チタン酸層間化合物の合成と機能

多賀谷 英 幸* 千葉 耕 司**

単位結晶層が互いに積み重なった無機層状化合物の中には、その2次元層状構造を破壊することなく層間に種々のイオンや分子または化合物をゲストとして挿入できうるものがある。このような挿入反応をインターカレーションと言い、得られる生成物は層間化合物またはインターカレーション化合物と呼ばれている⁽¹⁾。図1にはグラファイト層状結晶をホストとした場合のインターカレーションの概念を示すが、層間距離 d の変化が重要なパラメーターとなる。このような層間化合物は、原子あるいは分子レベルといったナノメートルオーダーでの複合材料であり、機能材料として近年大きな注目を集めている⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。

一方、一般式 $A_2O \cdot nTiO_2$ (A はアルカリ金属、以下同)で表されるチタン酸塩のうち、 $n=2 \sim 4$ の化合物は、アルカリ金属イオンをゲストとする層間化合物であることが知られている⁽⁵⁾。同様な層状化合物である遷移金属ジカルコゲン化物等と比べ酸化物は比較的安定であり、またチタン酸は繊維状で合成されうると興味深い性質を有する。ここでは、チタン酸層間化合物の合成およびその機能につい

て概説する。

1. チタン酸塩層状化合物

$A_2O \cdot nTiO_2$ 系列のチタン酸塩の中で、 $K_2Ti_2O_5$ ⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾、 $Na_2Ti_3O_7$ ⁽⁹⁾ および $K_2Ti_4O_9$ ⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾ が層状構造を有することが知られている。これらチタン酸塩層状化合物は、炭酸塩と二酸化チタンを原料とし、種類にもよるが1223 Kから1573 Kで容易に合成される。また4価であるTiの一部を5価のNbやTaの金属で置換した $KTiMO_5$ ($M=Ta, Nb$)⁽¹³⁾、 $CsTi_2NbO_7$ ⁽¹⁴⁾、 $A_{1-x}(Ti_{1-x}M_{1+x})O_5$ ⁽¹⁵⁾ や $A_3Ti_5MO_4$ ⁽¹⁶⁾ も層状構造を有することが知られている。

図2および図3に、一例として $KTiNbO_5$ の層状構造および合成した $KTiNbO_5$ のX線回折パターンを示す。ホスト層は TiO_6 および NbO_6 八面体が頂点および稜を共有して連結した層状構造であり、 $|TiNbO_5|$ ユニットはアニオン層である。ゲストとしてのKカチオンは層間を占有している。X線回折パターンより求めた格子定数 a は

図1 無機層状結晶(グラファイト)のインターカレーション概念図(d, d' : 層間距離)。

* 山形大学助教授；工学部物質工学科

** 山形大学教授；工学部物質工学科

Preparation and Properties of Layered Titanates;
Hideyuki Tagaya, Koji Chiba (Faculty of Engineering,
Yamagata University, Yonezawa)

Keywords: layered titanates, ion exchange, intercalation, photocatalytic reaction

1992年1月6日受理

0.646 nm, b は 0.379 nm, c は 1.847 nm である。

2. チタン酸層間化合物の合成

(1) チタン酸塩のインターカレーション

チタン酸ホスト層はアニオンであり、その電荷不足を補

図2 KTiNbO_5 の構造.

うためカチオンが層間に存在する。チタン酸と同様にアニオンホスト層を有する粘土類では、カチオンの他アミン類など極性の高い有機化合物が容易にインターカレーションされている⁽¹⁾。しかしながらチタン酸塩の場合、アミン類など有機化合物は直接的にはインターカレーションされにくい。例えば KTiNbO_5 とトリエチルアミンやトリブチルアミンを、353 K, 86.4 ks で加熱処理しても全くインターカレーションを起こさない。 KTiNbO_5 はこの条件ではわずかに塩化アンモニアとの反応によりアンモニアをインターカレーションするのみであった⁽¹⁷⁾。一方チタン酸塩を酸で洗うことにより、層状構造を保持したままチタン酸が得られる。例えば KTiNbO_5 の塩酸処理によって得られる HTiNbO_5 や、その H-D (重水素) 交換により得られる DTiNbO_5 の構造が明らかにされている⁽¹⁸⁾。それによれば HTiNbO_5 の格子定数 a は 0.653 nm , b は 0.378 nm , c は 1.668 nm である。H を D に交換しても格子定数はほとんど変わらない。 c の減少からも明らかであるが、酸処理により層間の酸素-酸素の距離が $0.321 \sim 0.373 \text{ nm}$ から $0.250 \sim 0.258 \text{ nm}$ へと小さくなる。すなわち $|\text{TiNbO}_5|$ 層間が狭くなっていることが分かる。この HTiNbO_5 からは、 KTiNbO_5 では起きなかったアミンなど有機化合物のインターカレーションが確認できている。後述するように層間内ではプロトンは水素結合をしているが、このプロトンが弱酸点として働き、アミンなどの塩基性を示す化合物との反応、すなわちインターカレーション反応が起きやすくなっていると考えられる。

2θ	強度	hkl	$d(\text{nm})$ (報告値)
9.54°	36	002	0.926 (0.924)
16.70°	25	102	0.530 (0.529)
19.92°	11	103	0.445 (0.446)
23.88°	18	011	0.372 (0.371)
27.56°	100	200	0.323 (0.323)
30.90°	64	203	0.289 (0.286)
32.22°	41	106	0.278 (0.278)
36.51°	10	107	0.246 (0.244)
41.62°	15	108	0.217 (0.217)

2θ	強度	hkl	$d(\text{nm})$ (報告値)
43.14°	9	302	0.210 (0.210)
44.56°	10	303	0.203 (0.203)
46.58°	4	304	0.195 (0.195)
47.86°	21	020	0.190 (0.190)
48.92°	8	305	0.186 (0.186)
51.88°	8	306	0.176 (0.176)
52.66°	10	209	0.174 (0.173)
57.14°	4	400	0.161 (0.162)
58.90°	14	403	0.157 (0.156)

図3 KTiNbO_5 の X 線回折パターン.

なお HTiNbO_5 とアンモニアとの反応により得られる $\text{NH}_4\text{TiNbO}_5$ の格子定数⁽¹⁹⁾は, KTiNbO_5 と塩化アンモニアとの反応で得られた層間化合物の格子定数と一致している⁽¹⁷⁾.

(2) チタン酸への直鎖アルキルアミンのインターカレーション

HTiNbO_5 への直鎖アルキルアミンのインターカレーション反応は, Raveau⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾ や吉川⁽²³⁾⁽²⁴⁾ らにより先駆的になされている. 炭素数 8 までの直鎖アルキルアミンについて直接的インターカレーションが試みられており, 格子定数 c は 5.27 nm まで大きくなることが報告されている.

当研究室では, 炭素数 18 までの直鎖アルキルアミンについてインターカレーションを行った⁽¹⁷⁾. 出発物質の HTiNbO_5 およびアミンのインターカレーションに伴う X 線回折パターンの変化は図 4 のとおりである. インターカレーションにより (002) が低回折角に移動し, その程度はアミンの炭素数が大きいほど顕著である. (200) および (020) にはほとんど変化がない. (002), (200), (020) の回折角から計算した格子定数は表 1 のとおりである. インタ

表 1 直鎖アルキルアミン-チタン酸層間化合物の格子定数.

略号	直鎖アルキルアミン	格子定数 (nm)		
		a	b	c
C3	プロピルアミン	0.649	0.368	3.383
C4	ブチルアミン	0.648	0.370	3.757
C5	ペンチルアミン	0.648	0.380	4.164
C6	ヘキシルアミン	0.648	0.378	4.551
C7	ヘプチルアミン	0.648	0.368	4.988
C8	オクチルアミン	0.643	0.377	5.383
C9	ノニルアミン	0.646	0.378	5.318
C10	デシルアミン	0.642	0.378	5.808
C13	トリデシルアミン	0.657	0.378	6.306
C14	テトラデシルアミン	0.640	0.380	7.236
C16	ヘキサデシルアミン	0.644	0.380	7.881
C18	オクタデシルアミン	0.640	0.384	8.654

ーカレーションにより, ホスト層そのものの変化はなく層間のみが拡張していることが明瞭に分かり. オクタデシルアミンでは, 格子定数 c は 8.65 nm にまで大きくなった.

このようにして得られた層間距離 d と直鎖アルキルアミンの炭素数との関係を図 5 に示す. KTiNbO_5 からのインターカレーションも試みている Lambert らの結果⁽²⁵⁾な

図 4 チタン酸および直鎖アルキルアミン層間化合物の X 線回折パターン (C の次の数字は直鎖アルキルアミンの炭素数).

図5 チタン酸層間化合物における層間距離 d と直鎖アルキルアミンの炭素数との関係。

ど他研究者の結果も示すが、炭素数の増大とともに層間距離 d が増大する傾向は、炭素数が10以上に大きくなっても変わらないことが分かる。

ゲストとして用いている直鎖アルキルアミンの大きさは分子力場計算(MM2)により求めることができる。デシルアミンの計算結果を図6に示すが、末端水素原子の大きさまで考慮した長さは約1.61 nmである。炭素数が2増える毎に0.254 nm大きくなる。このようにしてMM2計算で求めた直鎖アルキルアミンの大きさと炭素数の関係を図7に示す。図5と図7を重ねてみると、図5の層間距離 d の方が、実線で示したアミン1分子の大きさよりも大きくなっていることが分かる。このことはホスト層の厚みだけでは説明できず、層内でゲストが複数重なり合っ

図6 MM2計算により求めたデシルアミンの構造。(番号1~10:炭素, 11:窒素, 12~34:水素)

図7 直鎖アルキルアミンの炭素数とMM2計算により求めたアミンの長さの関係。

ていることを示唆している。直鎖アルキルアミンが、2分子直列になった場合の大きさを図7中に点線で示す。この値は、アミンが層平面に90°すなわち垂直に立っている時の層間隔の増大と考えてよい。これらを図5の層間距離と比べると、炭素数の小さいアミンの場合アミン2分子の大きさは層間距離 d よりも若干大きい程度であったが、炭素数が大きくなると層間距離 d の方がかなり小さくなった。

層内に存在するプロトンは、ホスト層の酸素と水素結合によりHO-(Ta, Nb)を形成していると考えられる。Lambert らは、ゲストであるアミン(RNH₂)層間内表面でRNH₃⁺……O-(Ta, Nb)を形成していると考えしている⁽²⁵⁾。この考察に従えば、アミンはアミノ基をホスト層内表面に付け、ある角度を持って層内に存在していることが考えられる。一方、熱天秤により測定したチタン酸層間化合物の組成式(RNH₃)_xH_{1-x}TiNbO₅中の x は図8のようになり、炭素数の増大とともに直線的に減少した。

以上のように、炭素数の増大とともに層内に存在するアミンの数が減少しかつ層間距離はアミン2分子直列の大きさよりも小さくなることが分かった。図9および図10にはそれぞれデシルアミンおよびトリデシルアミンをインターカレートさせた時の概念図を示した。図9に示すように層平面に対するアミンの角度90°よりも小さくなっており、かつ炭素数が増大すると図10に示すようにアミン分子のオーバーラップが起きるものと推察される。

図8 直鎖アルキルアミン-チタン酸層間化合物の組成式 $(\text{RNH}_3)_x\text{H}_{1-x}\text{TiNbO}_5$ における x .

図9 デシルアミン-チタン酸層間化合物の概念図.

なおチタン酸ホストとして HTiNbO_5 以外に $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ などへの直鎖アルキルアミンのインターカレーションが報告されている⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾.

(3) チタン酸への直鎖アルキルアミン以外の有機化合物のインターカレーション

HTiNbO_5 へはヒドラジン(格子定数 $c=2.13$ nm, 以下同), ジ-n-プロピルアミン(3.33 nm), トリ-n-ブチルアミン(3.93 nm), イソプロピルアミン(3.02 nm), イソブチルアミン(3.64 nm), イソヘプチルアミン(4.00 nm)など

図10 トリデシルアミン-チタン酸層間化合物の概念図.

のインターカレーションが報告されている⁽²⁰⁾⁽²³⁾. 表2には, 当研究室で使用した3種のアミンについて, MM2より計算された最長部分の長さを示した. トリエチルアミンおよびトリブチルアミンとも中心炭素からのびるエチル基, ブチル基は同一平面上にある. 得られた層間化合物における層間距離からチタン酸の層間距離を差し引いた値は, 表3のように3種のアミンの最長部分の長さとはほぼ

表2 非直鎖アルキルアミンインターカレーションによるチタン酸層間距離の増大.

アミ ン	アミンの最大長 (nm)	層間距離の増大値 (nm)
トリエチルアミン	0.92	0.810
ジプロピルアミン	1.09	1.056
トリブチルアミン	1.31	1.383

表3 トリデシルアミン-チタン酸層間化合物から得られた各種層間化合物の格子定数.

有機化合物	格 子 定 数 (nm)		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
ビリジン	0.650	0.380	2.348
4-アミノビリジン	0.643	0.368	2.530
3-アミノビリジン	0.652	0.379	4.646

等しかった⁽¹⁷⁾。これはこれらアミンの平面が、層平面と垂直になって存在していることを示唆している。

また $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ へのエチレンジアミンや p-フェニレンジアミンのインターカレーションが報告されており、化学組成と層間隔の増大値から p-フェニレンジアミンはホスト層表面に立ってかなり密に充填していることが示唆されている⁽²⁷⁾。

一方、 pK_A が 6 より小さいピリジン、アニリン、アセトアミドなどは、 HTiNbO_5 中へはインターカレーションされないことが報告されている⁽²¹⁾。ホストが遷移金属ジカルコゲンなど中性分子の場合、(1)ゲストからホスト層への電荷移動反応と、(2)層内への挿入反応、が律速となることが知られている⁽¹⁾⁽³⁾。そこで(2)を念頭に置き、チタン酸を一度トリデンルアミンでインターカレーションさせ続いて種々の有機化合物と反応させることを試みた⁽¹⁷⁾。その結果、ピリジン、4-アミノピリジンおよび3-アミノピリジンが新たにインターカレートされることが分かった。格子定数を表 3 に示す。このような多段階インターカレーション法は応用性が大きく、種々の有機化合物を取込ませた新規層間化合物を得るうえでかなり有用な方法であると言えよう。

3. チタン酸層間化合物の機能

(1) イオン交換

$\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ や $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ を酸処理して得られるチタン酸はアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンをプロトンと交換する能力を有していることが知られている⁽²⁸⁾。 $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ も酸処理によりイオンを交換する能力を有す⁽²⁹⁾。またイオン交換反応により $\text{Ti}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ と $\text{Al}(\text{A}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ag})$ から、 $\text{A}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ が得られることが報告されている⁽³⁰⁾。水熱合成により得られた $(\text{Li}_{1.81}, \text{H}_{0.19})\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ は容易にアルカリ金属を交換するが、その交換量は pH に存在し、 $\text{pH} > 6$ では $\text{K} < \text{Na} < \text{Li}$ であり $\text{pH} < 6$ では $\text{Li} < \text{K} < \text{Na}$ であった⁽³¹⁾。 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 繊維から作製したチタン酸($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)繊維を用いた場合、イオン交換量はイオンの種類と pH に依存し、その大きさはほぼ $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$, $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$ の順序である。また脂肪族アミンとの層間化合物を出発物質とするイオン交換も試みられており、 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ よりも $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_{0.78}\text{H}_{1.22}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ や $(\text{n-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3)_{0.81}\text{H}_{1.19}(\text{Ti}_3\text{O}_7)$ の場合に、より多くのアルカリ土類金属がイオン交換されることが明らかにされている⁽³²⁾。興味ある応用として希土類元素イオンの交換反応が考えられている。希土類元素を含む蛍光体やレーザー材料は従来高温反応で作られているが、チタン酸へのイオン交換反応で低温で合成できればより効率的な合成法となる。 $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ および $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ への Eu^{3+} および Tb^{3+} の取込みおよびその蛍光特性が報告されている⁽³³⁾。

一方これらチタン酸のイオン交換特性を利用すれば高レベル放射性廃液中の Cs, Sr を交換反応で選択的に分離し、さらに固定化することができる⁽³⁴⁾。 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ を酸処理し、 H^+ イオンを Cs イオンと交換することで $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ が得られる。イオン交換反応には pH 依存性があり、中性付近が効果的である。これに Al_2O_3 を添加・焼成することでトンネル構造を有するセシウムブリデライト $\text{Cs}_2\text{Al}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ に変化する。Cs イオンはトンネル構造内に閉じ込められ、ほとんど溶出しないことが確認されている。 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ も効果的である⁽³⁵⁾。

(2) 合成前駆体

トンネル構造を有する $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{18}$ は断熱材、絶縁材やプラスチック補強材等への利用が期待されるが、長繊維化が困難である。そこで層状構造であるが長繊維化が容易である $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ を合成し、K イオンを溶出させることで長繊維状態を維持したまま $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{18}$ 相へ変換させる試みがなされている⁽³⁶⁾⁽³⁷⁾。また $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot 1.2\text{H}_2\text{O}$ の K および Rb の $1/2$ 置換相を加熱脱水することにより、隣接した層同士がトポタクティックに縮合し、1 次元トンネル構造を特徴とする八チタン酸塩 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ および $\text{Rb}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ が得られている。これらはトンネル内に陽イオンに占有されていない大きな空隙を含むため触媒材料、イオン導電体等への利用が期待される⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾。

(3) 光触媒

光触媒として層状構造を有する化合物を用いた系による水の完全分解反応が堂免らにより試みられている⁽⁴⁰⁾が、層状チタン酸塩も効果的であることが知られている。 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ および $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ およびその酸処理化合物すべてが効果的な水の光分解触媒になりうるが、623 K で焼成した $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 単独を用いた場合でも、水の分解により $3.06 \times 10^{-8} \text{ mol/s}$ の水素生成が確認されている⁽⁴¹⁾。この値は、著名な水の光分解触媒である白金担持 TiO_2 を用いた場合の水素生成 $4.72 \times 10^{-8} \text{ mol/s}$ に近い値である。 CsTiNbO_5 や $\text{CsTiNb}_2\text{O}_7$ で表されるチタンニオブ酸塩およびその酸処理化合物も効果的である⁽⁴²⁾。

(4) その他

無機質をかなり強固に取込んだ高分子共重合体を得ることを目標に、チタン酸中への高分子モノマーのインターカレーションが試みられている。エチレンジアミンや p-フェニレンジアミンが $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 中に取込まれることが報告されている⁽²⁷⁾。エチレンジアミンの場合、層間隔は 0.29 nm 増大していることから、ゲスト分子はその分子軸をホスト層に対して平行にインターカレーションしているものと推察されている。他方エチレングリコールやビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレートは 2.42 Ms でもインターカレーションは確認されていない。

層間化合物は、その内部の空間を利用した分離・分別材料、イオン交換材料、形状選択的触媒などのほか、層間化合物自身が光・電子機能材料等への利用が考えられる。層間化合物の内外表面のすべてが利用可能であり、表面・界面現象の利用など更なる応用展開が期待される。

文 献

- (1) 加藤忠蔵, 黒田一幸: 層間化合物の開発と応用, シーエムシー, (1985).
- (2) 竹本喜一, 宮田幹二, 木村恵一: 包接化合物 基礎から未来技術へ, 東京化学同人, (1989), 58-68.
- (3) H. Tagaya, T. Hashimoto, M. Karasu, T. Izumi and K. Chiba: Chem. Lett., (1991), 2113.
- (4) H. Tagaya, K. Tsunaki, M. Hasegawa, M. Karasu and K. Chiba: Bull. Yamagata Univ., **22**(1992), 21.
- (5) 藤木良規, 小松 優, 佐々木高義: セラミックス, **19**(1984), 126.
- (6) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta Chemica. Scandinavica, **15**(1961), 663.
- (7) S. Andersson and A. D. Wadsley: Nature, **187**(1960), 499.
- (8) C. E. Bamberger, G. M. Begun and C. S. MacDougall: Appl. Spectroscopy, **44**(1990), 30.
- (9) S. Andersson and A. D. Wadsley: Acta Cryst., **14**(1961), 1245.
- (10) 藤木良規: 窯業協会誌, **91**(1983), 189.
- (11) 藤木良規, 大坂俊明: 窯業協会誌, **90**(1982), 19.
- (12) 清水紀夫, 橋本甲四郎, 柳田博明: 窯業協会誌, **84**(1976), 28.
- (13) A. D. Wadsley: Acta Cryst., **17**(1964), 623.
- (14) M. Hervieu and B. Raveau: J. Solid State Chem., **32**(1980), 161.
- (15) H. Rebbah and G. Desgardin: J. Solid State Chem., **31**(1980), 321.
- (16) M. Hervieu, H. Rebbah, G. Desgardin and B. Raveau: J. Solid State Chem., **35**(1980), 200.
- (17) 多賀谷英幸, 三谷賢二, 栗野 宏, 鳥 マサ, 千葉耕司: 化学工学会米沢大会, (1991), C210.
- (18) H. Rebbah, J. Pannetier and B. Raveau: J. Solid State Chem., **41**(1982), 57.
- (19) H. Rebbah, G. Desgardin and B. Raveau: Mater. Res. Bull., **14**(1979), 1125.
- (20) H. Rebbah, M. M. Borel and B. Raveau: Mater. Res. Bull., **15**(1980), 317.
- (21) H. Rebbah, M. M. Borel, M. Bernard and B. Raveau: Rev. Chimie minerale, **18**(1981), 109.
- (22) B. Raveau: Rev. Chimie minerale, **21**(1984), 391.
- (23) S. Kikkawa and M. Koizumi: Mater. Res. Bull., **15**(1980), 533.
- (24) S. Kikkawa and M. Koizumi: Physica, **105B**(1981), 234.
- (25) J. F. Lambert, Z. Deng, J. B. D'Espinose and J. J. Fripiat: J. Colloid. Int. Sci., **132**(1989), 337.
- (26) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi: Polyhedron, **2**(1983), 741.
- (27) 吉川信一, 劉 有 恒, 高橋真理, 金丸文一: 日本化学会誌, (1991), 1301.
- (28) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi: J. Phys. Chem., **86**(1982), 5023.
- (29) H. Rebbah, M. Hervieu and B. Raveau: Mat. Res. Bull., **16**(1981), 149.
- (30) M. Dion, Y. Piffard and M. Tournoux: J. Inorg. Nucl. Chem., **40**(1978), 917.
- (31) M. Sugita, M. Tsuji and M. Abe: Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**(1990), 1978.
- (32) H. Izawa, S. Kikkawa and M. Koizumi: J. Solid State Chem., **69**(1987), 336.
- (33) 井沢 一, 吉川信一, 小泉光恵: 日本化学会誌, (1987), 397.
- (34) 藤木良規: 固体物理, **16**(1981), 50.
- (35) Y. Fujiki, Y. Kamata and N. Ohta: Chem. Lett., (1980), 1023.
- (36) 藤木良規, 太田進啓: 窯業協会誌, **88**(1980), 111.
- (37) 太田進啓, 藤木良規: 窯業協会誌, **88**(1980), 1.
- (38) 佐々木高義, 藤木良規, 北見喜三: 日本化学会第62秋季年会, (1991・札幌), 3D502.
- (39) 佐々木高義, 藤木良規: 日本化学会第57秋季年会, (1988・仙台), 4F207.
- (40) 堂免一成: 化学と工業, **42**(1989), 210.
- (41) M. Shibata, A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya and T. Onishi: Chem. Lett., (1987), 1017.
- (42) T. Sekine, Y. Yoshimura, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya and T. Ohnishi: Bull. Chem. Soc. Jpn., **63**(1990), 2107.