ホランダイト型 $K_xNb_yTi_{8-y}O_{16}$ ($x \leq 1.15$, $0 \leq y \leq 1$) の合成と結晶構造解析

熊田伸弘・広瀬浩一・武井貴弘・木野村暢一

山梨大学工学部附属クリスタル科学研究センター, 400-8511 甲府市宮前町7番地

Synthesis and Crystal Structure of Hollandite-Type $K_xNb_yTi_{8-y}O_{16}$ ($x \leq 1.15$, $0 \leq y \leq 1$)

Nobuhiro KUMADA, Koichi HIROSE, Takahiro TAKEI and Nobukazu KINOMURA

Faculty of Engineering, University of Yamanashi, 7, Miyamae-cho, Kofu-shi 400-8511

Hollandite-type compounds, $K_xNb_yTi_{8-y}O_{16}$ ($x \leq 1.15$, $0 \leq y \leq 1$) were prepared by high temperature reaction under H_2 atmosphere. Black single crystals of Hollandite-type $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ were obtained by heating a mixture of K_2CO_3 , TiO_2 and Nb_2O_5 with the molar ratio of 1 : 1 : 1 under H_2 atmosphere at $1200^\circ C$ for 1 h. From single crystal X-ray diffraction analysis, the tetragonal lattice parameters of this compound are $a = 1.02260(7)$ and $c = 0.2974(1)$ nm, and the crystal structure refinement led to the final R -factors of $R = 0.037$ and $R_w = 0.041$ for 773 unique diffractions. The extent of solubility of niobium for powder samples was found to be $y \leq 1$ in $K_xTi_{8-y}Nb_yO_{16}$ from solid state reaction under H_2 atmosphere at $1200^\circ C$ and the value of x ranged from 0.8 to 0.9.

[Received December 19, 2002; Accepted March 24, 2003]

Key-words : Synthesis, Hollandite-type, Crystal structure, Reduced transition-metal oxide, Titanium oxide

1. 緒言

マンガン鉱物の一つであるホランダイトは、1950年にその結晶構造が明らかにされた¹⁾。ホランダイト型化合物は一般式 $A_x(B_yC_{8-y})O_{16}$ ($x \leq 2$) で表され、A イオンには比較的大きな陽イオンで、Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag, Sr, Ba, Ra, Pb, La 及び Nd イオンなどをとり、(B,C) O_6 八面体の B 及び C イオンには Mg, Cu, Zn, Co, Ni, Al, Ti, Fe, Ge, Ga, Sn, In, Cr, Si, Mn, Sb 及び Mo イオンなどをとる化合物が報告されている^{1)~22)}。ホランダイト型構造は (B,C) O_6 八面体によって形成されるトンネル構造であることから、イオン伝導体²³⁾、放射性廃棄物の固定剤²⁴⁾あるいは吸着剤²⁵⁾などへの応用が検討されてきた。トンネル構造の骨格を形成する八面体サイトの金属イオンとしては先に述べたように多くの金属イオンをとることができ、 Nb^{5+} を含むホランダイト型化合物には $K_x(Mg^{2+}, Nb^{5+}, Ti^{4+})_8O_{16}$ が報告されている²⁾。この化合物の Nb^{5+} の固溶量は低く、八面体サイトは大部分を Ti^{4+} によって占有されている。Ti を含むホランダイト型化合物の中では、低原子価状態の Ti を含むいわゆるブロンズである $K_x(Ti^{3+}, Ti^{4+})_8O_{16}$ について詳しく調べられている^{3), 13), 26)}。一方、低原子価状態の Nb を含むニオブ酸化物ではニオブは2価まで取ることができ、中には Nb–Nb の金属結合を形成したり、超伝導を示すなど興味深い化合物がいくつかある。これまで著者らは低原子価状態の Nb を含む新しいニオブ酸化物の合成を試みてきたが^{27)~29)}、その研究の過程で $K_x(Ti^{3+}, Ti^{4+})_8O_{16}$ に低原子価 Nb を固溶したホランダイト型 $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ の単結晶を合成することができたので、その結晶構造を単結晶 X 線データを用いて精密化を行った。解析結果を基に他のホランダイト型化合物を含めて結晶化学的な考察を行った。また、八面体サイトの Nb の固溶限を固相反応を用いて調べた結果、組成式を $K_xNb_yTi_{8-y}O_{16}$ ($x = 0.8 \sim 0.9$) としたとき $y \leq 1$ であり、その格子定数は Nb 量の増加とともに増大する傾向にあった。

2. 実験方法

2.1 単結晶の合成と結晶構造解析

K_2CO_3 、アナターゼ型 TiO_2 及び Nb_2O_5 をモル比で 1 : 1 : 1 で混合し、水素気流中 $1200^\circ C$ で 1 h 加熱することによって黒

色の針状結晶を得ることができた。試薬はすべて関東化学製鹿特級をそのまま用いた。単結晶 X 線強度データは理学電機製自動四軸 X 線回折計 AFC-7R を用いて測定し、結晶構造の精密化は結晶構造解析ソフトウェアパッケージ teXsan を用いた。単結晶の金属元素比は日本電子製、JXA-8600M 型電子プロブ X 線マイクロアナライザー (EPMA) を用いて分析した。

2.2 粉末試料の合成とキャラクタリゼーション

K_2CO_3 、アナターゼ型 TiO_2 及び Nb_2O_5 を K : Ti : Nb のモル比で 2 : 8 - y : y ($0 \leq y \leq 2$) となるように混合し、水素気流中 $1200^\circ C$ で 1 h 加熱した。生成物中の過剰の K_2O 成分を蒸留水で洗浄後、乾燥させた。生成物はマックスイェンズ製、MXP-3 型粉末 X 線回折装置を用いて同定した。試料をフッ酸と硫酸 (1 : 1) の混酸とともにテフロンでライニングしたオートクレーブに入れ $180^\circ C$ で 1 h 加熱することにより完全に溶解させ、溶液中の金属元素を日立製作所製、P-4010 型 ICP 発光分光分析装置及び島津製作所製 AA-6800 型原子吸光分光光度計を用いて分析した。

3. 結果と考察

3.1 結晶構造解析

単結晶四軸 X 線回折計を用いて求めた格子定数は $a = 1.02260(7)$ 及び $c = 0.2974(1)$ nm で、この値は Nb を含まないホランダイト型 $K_{1.0}Ti_8O_{16}$ ($a = 1.01776(5)$ 及び $c = 0.29614(2)$ nm)³⁾あるいは $K_{1.35}Ti_8O_{16}$ ($a = 1.0188(2)$ 及び $c = 0.29661(7)$ nm)¹³⁾よりわずかに大きい。また、低原子価状態の金属を含まない $K_{1.61}Mg_{0.89}Nb_{0.17}Ti_{6.94}O_{16}$ ($a = 1.01637(5)$ 及び $c = 0.29738(2)$ nm) あるいは $K_{1.62}Mg_{0.96}Nb_{0.30}Ti_{6.74}O_{16}$ ($a = 1.01707(6)$ 及び $c = 0.29765(2)$ nm)²⁾と比較すると、特に a 軸が長かった。空間群は正方晶系のホランダイト型化合物の空間群と同じ $I4/m$ (No. 87) であり、773 個の独立な反射による R 因子は $R = 0.037$ 及び $R_w = 0.041$ であった。表 1、表 2 及び表 3 に結晶学的データ及び原子パラメーターをそれぞれ示し、主な原子間距離を表 4 に示した。

図 1 に c 軸方向から投影したホランダイト型化合物の結晶構造を示した。トンネルを形成する八面体サイトを Ti 及び Nb がすべて占有すると仮定してその比率を精密化した結果、Ti :

Table 1. Crystal Data and Intensity Collection for $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$

Color	Black
Size (mm)	0.02 x 0.02 x 0.10
Crystal System	Tetragonal
Space group	I4/m (No.87), Z=1
Lattice parameters	a=1.02260(7)nm c=0.2974(1)nm
Volume	0.3110(1) nm ³
Formula weight	714.15
Calculated density (g/cm ³)	3.81
Diffractometer	Rigaku AFC-7R
Radiation	Graphite monochromated MoK α (λ =0.071069nm)
Temperature(°C)	23
μ (MoK α) (cm ⁻¹)	54.68
Maximum 2 θ (°)	90
	0 ≤ h ≤ 20 0 ≤ k ≤ 20 -5 ≤ l ≤ 0
Scan mode	ω -2 θ
Scan Speed (°/min)	16
Number of data collected	777
Number of unique data	773
Absorption correction	ψ scans
Transmission factors	0.898-0.99
Refinement method	Full-matrix least-squares on F
Number of parameters	35
R	0.037
R _w	0.041
Goodness of fit	1.85

Table 2. Positional and Thermal Parameters for $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$

Atom	Site	Occupancy	x	y	z	B _{eq} *(nm ²)
Ti	8h	0.916(2)	0.66798(7)	0.14892(7)	0.0	0.00730(9)
Nb	8h	0.084(2)				
K(1)	2a	0.288(2)	0.0	0.0	0.0	0.028(1)
K(2)	4e	0.144(2)	0.0	0.0	0.140(6)	0.035(2)
O(1)	8h	1.0	0.5394(2)	0.1652(2)	1/2	0.0068(3)
O(2)	8h	1.0	0.7950(2)	0.1566(2)	1/2	0.0056(3)

B_{eq}*=(8 π^2 /3) Σ i_j²U_ja_i²a_j²

Table 3. Anisotropic Thermal Parameters for $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Ti,Nb	0.0100(2)	0.0087(2)	0.0090(3)	-0.0013(3)	0	0
K(1)	0.026(2)	0.026	0.053(6)	0	0	0
K(2)	0.018(2)	0.018	0.010(2)	0	0	0
O(1)	0.0067(6)	0.0107(7)	0.0085(7)	0.0014(6)	0	0
O(2)	0.0084(7)	0.0070(6)	0.0058(7)	-0.0005(5)	0	0

Table 4. Selected Interatomic Distances (nm) for $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$

Ti,Nb - O(1)	0.1926(2) ⁱ⁾	K(1) - O(1)	0.3448(2) ^{iv)}
- O(2)	0.1976(1)	- O(2)	0.3028(2) ^{v)}
- O(1)	0.1992(1)	mean	0.3168
- O(2)	0.2025(2) ⁱⁱⁱ⁾		
mean	0.1981	K(2) - O(1)	0.3473(3) ^{vi)}
		- O(2)	0.2846(7) ^{vii)}
K(1) - K(2)	0.0042(2) ⁱⁱⁱ⁾	- O(2)	0.325(1) ^{viii)}
-		mean	0.3190
O(2) - O(2)	0.5275(4) ^{ix)} L1	O(1) - O(1)	0.6895(4) ^{x)}

Symmetry codes i) x, y, z-1; ii) 3/2-x, 1/2-y, z-1/2; iii) -x, -y, -1-z;
iv) 1/2-x, 1/2-y, z-1/2; v) x-1, y, z; vi) 1/2-x, 1/2-y, z-2/3
vii) -y, x-1, z-1; viii) -y, x-1, z-2; ix) 2-x, -y, z
x) 1-x, 1-y, z

Nb=7.33 : 0.67となった。八面体サイトにおける金属-酸素間距離は0.1926(2)~0.2025(2) nmであり、その平均原子間距離は0.1981 nmであった。この値は $K_{1.35}Ti_8O_{16}$ の場合の0.1975 nmあるいは $K_{1.0}Ti_8O_{16}$ の場合の0.1970 nm と比べてわずかに長い。本研究で合成された化合物の化学組成は後述するように

Fig. 1. Crystal structure of $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$. Large and small balls represented K(1) and K(2) atoms respectively. Dashed lines indicate the unit cell.

$K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ であり、そのBサイト金属の電荷分布は $K_{1.15}Nb_{0.67}^{5+}Ti_{1.82}^{3+}Ti_{5.51}^{4+}O_{16}$ 及び $K_{1.15}Nb_{0.67}^{4+}Ti_{1.13}^{3+}Ti_{6.20}^{4+}O_{16}$ の2通りが考えられる。それぞれのBサイトの平均イオン半径は Shannon³⁰⁾のイオン半径を用いて計算するとそれぞれ、0.0623 nm及び0.0621 nmとなり、Nbを含まない場合の $K_{1.15}Ti_{1.15}^{3+}Ti_{6.85}^{4+}O_{16}$ における0.0614 nmより長くなり、Nbを含むことによりBサイトの金属-酸素間距離が増加する実験結果と一致している。また、イオン半径からだけではNbの原子価は特定できないが、この化合物の合成条件下では不純物相として $Nb^{4+}O_2$ が現れることより、 Nb^{4+} として固溶している可能性が高いと考えられる。

一方、トンネル中に位置するKには2種類のサイトがあり、c軸方向にK(1)の上下にK(2)が位置しており、K(1)-K(2)間の距離は0.042(2) nmと短いことから統計的に分布していると考えられる。実際それぞれの占有率は28.8%及び14.4%となった。このようにトンネル内でKが統計的に分布しているのは $K_{1.35}Ti_8O_{16}$ ³⁾や他のホランダイト型化合物においても認められている。結晶構造解析の結果から求められた化学組成は $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ となった。この組成はEPMAから求めたK : Nb : Ti = 1.2 : 0.7 : 7.3とよく一致する。

$K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$, $K_xTi_8O_{16}$ ³⁾及び $K_x(C,Ti^{4+})_8O_{16}$ (C = Al^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+})²⁾についてホランダイト型構造におけるトンネルの大きさ(図1におけるL1)を比較した。図2に各化合物について八面体サイト(Bサイト)の金属イオンの平均イオン半径に対するL1をプロットした³⁾。ここで $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ については電荷分布を $K_{1.15}Nb_{0.67}^{4+}Ti_{1.13}^{3+}Ti_{6.20}^{4+}O_{16}$ としてBサイトの金属イオンの平均イオン半径を求めた。Watanabeは $K_{1.5}(C,Ti^{4+})_8O_{16}$ (C = Al^{3+} , Ga^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+}) についてBサイトの金属イオンの平均イオン半径とL1が直線的な関係にあることを報告した²⁾(図2の直線A)。これはトンネルの骨格を形成する金属イオンのイオン半径の減少により骨格自体が縮小してL1が小さくなると考えられる。一方、Sasakiらは $K_xTi_8O_{16}$ においてトンネル内のK⁺イオンのディインターカレーションによってL1が増加することを報告した³⁾(図2の直線B)。この場合はディインターカレーションによってTiの酸化による原子価の増加でそのイオン半径は減少するが、その効果よりもK⁺イオンの減少でK⁺イオンとトンネルとの静電引力が減少することの効果の方が大きく、L1が増加すると考えられる。本研究における $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$

Fig. 2. The length of L1 in the tunnel vs mean ionic radius of B site cation.

1: $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ (this work), 2: $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$,²⁾ 3: $K_{1.5}Ga_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$,²⁾ 4: $K_{1.5}Zn_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$,²⁾ 5: $K_{1.5}Mg_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$,²⁾ 6: $K_{0.1}Ti_8O_{16}$,³⁾ 7: $K_{0.48}Ti_8O_{16}$,³⁾ 8: $K_{1.04}Ti_8O_{16}$,³⁾ 9: $K_{1.35}Ti_8O_{16}$.³⁾

Fig. 3. 3-D plot of the length of L1 in the tunnel, mean ionic radius of B site cation and charge of A site for hollanditetype compounds containing titanium atom (upper) and its projection (lower).

1–9 referred to figure 2, 10: $Ba_{1.242}Al_{2.484}Ti_{5.516}O_{16}$,⁴⁾ 11: $Rb_{1.47}Al_{1.47}Ti_{6.53}O_{16}$,⁵⁾ 12: $Cs_{0.187}Ba_{0.965}(Ti_{5.885}Al_{2.115})_8O_{16}$,⁴⁾ 13: $Na_{1.712}Cr_{1.712}Ti_{6.288}O_{16}$,⁶⁾ 14: $Ba_{1.26}Ga_{2.52}Ti_{5.48}O_{16}$,⁷⁾ 15: $Ba_{1.12}Al_{2.24}Ti_{5.76}O_{16}$,⁷⁾ 16: $Ba_{1.2}Mg_{1.2}Ti_{6.8}O_{16}$,⁸⁾ 17: $(K_{1.32}Na_{0.04}Ba_{0.2})(Ti_{6.6}Fe_{1.1}Mg_{0.3})O_{16}$,⁹⁾ 18: $La_{1.33}Ti_8O_{16}$,¹⁰⁾ 19: $Cs_{1.062}Ti_8O_{16}$,¹¹⁾ 20: $Cs_{1.36}Ti_8O_{16}$,¹²⁾ 21: $Ba_{0.443}Rb_{0.903}(Al_{1.795}Ti_{6.205})O_{16}$.⁴⁾

は、これらの直線からずれたところに位置している。L1 の大きさは、二つの直線の傾きの相違から B サイトの金属イオンの平均イオン半径よりも A サイトの金属イオンの電荷の総和の影響を強く受けると考えられる。そこで八面体サイトに主に Ti を含む化合物について、上記の二つの効果を同時に見るため B サイトの金属イオンの平均イオン半径及び A サイトの金属イオンの電荷の総和に対して L1 をプロットすると、図 3 のように多くの化合物は三角形の平面上に分布しており、本研究における化合物もその傾向に一致していた。この平面の平面方程式は、A サイトの金属イオンの電荷の総和を x , B サイトの金属イオンの平均イオン半径を y として最小二乗法により (1) 式のように求められた。この平面は A サイトの金属イオンの

$$L1 = -0.011x + 2.7y + 0.37 \quad (1)$$

電荷の総和に依存しており、電荷の総和の増加とともに L1 が減少する傾向が認められる。また三角形で表されるように B サイトが 0.061 nm から 0.062 nm のイオン半径を持つ場合に大きな L1 を持つ化合物が存在し、それよりイオン半径が増加あるいは減少すると L1 は減少していた。B サイトのイオン半径の増加は Ti の酸化数の減少に対応しており、Ti の酸化数の減少に伴い A サイトの総電荷は必然的に増加する。また B サイトのイオン半径が Ti^{4+} の六配位の 0.0605 nm より小さい場合には Al^{3+} が部分的に固溶しており、その固溶量に応じて B サイトのイオン半径が減少し、また A サイトの総電荷が増加する。以上のように A サイトの総電荷は B サイトのイオン半径と相関関係があり、大きな L1 を持つためには B サイトのイオン半径が限定されることが分かった。

3.2 粉末試料合成

$K_xNb_yTi_{8-y}O_{16}$ において $y=1$ までは単一相を得ることができたが、 $y>1$ では NbO_2 の生成が認められた。化学分析の結果、

Fig. 4. Composition dependence of lattice constants for $K_xNb_yTi_{8-y}O_{16}$.

1: $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ (single crystal; this work), 2: $K_{1.0}Ti_8O_{16}$,³⁾ 3: $K_{1.35}Ti_8O_{16}$.¹³⁾

Fig. 5. Unit cell volume vs mean ionic radius of B site cation for hollandite-type compounds containing transition metal atom.

1: $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ (this work), 2: $K_xTi_8O_{16}$ (this work), 3: $K_xNb_{0.25}Ti_{7.75}O_{16}$ (this work), 4: $K_xNb_{0.5}Ti_{7.5}O_{16}$ (this work), 5: $K_xNb_{1.0}Ti_{7.0}O_{16}$ (this work), 6: $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$,²⁾ 7: $K_{1.5}Ga_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$,²⁾ 8: $K_{1.5}Zn_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$,²⁾ 9: $K_{0.1}Ti_8O_{16}$,³⁾ 10: $K_{1.04}Ti_8O_{16}$,³⁾ 11: $K_{1.35}Ti_8O_{16}$,³⁾ 12: $Ba_{1.33}Ru_8O_{16}$,¹⁴⁾ 13: $Ba_{1.242}Al_{2.484}Ti_{5.516}O_{16}$,⁴⁾ 14: $NdMo_6O_{12}$,¹⁵⁾ 15: $K_2Mo_8O_{16}$,¹⁶⁾ 16: $Rb_{1.47}Al_{1.47}Ti_{6.53}O_{16}$,⁵⁾ 17: $K_2Cr_8O_{16}$,¹⁷⁾ 18: $Na_{1.712}Cr_{1.712}Ti_{6.288}O_{16}$,⁶⁾ 19: $Ba_{1.26}Ga_{2.52}Ti_{5.48}O_{16}$,⁷⁾ 20: $Ba_{1.12}Al_{2.24}Ti_{5.76}O_{16}$,⁷⁾ 21: $Ba_{1.2}Mg_{1.2}Ti_{6.8}O_{16}$,⁸⁾ 22: MnO_2 ,¹⁸⁾ 23: $(K_{1.32}Na_{0.04}Ba_{0.2})(Ti_{6.6}Fe_{1.1}Mg_{0.3})O_{16}$,⁹⁾ 24: $Pb_{1.34}Mn_8O_{16}$,¹⁹⁾ 25: $K_{1.33}Mn_8O_{16}$,²⁰⁾ 26: $K_2V_8O_{16}$,²¹⁾ 27: $Tl_{1.74}V_8O_{16}$,²¹⁾ 28: $Ba_{1.09}V_8O_{16}$,²²⁾ 29: $La_{1.33}Ti_8O_{16}$,¹⁰⁾ 30: $Cs_{1.062}Ti_8O_{16}$,¹¹⁾ 31: $Cs_{1.36}Ti_8O_{16}$,¹²⁾ 32: $Ba_{0.443}Rb_{0.903}(Al_{1.795}Ti_{6.205})O_{16}$.⁴⁾

x の値は 0.8~0.9 でほぼ一定であった。図 4 に組成に対する格子定数の変化を示した。a 軸及び c 軸とも Nb の固溶量が増加するにつれて増加する傾向が認められた。また単結晶により求められた $K_{1.0}Ti_8O_{16}$, $K_{1.35}Ti_8O_{16}$ 及び $K_{1.15}Nb_{0.67}Ti_{7.33}O_{16}$ の格子定数はカリウム量の増加につれて大きくなっていった。ホランダイト型化合物における単位胞体積は B サイトの金属イオンのイオン半径と直線関係にあることが報告されている³⁰⁾。B サイトに主に遷移金属を含むホランダイト型化合物について単位胞体積に対して B サイトの金属イオンのイオン半径をプロットしたものを図 5 に示す。B サイトにモリブデンを含む $NdMo_6O_{12}$ ¹⁵⁾ 及び $K_2Mo_8O_{16}$ ¹⁶⁾ は他の化合物で認められる傾向からはずれているが、これらの化合物中のモリブデンは低原子価で、Mo-Mo の金属-金属結合が存在していることによると考えられる。本研究におけるホランダイト型化合物は低原子価 Nb を含んでいるが、その原子価から金属-金属結合を持たないと考えられ、このことはモリブデンを含む化合物を除いた化合物の傾向に従っていることに一致している。

4. 結 論

還元雰囲気下で Nb を含むホランダイト型化合物を合成することができ、その固溶限は $K_xNb_yTi_{8-y}O_{16}$ ($x=0.8\sim0.9$) において $y=1$ であった。単結晶を用いた結晶構造解析を行い、他のホランダイト型化合物とそのトンネルの大きさについて比較した結果、トンネルの大きさはトンネル内の金属イオンの電荷の総和とともに大きくなる傾向にあることが分かった。

References

- 1) Byström, A., and Byström, A. M., *Acta Cryst.*, Vol. 3, pp. 146-154 (1950).
- 2) Watanabe, M. and Fujiki, Y., *Natl. Inst. Res. Inorg. Mater. Rep.*, Vol. 57, pp. 4-25 (1989) [in Japanese].
- 3) Sasaki, T., Watanabe, M. and Fujiki, Y., *Acta Cryst.*, Vol. B49, pp. 838-841 (1993).
- 4) Cheary, R. W., *Acta Cryst.*, Vol. B43, pp. 28-34 (1987).
- 5) Watanabe, M., Fujiki, Y., Kanazawa, Y. and Tsukimura, K., *J. Solid State Chem.*, Vol. 66, pp. 56-63 (1987).
- 6) Michiue, Y., Sato, A. and Watanabe, M., *J. Solid State Chem.*, Vol. 145, pp. 182-185 (1999).
- 7) Cheary, R. W., *Acta Cryst.*, Vol. B42, pp. 229-236 (1986).
- 8) Fanchon, E., Vicat, J., Hodeau, J. L., Wolfers, P., Duc, T. Q. and Strobel, P., *Acta Cryst.*, Vol. B43, pp. 440-448 (1987).
- 9) Post, J. E., Von Dreele, R. B. and Buseck, P. R., *Acta Cryst.*, Vol. B38, pp. 1056-1065 (1982).
- 10) Hessen, B., Sunshine, S. A. and Siegrist, T., *J. Solid State Chem.*, Vol. 94, pp. 306-312 (1991).
- 11) Fanchon, E., Hodeau, J. L., Vicat, J. and Watts, J. A., *J. Solid State Chem.*, Vol. 92, pp. 88-100 (1991).
- 12) Cheary, R. W., *Acta Cryst.*, Vol. B47, pp. 325-333 (1991).
- 13) Vogt, T., Schweda, E., Wüstefeld, C., Strähle, J. and Cheetham, A. K., *J. Solid State Chem.*, Vol. 83, pp. 61-68 (1989).
- 14) Torardi, C. C., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 20, pp. 705-713 (1985).
- 15) Tortelier, J., McCarroll, W. H. and Gougeon, P., *J. Solid State Chem.*, Vol. 136, pp. 87-92 (1998).
- 16) Torardi, C. C. and Calabrese, J. C., *Inorg. Chem.*, Vol. 23, pp. 3281-3284 (1984).
- 17) Endo, T., Kume, S., Kinomura, N. and Koizumi, M., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 11, pp. 609-614 (1976).
- 18) Rossouw, M. H., Liles, D. C., Thackeray, M. M., David, W. I. F. and Hull, S., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 27, pp. 221-230 (1992).
- 19) Post, J. E. and Bish, D. L., *Am. Mineral.*, Vol. 74, pp. 913-917 (1989).
- 20) Vicat, J., Fanchon, E., Strobel, P. and Duc, T. Q., *Acta Cryst.*, Vol. B42, pp. 162-167 (1986).
- 21) Abriel, W., Rau, F. and Range, K. J., *Mater. Res. Bull.*, Vol. 14, pp. 1463-1468 (1992).
- 22) Kanke, Y., Takayama-Muromachi, E., Kato, K. and Kosuda, K., *J. Solid State Chem.*, Vol. 115, pp. 88-91 (1995).
- 23) Khanna, S. K., Grüner, G., Orbach, R. and Beyeler, H. U., *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 47, pp. 255-257 (1981).
- 24) Bursill, L. A., *J. Solid State Chem.*, Vol. 69, pp. 355-359 (1987).

- (1987).
- 25) Watanabe, M., Mori, T., Yamauchi, S. and Yamamura, H., *Solid State Ionics*, Vol. **79**, pp. 376–381 (1995).
- 26) Latroche, M., Brohan, L., Marchand, R. and Tournoux, M., *J. Solid State Chem.*, Vol. **81**, pp. 78–82 (1989).
- 27) Kumada, N. and Kinomura, N., *J. Solid State Chem.*, Vol. **123**, pp. 285–290 (1996).
- 28) Kumada, N. and Kinomura, N., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, Vol. **34**, pp. 65–72 (1997).
- 29) Kumada, N. and Kinomura, N., *J. Solid State Chem.*, Vol. **147**, pp. 671–675 (1999).
- 30) Shannon, R. D., *Acta Cryst.*, Vol. **A32**, pp. 751–767 (1976).
- 31) Post, J. E., Von Dreele, R. B. and Buseck, P. R., *Acta Cryst.*, Vol. **B38**, pp. 1056–1065 (1982).