高温・高圧下の有機溶媒中におけるチタンアルコキシドとリン酸エステルとの共熱分解による耐熱性リン修飾酸化チタンナノ結晶の合成

河野将明・古島利美・古南 博・香川公司*・計良善也

近畿大学理工学部応用化学科, 577-8502 東大阪市小若江 3-4-1

*関西電力(株)総合技術研究所, 661-0974 尼崎市若王子 3-11-20

Synthesis of Thermally Stable, Phosphorus-Modified Titanium Oxide Nano-Crystals by Thermal Decomposition of Titanium Alkoxide and Phosphoric Ester in Organic Solvent of High Temperature and High Pressure

Masaaki KOHNO, Toshimi FURUSHIMA, Hiroshi KOMINAMI, Koji KAGAWA* and Yoshiya KERA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kinki University,
Kowakae, Higashi-Osaka-shi, Osaka 577-8502

*Technical Research Center, The Kansai Electric Power Co., Inc., Nakoji, Amagasaki-shi, Hyogo 661-0974

Phosphorous-modified titanium oxide (P-TiO₂'s) nano-crystals in anatase form were synthesized by thermal decomposition of mixtures of titanium(IV) isopropoxide and ethyl phosphate in toluene in autoclave at 300°C. These P-TiO₂'s had high rutile-transformation temperatures and maintained large specific surface areas even at elevated temperatures (550–800°C). For example, the product prepared from a mixture of Ti/P molar ratio of 19 transformed into rutile at around 1000°C, and it possessed a specific surface area of 54 m²·g⁻¹, even after calcination at 800°C for 1 h [Received October 2, 2000; Accepted December 11, 2000]

Key-words: Titanium oxide, Anatase, Rutile, Thermal stability, Nano-crystal

1. 緒 言

酸化チタン (TiO₂) は顔料や光触媒として用いられるだけでなく、優れた触媒担体であることが知られている^{1)~3)}。とくに酸化チタン-バナジウム系触媒は、アンモニア脱硝用の工業触媒として長年の実績がある。しかし、より厳しい窒素酸化物排出基準に対応するため、触媒の高性能化が求められている。高性能化の最も有効な手段の一つとして、担体である酸化チタンの比表面積を大きくし、バナジウム種の活性点を増やすことが挙げられる。また、触媒は高温で使用されるため、高温時の担体酸化チタンの凝着 (あるいは凝結) や比表面積の低下を抑制する、つまり熱安定性を向上させることが必要である。

一般に沈殿法や加水分解法、ゾル-ゲル法などを用いると大きな比表面積を有する無定形の含水酸化物が得られる。これを熱処理するとアナタース型酸化チタンが得られるがその結晶化の際に比表面積が急激に低下する^{4)~7)}。また、アナタースからルチルへの相転移が550°C付近から始まる^{5), 6)}。以上のことから、バナジウム系脱硝触媒の高性能化を目指す場合、大きな比表面積でかつ熱安定性に優れた酸化チタン担体を上記の手法で得ることは難しいと思われる。一方、酸化チタンの相転移を抑制するために修飾剤を添加する試みが行われており、酸化ニオブ (Nb₂O₅)⁸⁾ や、硫酸イオン (SO₄²⁻)⁹⁾、ケイ素 (シリカ, SiO₂)¹⁰⁾、リン¹¹⁾、酸化ランタン¹²⁾などが効果を示すことが報告されている。

Inoue ら¹³⁾は、アルミニウムアルコキシドとオルトケイ酸エチルの混合物をグリコール中で反応 (グリコサーマル反応) させて得られた生成物を焼成することでシリカ修飾アルミナを調製している。この試料ではアルミナ中にシリカが均一に高分散されておりα-アルミナへの相転移が抑制されるため、高い熱安定性が認められた¹³⁾。共沈法などの他の方法ではシリカの分散が難しく、得られた試料のα-アルミナへの相転移温度は低かった¹³⁾。このことは母体の酸化物中に修飾剤を均一分

散させることが熱安定性を高めるためには重要であることを示唆している。

著者は、高温高圧下、有機溶媒中における金属酸化物などの無機化合物の合成を検討し、水を用いた系では見られない特徴ある結果を得てきた^{14)~19)}。そのなかで、有機溶媒中に溶け込む少量の水を用いて、チタンアルコキシドを加水分解すると同時に水熱結晶化させる手法 (HyCOM 法, hydothermal crystallization in organic media) により、アナタース型酸化チタンのナノ結晶が得られること、また、これが高い熱安定性を示すことを見いだした²⁰⁾。酸化チタンの熱安定性を更に向上させるためには第2成分で修飾したナノ結晶性酸化チタンを合成することが有効であると考えられる。その際、前述のように第2成分を酸化チタン中に高分散させる必要がある。しかし、2種類の出発原料と水との反応性、たとえば加水分解速度などが大きく異なる場合には系内に水が存在する HyCOM 法を用いて修飾剤が高分散した酸化チタンを合成することは難しいと思われる。

本研究では、水を用いない新規な手法、高温・高圧下でチタンアルコキシドとリン酸エステルを有機溶媒中で共熱分解させる手法により、リンが高分散した酸化チタンナノ結晶の合成を試みた。得られた生成物の相転移挙動や熱安定性、リンの分散状態について検討した。

2. 実 験

リン修飾酸化チタンの合成には、図1に示すようなオートクレーブを用いた。チタンイソプロポキシド (関東化学, TIP) 25 g とリン酸トリエチル (関東化学, TEP) を所定のモル比になるようにガラス容器中のトルエン (関東化学) 70 cm³ に加えた。ガラス容器とオートクレーブの壁面の間にもトルエン 25 cm³ 入れ、系内を窒素で置換後、2.5°C·min⁻¹ の速度で300°Cまで昇温し、その温度で溶媒の自己発生圧 (約10 MPa) 下

Fig. 1. Reaction apparatus.

Fig. 2. XRD patterns of (a) PT_{∞} , (b) PT_{19} , (c) PT_9 , (d) PT_4 and (e) PT_1 .

で2 h 保持した。得られた生成物をアセトンで繰り返し洗浄後、室温で風乾した。以後、生成物を PT_X (X は仕込み Ti/P 比) で表す。たとえば、 Ti/P 比19の条件で得られた生成物を PT_{19} とする。

粉末X線回折 (XRD) は $Cu K\alpha$ 線を用いて理学電機製 RINT 2500 で測定した。熱重量分析 (TG) と示差熱分析 (DTA) は、理学電機製 TG-8101 を用いて、空気雰囲気下 ($100\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$) で測定した。X線光電子分光 (XPS) 測定は島津製作所製の ESCA-850 で $Mg K\alpha$ (1253 eV) を用いて $Cl 1s = 284.2\text{ eV}$ を基準として測定した。透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察は日本電子製 JEM-3010 で加速電圧 300 kV で行った。TEM の試料の調製は、蒸留水中、試料を超音波で分散させた後、支持膜付き銅グリッドに固定した。試料の比表面積の測定は BET 一点法 (窒素分圧 0.3) で測定した。生成物をマッフル炉 (アドバンテック東洋 KM160) 中、 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ の速度で目的の温度まで昇温し、その温度で 1 h 保持後、放冷することで焼成試料を得た。

3. 結果と考察

3.1 熱分解法によるリン修飾酸化チタンの合成

種々な Ti/P 比の条件で得られた生成物の XRD パターンを図 2 に示す。TEP が存在しないときはアナタース型酸化チタンが生成した (PT_{∞})。TEP が共存したときの結晶化生成物はいずれもアナタース型酸化チタンのパターンを示したが、修飾量の増加に伴いそのピークは弱くなり、リンがアナタースの結晶化を阻害していると考えられる。リンが大量に存在する条件で得られた PT_1 は無定形であった。 PT_{19} の TEM 写真を図 3 に示す。 PT_{19} は平均粒子径が 18 nm のナノ粒子の凝集体であることが分かった。この粒子径は XRD より求めた結晶子径 (19 nm) とほぼ一致し、また、孤立粒子全体にアナタースの 101 面 (0.3520 nm) の格子像がはっきりと見られたことから、 PT_{19} はナノ結晶の集合体であることが明らかとなった。

PT_{19} の TG-DTA の結果を図 4 に示す。TG 曲線においては緩やかな重量減少が 1000°C まで続き、総重量減少は 2.92% であった。DTA 曲線には $300\sim 400^\circ\text{C}$ の範囲で小さくブロードな

Fig. 3. TEM photographs of PT_{19} .

Fig. 4. TG-DTA curves of PT19.

発熱ピークと932°Cに明瞭な発熱ピークが観察された。前者の発熱ピークは溶媒であるトルエンや表面の有機残基の燃焼によるものであると考えられる。また、PT ∞ においては、有機残基の燃焼による発熱ピークは認められたが、アナターズからルチルへの相転移による明瞭なピークはみられなかった。PT19の932°Cのピークを除き両者の熱挙動はほぼ同じであった。このピークは後述するようにP-Ti系の複合化合物（以後PT化合物と略す）の結晶化によるものと考えられる。有機残基の分解後の高温まで続く緩やかな重量減少は表面水酸基の脱水や粒子間脱水によるものと考えられる。その他の試料、PT9、PT4、PT1の総重量減少はそれぞれ5.6、8.5、9.3%となり、リン修飾量の増加に伴い増加する傾向が認められた。これについても反応機構と関連づけて後述する。

それぞれの試料の比表面積を表1に示す。リン未修飾PT ∞ 及びリン修飾PT19の比表面積はナノ粒子を反映してそれぞれ85、83 m²·g⁻¹と大きな値を示した。更にリン修飾量を増加させると比表面積は大きくなった。前述のとおり、リン修飾量が増加すると、アナターズの結晶性が低下し、無定形部分の割合が増加したために比表面積が大きくなったと考えられる。

3.2 焼成の影響

PT ∞ 及びPT19をさまざまな温度で焼成して得られた試料のXRDパターンを図5に示す。PT ∞ を700°Cで焼成すると少量のルチル相が生成し、800°C焼成後には完全にルチル相へ転移した。一方、PT19を800°Cで焼成してもアナターズ相が維

Fig. 5. XRD patterns of the samples obtained by calcination of (1) PT ∞ and (2) PT19 at (a) 550°C, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C and (e) 1000°C.

Table 1. BET Specific Surface Area of the Samples

Calcination temp. / °C	Specific surface area / m ² ·g ⁻¹				
	PT ∞	PT19	PT9	PT4	PT1
---	85	83	91	118	199
550	70	78	89	109	181
700	26	68	72	57	4
800	3	54	28	19	---
900		22			

持され、ルチル相は全く見られなかった。CriadoとReal¹¹⁾は市販の結晶性酸化チタン (Degussa P-25) にリンを吸着させると、未処理のものに比べてルチルへの相転移温度が上昇することを報告しており、本試料においても同様にリンの修飾効果が見られた。更に温度を上げた900°C焼成後においてもアナターズ相が維持されていたが、極少量のPT化合物と思われる相が

生成した。したがって、PT19の熱分析（図4）において観察された932°Cの発熱ピークはこのPT化合物の結晶化によるものと考えられる。1000°C焼成後、ルチルの生成が見られたが、いまだアナターズが優勢であった。生成物の焼成に伴う結晶相の変化を表2にまとめた。PT9及びPT4においては、PT19より100°C低い温度でPT化合物の生成が認められた。また、無定形PT1においては800°Cの焼成後、アナターズ及びPT化合物がともに結晶化した。

次に、焼成に伴う物性の変化を調べた。PT ∞ におけるアナターズの結晶子径は焼成温度を上げていくと徐々に大きくなり、700°C焼成後は29 nmと大きくなった（図6）。これに対し、リン修飾PT19を800°C焼成しても、その結晶子径はほとんど変化せずリン修飾が酸化チタンの結晶成長を抑制することが分かった。PT19の800°C焼成試料のTEM写真（図7）には、粒子の結晶成長や凝着は見られず、また、XRDから求めた結晶子径（21 nm）とTEMに見られる粒子の平均径（22 nm）はよく対応していた。このことからリン修飾により酸化チタン粒子の凝着も抑制されていることが明らかとなった。焼成に伴う比表面積の変化（表1）をみると、PT ∞ の場合、550°C焼成後までは比較的大きな値を維持していたが、700°C付近から急激に低下しはじめた。一方、リン修飾PT19の場合、800°C焼成後も54 m²·g⁻¹ときわめて大きな値を示した。前述のようにリン修飾試料は高温焼成後も小さい粒子径を維持しているためこのような大きな比表面積を示したと結論できる。更にPT19を900°Cで焼成するとPT化合物が生成し、アナターズの結晶子径は37 nmと大きくなった。また、TEM観察から、粒子は凝着により大きく成長する様子が認められた。これに対応して、比表面積は22 m²·g⁻¹と低下した。チタンアルコキシドを常圧下で加水分解すると大きな比表面積（452 m²·g⁻¹）の無定形含水酸化チタンが得られたが、550°Cで焼成するとアナターズの結晶化・結晶成長が急激に進行し比表面積は著しく小さくなった（29 m²·g⁻¹）。PT ∞ との比較から結晶性の高いアナターズのナノ粒子を合成することが耐熱性向上に対して重要であると考えられる。TEPを共存させて加水分解法で得られた生成物（比表面積149 m²·g⁻¹）の場合も同様にアナターズの結晶化に伴い比表面積が急激に低下し（比表面積9 m²·g⁻¹）、リン修飾の効果はほとんどみられなかった。これらの結果から、ナノ結晶性アナターズに対してリン修飾の効果が著しく高いことが明らかになった。

3.3 耐熱性に対するリン修飾量の影響

種々なモル比で得られた試料に対する焼成温度の影響について検討した。PT9, PT4は700°C焼成後もアナターズ相を維持し、ルチル相の生成は見られなかった（表2）。更に800°Cで焼

Fig. 6. Effect of calcination temperature on the crystallite size of anatase in (a) PT ∞ and (b) PT19.

Fig. 7. TEM photograph of the sample obtained by calcination of PT19 at 800°C.

成するとわずかにPT化合物が生成した。PT1は700°C焼成後も無定形であったが、800°Cに温度を上げるとアナターズ相が

Table 2. Phase Transformation of the Samples

Calcination temp. / °C	Crystal phase				
	PT ∞	PT19	PT9	PT4	PT1
----	A	A	A	A	amor.
550	A	A	A	A	amor.
700	A>>R	A	A	A	amor.
800	R	A	A, U	A, U	A, U
900		A, U			
1000		A, U, R			

A: anatase, R: rutile, U: unknown (P-Ti compound)

結晶化するとともに PT 化合物の生成も認められた。一般に無定形含水酸化チタンのアナタース相への結晶化温度は300～450℃であるが、PT1の場合、リンが多量に存在するためにアナタース相への結晶化が妨げられたものと考えられる。

焼成に伴う比表面積の変化を見ると(表1), PT19が最も小さく耐熱性が高く, リン修飾量が多いものほど比表面積の低下が著しく耐熱性は低下した。DTAで見られる PT 化合物の生成温度は PT19が最も高く, PT9, PT4 でそれぞれ813, 809℃と PT19と比べて低くなった。以上の結果から, 少量のリン修飾によりアナタース相からルチル相への相転移が抑制され, 800℃焼成後も大きな比表面積を維持するが, 過剰のリン修飾試料ではむしろ高温焼成時に PT 化合物が生成するために耐熱性は低下することが分かった。

3.4 リン修飾酸化チタンの XPS 測定

さまざまなモル比で得られた試料の表面状態を XPS により検討した。比較のために酸化チタン(触媒学会参照触媒 JRC-TiO-2)と Na_2HPO_4 (関東化学)について測定した。いずれの試料においても, Ti2p スペクトルのピーク値は458.0～458.3 eV にみられ, 比較試料の JRC-TiO-2 (458.2 eV) とほとんどかわらなかった。一方, P2p スペクトルのピーク値は132.6～132.9 eV に見られ, 比較試料 Na_2HPO_4 (135.5 eV) と大きく異なった。このことから Ti に結合した PO_4 種の存在が示唆される。O1s スペクトル(図8)については, 529.3 eV のピークに加えて530.6 eV にショルダーピークが観察された。前者のピークは酸化チタンの O1s の位置(529.8 eV)とよく一致したが, 後者は Na_2HPO_4 の O1s の位置(533.3 eV)とはかな

り異なっていることより, チタンとリンに結合した酸素種によるものと考えられる。以上の結果から, PT19 中には Ti-O-Ti 結合と Ti-O-P 結合が存在すると考えられ, かつ, P-O-P 結合は存在しない, あるいは, かなり少ないと考えられる。アナタース構造に基づく PT19 の格子定数は $a_0 = 0.3796 \text{ nm}$, $c_0 = 0.9459 \text{ nm}$ と求められ, とくに c_0 は文献値(0.9514 nm)²¹⁾と比較するとかなり小さかった。酸化チタンとシリカ(あるいはアルミナ)の固溶体の格子定数に関する研究において固溶量の増加に伴い c_0 が小さくなることが報告されている^{22), 23)}。したがって, 本手法で合成した PT19 中にリンは酸化チタンに固溶している, あるいは高分散していると結論した。また, リン修飾量を増加させると O1s スペクトルにおいて, Ti-O-P 結合が Ti-O-Ti 結合より優勢になった。これはリン修飾量の増加に伴い酸化チタン表面のリン濃度も同様に高くなることに対応している。しかし, いずれの試料においても P-O-P 結合によるピークは明確には観察されずリンは高分散していることを示している。

PT19の800℃焼成後の試料において, Ti2p スペクトルは変化が見られず, O1s スペクトルには Ti-O-Ti 及び Ti-O-P ピークに加えて新しいショルダーピークが533.1 eV に見られた。 Na_2HPO_4 の P-O-P ピーク位置(533.3 eV)とよく一致することから恐らく P-O-P 結合によるものと思われる。酸化チタンに分散あるいは固溶していたリンが焼成に伴い粒子表面に析出し, 表面のリン濃度が増加した結果, リンの縮合が進行したと考えられる。

3.5 リン修飾酸化チタンの生成機構と熱安定化機構

次に本手法における TIP と TEP の共熱分解の反応機構を示す(Scheme)。本反応条件下で TIP は熱分解しアナタース型酸化チタンが得られた(PT ∞)。この場合, TIP 中の TiO-C 結合が開裂することで生成した Ti-O $^-$ 種が別の TIP を攻撃して Ti-O-Ti 結合を生じ, アナタース構造を形成すると考えられる。一方, TEP のみを同条件で加熱しても熱分解しなかった。したがって, TIP と TEP 共存下では, Ti-O-Ti 結合の形成に加えて, Ti-O $^-$ が TEP を攻撃して Ti-O-P 結合を形成する過程も同時に進行すると考えられる。TEP 自身は熱分解しないため, P-O-P 結合の形成は不可能である。したがって, リンは Ti-O-P 結合を介してアナタース骨格に取り込まれると考えられる。また, アナタース骨格に取り込まれず表面に存在しているリン種は, リン1原子当たり一つあるいは二つの未分解のエステル結合を有していると考えられる。熱分析において観察された発熱を伴う重量減少はこれら残留有機物の燃焼によるものと考えられる。リンの修飾量を増加させるとエステル結合を開裂させる攻撃種である TIP のリンに対する割合が減少し, 未開裂のエステル結合の数が多くなるため重量減少率が増加すると考えられる。

酸化チタンの相転移抑制に対するリン¹¹⁾あるいはケイ素(シリカ)¹⁰⁾修飾の効果が報告されている。Criado と Real¹¹⁾は酸化チタンに化学吸着したリンが酸化チタンの表面イオンの可動性を妨げるために相転移を抑制すると考察しており, また, Suyama と Kato¹⁰⁾は TiO_2 - SiO_2 において修飾量が増加すると TiO_2 表面を SiO_2 で覆うため TiO_2 の結晶成長や相転移を阻害することを報告している。また, アルミナの熱安定性向上のためにシリカ修飾剤の添加が検討されており^{13), 24)～28)}, 同様な機構が提案されている。しかし, 常法では修飾剤を原子レベルで分散させることは難しい。近年, Inoue ら¹³⁾は, グリコールを溶媒に用いるグリコサーマル法によりケイ素(シリカ)が高分散したシリカ修飾アルミナを合成し, これがきわめて高い熱安

Fig. 8. O1s XPS spectra of (a) TiO_2 (JRC-TiO-2), (b) Na_2HPO_4 , (c) PT19 and (d) PT1.

Scheme

定性を示すことを見いだしている。その安定化機構として高分散したシリカがアルミナの相転移を抑制しているためであると報告している。本手法により合成されたリン修飾酸化チタンの場合、先述のように反応機構上、リンはアナターズ中に高分散されている。したがって、その高い熱安定性の大きな要因として、Inoue らが提案しているように結晶格子内に分散（あるいは固溶）したリンがアナターズ相の相転移を抑制することが挙げられる。また、リンは結晶内に分散しているのと同様に結晶表面にも分散している。この表面分散リン種が結晶（粒子）の凝着やルチルの核形成を抑制していることも考えられる。

4. 結 論

少量のリン酸エステルとチタンアルコキシドを有機溶媒中 300℃で共熱分解させることによりリン修飾アナターズ型酸化チタンを得ることができた。この試料は 800℃焼成後もアナターズ相を維持し、54 m²·g⁻¹ というきわめて大きな比表面積を示した。これは出発原料の熱分解過程で酸化チタン中に高分散状態で取り込まれたリンが酸化チタンの結晶成長や凝着等を抑制したためであると考えられる。高い耐熱性を得るためには合成段階で酸化チタンが結晶化しており、後焼成時の結晶化による粒成長や凝着を回避すること、及びリンが酸化チタン中に高分散していることが重要であることが明らかとなった。また、リンの修飾量は 10 mol% 以下 (Ti/P 比 19 程度) がよいことが分かった。

文 献

- Matsuda, S. and Kato, A., *Appl. Catal.*, **8**, 149-65 (1983).
- Inomata, M., Miyamoto, A. and Murakami, Y., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1980**, 233-34.
- Luck, F. A., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **100**, 781-800 (1991).
- Montoya, I. A., Viveros, T., Dominguez, J. M., Canales, L. A. and Schifter, I., *Catal. Lett.*, **15**, 207-17 (1992).
- Ding, X.-Z., Qi, Z.-Z. and He, Y.-Z., *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 21-22 (1995).
- Ding, X.-Z., Liu, L., Ma, X., Qi, Z.-Z. and He, Y.-Z., *J. Mater. Sci. Lett.*, **13**, 462-64 (1994).

- Anilkumar, G. M., Damodaran, A. D. and Warriar, K. G. K., "Catalyst Materials for High-Temperature Processes," Ed. by Ramesh, K. S., Misono, M. and Gai, P. L., *Am. Ceram. Soc., Westerville* (1997) pp. 93-103.
- Hishita, S., Takata, M. and Yanagida, H., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **86**, 631-32 (1978).
- Kurosaki, A. and Okazaki, S., *J. Chem. Soc. Japan*, **1976**, 1816-21 [in Japanese].
- Suyama, Y. and Kato, A., *J. Ceram. Soc. Japan (Yogyo-Kyokai-Shi)*, **86**, 119-25 (1978) [in Japanese].
- Criado, J. and Real, C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **79**, 2765-71 (1983).
- LeDuc, C. A., Campbell, J. M. and Rossin, J. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 2473-76 (1996).
- Inoue, M., Otsu, H., Kominami, H. and Inui, T., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 295-306 (1996).
- Kominami, H., Matsuo, K. and Kera, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 2506-08 (1996).
- Kominami, H., Onoue, S.-I., Matsuo, K. and Kera, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1937-40 (1999).
- Kominami, H., Matsuo, K. and Kera, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**, 3035-37 (1998).
- Kominami, H., Onoue, S.-I., Nonaka, S. and Kera, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, **107**, 682-85 (1999) [in Japanese].
- Kominami, H., Kato, J.-I., Takada, Y., Doushi, Y., Ohtani, B., Nishimoto, S.-I., Inoue, M., Inui, T. and Kera, Y., *Catal. Lett.*, **46**, 235-40 (1997).
- Kominami, H., Murakami, S., Kato, J.-I., Kera, Y., Inoue, M., Inui, T. and Ohtani, B., *J. Mol. Catal. A*, **144**, 165-71 (1999).
- Kominami, H., Kohno, M., Takada, Y., Inoue, M., Inui, T. and Kera, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3925-31 (1999).
- JCPDS Card No. 21-1272.
- Yoshinaka, M., Hirota, K. and Yamaguchi, O., *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 2749-53 (1997).
- Yamaguchi, O. and Mukaida, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 330-33 (1989).
- Wakao, Y. and Hibino, T., *Nagoya Kogyo Shikensho Hokoku*, **11**, 588-95 (1962) [in Japanese].
- Espie, A. W. and Vickerman, J. C., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **80**, 1903-13 (1984).
- Stacey, M. H., *Br. Ceram. Trans. J.*, **87**, 168-72 (1988).
- Yoldas, B. E., *J. Mater. Sci.*, **11**, 465-70 (1976).
- Gani, M. S. J. and McPherson, R., *J. Mater. Sci.*, **12**, 999-1009 (1977).