリーに溶解させた有機物モノマーの重合反応により粒子の分散状態を固定化し擬似的に分散状態を直接観察する方法である。また粒子表面を分子レベルで設計した表面処理法を提案し材料中ナノ粒子の分散挙動を制御することを試みた。本手法により粒子表面とマトリックス間の濡れ性を向上し見かけ上ナノ粒子の凝集を抑制することが期待できる。

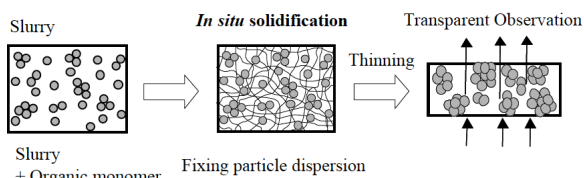


Fig. 4. In situ solidification technique. Particle dispersion can be fixed by polymerization of organic monomers dissolved in slurry.

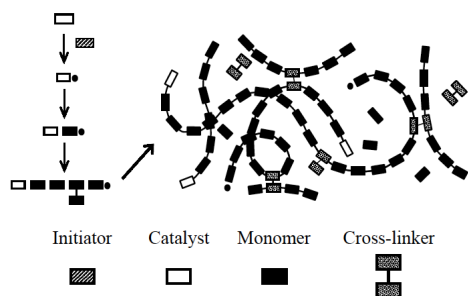


Fig. 5. Mechanism of polymerization. Activated initiators attack both monomers and cross-linkers to form three-dimensional polymer network dissolved in slurry.

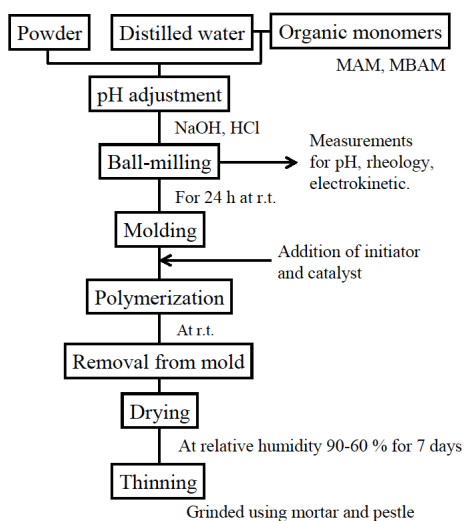


Fig. 6. Experimental procedure

3.1 スラリー評価法の提案

スラリーの直接的評価法の一つとしてその場固化観察法を提案し、スラリーの分散媒を有機物の重合反応により固定化し顕微鏡観察することにより擬似的に直接観察することを試みた。その場固化成形法はゲルキャストリング [30] と呼ばれており、Fig. 4 に示すようにスラリーの分散媒に溶解した有機物モノマーを重合反応させることにより形成したポリマーの網目構造に粒子を保持し、分散状態を固定化する。

この重合反応は Fig. 5 に示すように開始剤により活性化された触媒が有機物モノマーを攻撃し起こる。反応が極めて短時間で起こることからスラリー中微粒子の分

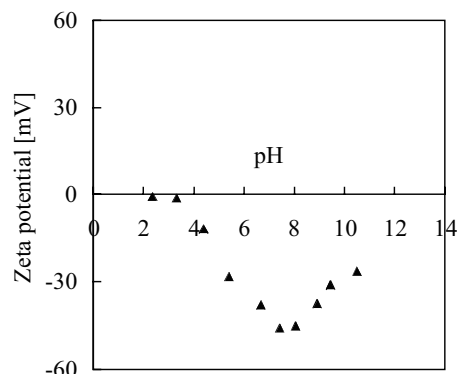


Fig. 7. Change in surface charge of nanoparticles with different pH.

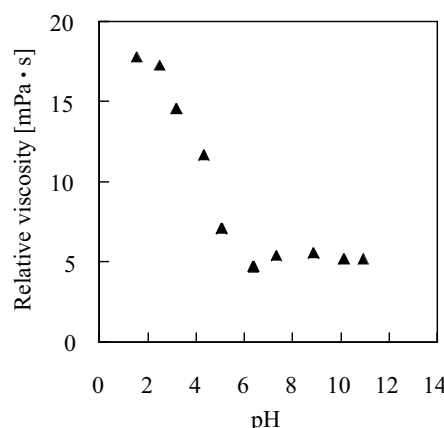


Fig. 8. Effect of pH on viscosity of nanoparticle slurries.

散状態を固定化できると考える。その場固化成形体は加工が容易で薄片化でき、透過光観察することにより三次元的構造の把握が可能である。

3.1.1 ナノ粒子スラリー

本稿ではその場固化観察法を用いてシリカナノ粒子スラリーの評価を検討した結果について報告する。

スラリー調製法を Fig. 6 に示す。蒸留水に有機物モノマーを溶解し、シリカナノ粒子 (平均粒径 12 nm) 固体濃度 2.5 mass% のスラリーを調製した。スラリーの pH は HNO₃, NaOH を用いて調整した。スラリーに開始剤、触媒を添加し重合反応を開始させた。固化後、調湿乾燥させ乾燥成形体を得た。

TEM 観察試料は乾燥成形体を乳鉢で粉碎し、分散片をグリッドメッシュに載せ作製した。透過光観察は透過型電子顕微鏡を用いた。

Fig. 7 にレーザードップラー法により測定したスラリーのゼータ電位測定結果を示す。酸性で等電点を示し、スラリー pH の増加と共に負方向に電荷が増加し pH 7 において負電荷の最大値を示した。その後ゼータ電位は再度 0 mV へ近づいた。Fig. 8 に各 pH におけるスラリー

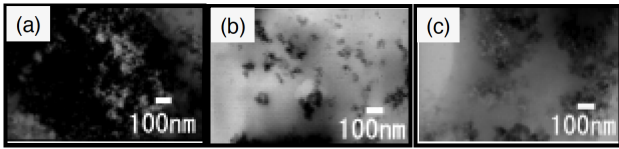


Fig. 9. TEM images of solidified slurries using in situ solidification technique with (a) pH 1.92, (b) pH 7.02, and (c) 10.43.

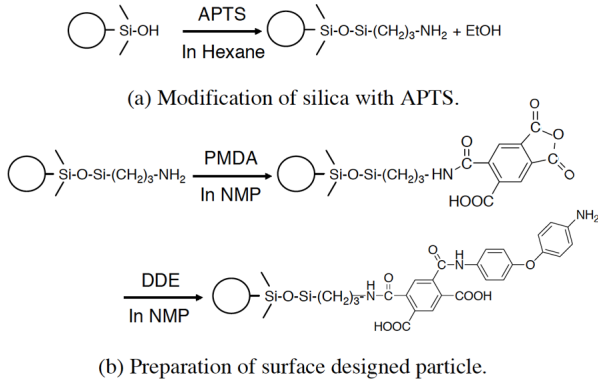


Fig. 10. Chemical reaction of surface treatment technique consisting two steps (a) surface modification and (b) polymer coating on modified particle surface.

粘度測定結果を示す。酸性スラリーでは高い粘性を示し、pHの増加とともに著しい減少が見られた。pH 6以上ではほぼ一定の低粘度を示した。

酸性スラリーではシリカの等電点を示し粘性が高いことから凝集体を形成し、pHの増加とともに分散傾向にあると推測される。塩基性スラリーではゼータ電位の絶対値が減少していることから粒子間反発力が減少し凝集傾向にあると予測されるが、スラリーの粘性は低く間接的評価法のみから分散状態を把握することは困難である。

Fig. 9 (a)-(c) にその場固化観察結果を示す。スラリー pHの増加に伴い分散状態は顕著に変化した。酸性スラリー中ではシリカナノ粒子は凝集体を形成し、pHの増加とともに凝集径が小さくなり、中性スラリー中では数個の塊に分散した。塩基性スラリーでは再凝集を示した。スラリーの間接的評価法である粘度測定では中性から塩基性にかけてほぼ一定の低粘度を示しよく分散していると推測されたが、その場固化観察をしたことにより再凝集していることが明らかとなった。本方法はナノ材料を作製する上で有効なスラリーの直接的評価法であるといえる。

3.2 粒子分散制御法の提案

ポリマーマトリックス中ナノ粒子分散性を向上させる表面処理法を提案した。粒子とポリマーの界面エネルギーを近づけるために粒子表面を分子レベルで設計した。またナノ粒子表面にポリマーコーティングを施すこ

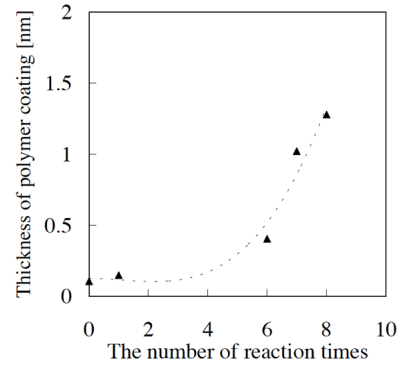


Fig. 11. Thickness of PI coating as a function of the number of reaction times.

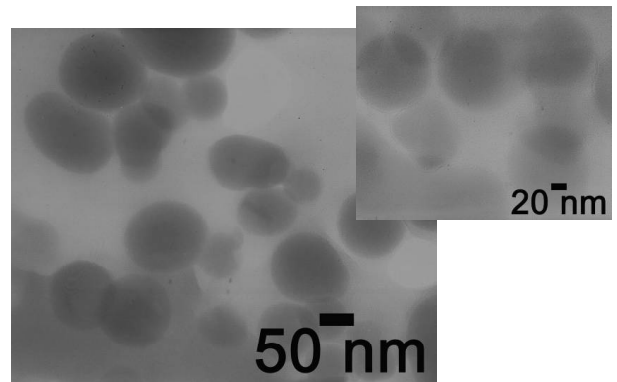


Fig. 12. TEM observations of nanocomposite which consists of polyimide and surface designed silica particle. Solid loading was 1 vol%. This sample was thinned by ultramicrotome with 300 nm thickness. Insert figure is a magnified image.

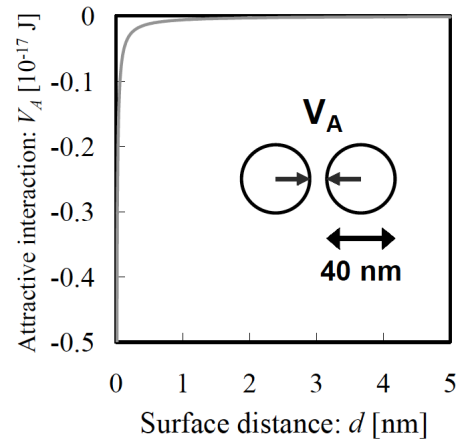


Fig. 13. Attractive interaction (V_A) between silica particles in polyimide matrix as a function of surface distance (d).

とにより粒子の再凝集を防ぐことを目的とした。

分散粒子としてシリカナノ粒子 (粒径 40 nm, 比表面積 $50 \text{ m}^2/\text{g}$) を用い、ポリイミドマトリックス中に分散させることを目的とした。Fig. 10 に示すように表面処

理法は二段階から構成される。一段階目として末端に NH_2 基を有するシランカップリング剤 APTS を用いて粒子表面を改質した。改質法はオートクレーブ法を用いた。二段階目として改質粒子表面にポリイミドのモノマーであるピロメリット酸二無水物 (PMDA), ジアミノジフェニルエーテル (DDE) を用いて交互に反応させ、表面処理粒子を得た。

表面処理粒子はポリアミド酸 NMP 溶液に所定の濃度となるように分散させ、100~300 °C でイミド化することによりポリイミド/シリカナノコンポジットを得た。改質粒子、処理粒子の表面は各々 FT-IR, TG/DTA 測定から定性、定量評価を行い、粒子表面の水酸基が反応により消費したことを確認した。表面処理粒子のコーティング厚 Δd を Eq. (9) から求め、PMDA, DDE の反応回数に伴うコーティング厚変化を Fig. 11 に示す。反応回数の増加とともにコーティング厚の増加が見られ、8 段階目のコーティング終了時点で 1.27 nm となった。

$$\Delta d = (1+w)^{1/3} \times 20 - 20 \quad (9)$$

固体濃度 1 vol% のシリカ/ポリイミドナノコンポジットを作製した。ウルトラミクロームにより 300 nm の薄片試料を作製し、TEM 観察した結果を Fig. 12 に示す。観察結果から、コンポジット中粒子間距離が約 12 nm あり、拡大写真から粒子表面に約 2 nm のポリマーコーティングの形成を確認した。

Fig. 13 にポリイミドマトリックス中における粒子径 40 nm のシリカ粒子の粒子間引力を粒子間距離に対してプロットした。ポリイミド中シリカナノ粒子は粒子間距離が 1 nm を下回ると引力が急激に増加する。1.27 nm の厚さのコーティングはナノ粒子同士の再凝集を防止するのに有効であるといえる。またモノマーを表面に反応させたことにより処理粒子表面は運動性を持ち、ポリマーマトリックスとの濡れ性が向上したと考えられる。

4. まとめ

本稿はナノサイズ無機粒子を用いた材料作製を行う上で必要なスラリー評価法と粒子分散制御法を確立し材料作製へのフィードバックについて論述した。従来スラリーの間接的評価法が行われてきたが実際の粒子との関連性は直接的評価法が望ましい。また分散媒の種類や分散粒子の違いにより粒子の分散凝集機構が異なるため適したスラリー評価法や制御法が必要となる。本研究ではスラリー中ナノ粒子の分散挙動の直接的評価法としてその場合観察法を提案し、分散粒子としてサブミクロン、ナノ粒子、混合粒子、分散媒として水系または非水系を用いた分散系についてスラリー評価を行った。また分子レベルで表面を設計する表面処理法を提案し、材料中におけるナノ粒子の分散性を制御する方法を確立した。こ

れらの技術を用いて材料作製を行い、有効な方法であることを確認した。

[参考文献]

1. Kenji Koga, Tamio Ikeshoji, Ko-ichi Sugawara, Size- and temperature-dependent structural transitions in gold nanoparticles: *Phys. Rev. Lett.* **92**(11) (2004) 1155071-1155074
2. Derjaguin, B. V. and Landau, L. D., Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particles in solutions of electrolytes: *Acta Physicochim. URSS.* **14** (1941) 633-652.
3. J. W. Verwey, J. Th. Overbeek: *Theory of the stability of lyophobic colloids.* Elsevier, Amsterdam, Netherlands. (1948)
4. Matthew L. Fisher, Miroslav Colic, Masa P. Rao, Fred R. Lange: Effect of silica nanoparticle size on the stability of alumina/silica suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**(4) (2001) 713-718
5. K. Furusawa, Chikai Anzai, Heterocoagulation behavior of polymer lattices with spherical silica, *Colloids and Surfaces*, **63**, 1992, 103-111
6. Pascual Garcia-Perez, Cecile Pagnoux, Fabrice Rossignol, Jean-Francois Baumard.: Heterocoagulation between SiO_2 nanoparticles and Al_2O_3 submicronparticles; influence of the background electrolyte. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **281** (2006) 58-66
7. S. Baklouti, C. Pagnoux, T. Chartier, J. F. Baumard: Processing of aqueous $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-SiO}_2$, and $\alpha\text{-SiC}$ suspensions with polyelectrolytes. *J. Eur. Ceram. Soc.* **17** (1997) 1387-1392
8. Bo Yang, Hideo Matsumura, Kaoru Katoh, Hideo Kise, Kunio Furusawa: Formation of multilayer composite particles comprised of silica/vesicle/silica particles by heterocoagulation. *Langmuir.* **17**(8) (2001) 2283-2286
9. N. J. Turro, K S. Arora: Pyrene as a photophysical probe for intermolecular interactions of water-soluble polymers in dilute solutions. *Polymer.* **27** (1986) 783-796
10. P. Somasundaran, X. Yu: Flocculation/dispersion of suspensions by controlling adsorption and conformation of polymers and surfactants. *Adv. Colloid Interface Sci.* **53** (1994) 33-49
11. W. A. Ducker, T. J. Senden: Measurement of forces in liquids using a force microscope. *Langmuir.* **8** (1992) 1831-1836
12. Toshio Kimura, Yasuyuki Kaneko, Takashi Yamaguchi: Consolidation of alumina-zirconia mixtures by a colloidal process. *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(3) (1991) 625-632
13. J. Tabellion, R. Clasen, J. Reinshagen, R. Oberacker, M. J. Hoffmann: Correlation between structure and rheological properties of suspension of nanosized powders. *Key Eng.*

- Mater.* **206-213** (2002) 139-142
14. M. D. Sacks, T-Y. Tseng: Preparation of SiO₂ glass from powder compacts I, Formation and characterization of powders, suspensions, and green compacts. *J. Am. Ceram. Soc.* **67** (1984) 526-532
 15. Wolfgang M. Sigmund, Nelson S. Bell, Lemart Bergstrom: Novel powder-processing methods for advanced ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**(7) (2000) 1557-1574
 16. F. F. Lange: Shape forming of ceramic powders by manipulating the interparticle pair potential. *Chem. Eng. Sci.* **56** (2001) 3011-3020
 17. Arkles Barry: Tailoring surfaces with silanes. *CHEMTECH.* **7**(12) (1977) 766-778
 18. W. Hertl, M. L. Hair: Reaction of hexamethyldisilazane with silica. *J. Phys. Chem.* **75**(14) (1971) 2181-2185
 19. C. H. Lochmuller, D. R. Wilder: Quantitative Photoacoustic Spectroscopy of Chemically-Modified Silica Surfaces. *Anal. Chim. Acta.* **118** (1980) 101-108
 20. H. Utsugi, H. Horikoshi, and T. Matsuzawa: Mechanism of esterification of alcohols with surface silanols and hydrolysis of surface esters on silica gels. *J. Colloid Interface Sci.* **50** (1975) 154-161
 21. Ling Zan, Zhongshi Liu, Jiacheng Zhong, Zhenghe Peng: Organic modification on TiO₂ nanoparticles by grafting polymer. *J. Mater. Sci.* **39** (2004) 3261-3264
 22. Jose-Luiz Luna-Xavier, Alain Guyot, Elodie Bourgeat-Lami: Synthesis and characterization of silica/poly (methyl methacrylate) nanocomposite latex particles through emulsion polymerization using a cationic azo initiator. *J. Colloid Interface Sci.* **250** (2002) 82-92
 23. Timothy von Werne, Timothy E. Patten: Preparation of structurally well-defined polymer-nanoparticle hybrids with controlled/living radical polymerizations. *J. Am. Chem. Sci.* **121** (1999) 7409-7410
 24. M. Fuji, S. Ueno, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa: Surface structural analysis of fine silica powder modified with butyl alcohol. *Colloid Polym. Sci.* **278** (2000) 30-36
 25. B.A. Morrow, I. A. Cody, Lydia S. M. Lee: Infrared studies of reactions on oxide surfaces. 7. Mechanism of the adsorption of water and ammonia on dehydroxylated silica. *J. Phys. Chem.* **80** (1976) 2761-2767
 26. Saad Alami-Younssi, Carolin Kiefer, Andre Larbot, Michel Persin, Jean Sarrazin: Grafting γ -alumina microporous membranes by organosilanes: characterization by pervaporation. *J. Membrane Sci.* **143** (1998) 27-36
 27. Sudip Ray, Anil K. Bhowmick: Novel beam-modified surface-coated silica fillers: physical and chemical characteristics. *J. Appl. Polym. Sci.* **83** (2002) 2255-2268
 28. C. P. Tripp, M. L. Hair, W. Hertl: Reaction of chloromethylsilanes with silica: a low-frequency infrared study. *Langmuir* **7** (1991) 923-927
 29. A. Yoshino, H. Okabayashi, I. Shimizu, C. J. O' Connor: Kinetics of interaction of 3-aminopropyltriethoxysilane with silica gel using elemental analysis and ²⁹Si NMR spectra. *Colloid Polym. Sci.* **275** (1997) 672-680
 30. O. O. Omatete, M. A. Janney, R. A. Strehlow: Gelcasting - a new ceramic forming process. *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70**(10) (1991) 1641-1649