

X線分析の進歩 第44集 (2013) 抜刷
Advances in X-Ray Chemical Analysis, Japan, 44 (2013)

アグネ技術センター
ISSN 0911-7806

X線回折法によるジルコニア結晶化過程に対する 金属イオン添加効果の検討

寺町 葵, 山下和秀, 山本 孝

Effects of Metal Ion Addition on the Crystalline Phase of Zirconium Dioxide Studied by X-Ray Diffraction Spectrometry

Aoi TERAMACHI, Kazuhide YAMASHITA and Takashi YAMAMOTO



X線回折法によるジルコニア結晶化過程に対する 金属イオン添加効果の検討

寺町 葵^{*}, 山下和秀^{**}, 山本 孝^{*,**,***},

Effects of Metal Ion Addition on the Crystalline Phase of Zirconium Dioxide Studied by X-Ray Diffraction Spectrometry

Aoi TERAMACHI^{*}, Kazuhide YAMASHITA^{**} and Takashi YAMAMOTO^{*,**,***},

^{*}Department of Regional Sciences, Graduate School of Integrated Arts and Sciences, The University of Tokushima
1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

^{**}Department of Mathematical and Material Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences,
The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

^{***}Institute of Scio-Arts and Sciences, The University of Tokushima

1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima, Tokushima 770-8502, Japan

Corresponding author: t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

(Received 3 February 2013, Revised 7 February 2013, Accepted 12 February 2013)

Twelve kinds of metal-ion added zirconium oxide catalyst materials were prepared by impregnation of 10 mol% metal salt (Ca, V, Cr, Fe, Ni, Cu, Zn, Mo, W, Y and Ce) or sulfate ion onto amorphous zirconium hydroxide followed by calcination at 673-1273 K. Crystallization process of zirconium oxide, fraction of the tetragonal phase and d-spacing of the tetragonal (101) reflection were investigated by XRD as a function of calcination temperature. The addition of metal ion stabilized meta-stable tetragonal and/or cubic phase, and suppressed phase transition to thermodynamically stable monoclinic phase. The added elements were classified into four groups by degree of stabilization. In cases for Fe, Ni, Cu and Zn-ion added zirconium oxides, the meta-stable phase could exist at the calcination temperature till 873 K. The d (101) spacing for corresponding to tetragonal ZrO₂ phase in the four samples calcined at 773 K were smaller than that for non modified ZrO₂, and ion radii of the added elements were close to that of Zr⁴⁺.

[Key words] Zirconium oxide, Tetragonal phase, Metal-ion addition, Solid super acid, XRD

ジルコニア担持酸化タングステン触媒の強酸性発現機構を解明するための予備検討として、水酸化ジルコニウムが 873-1073 K で焼成後に準安定正方晶を取り得る条件を探索するため、12 種類の金属イオンおよび硫酸イオンを添加した試料を調製し、結晶相の存在比率および格子面間隔をXRDにて検討した。種々のイオンを添加することでジルコニア結晶相の準安定正方晶を形成しうる温度領域が広がり、またその程度は添加金属種に

* 徳島大学大学院総合科学教育部地域科学専攻 徳島県徳島市南常三島町1-1 〒770-8502 連絡著者:t-yamamo@ias.tokushima-u.ac.jp

** 徳島大学総合科学部総合理数学科 徳島県徳島市南常三島町1-1 〒770-8502

*** 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 徳島県徳島市南常三島町1-1 〒770-8502

より異なった。水酸化ジルコニウムに金属イオンを添加した場合、準安定正方晶が存在しうる焼成温度範囲が狭い元素群のみ、773 Kで焼成した際に観察される正方晶(101)面の格子面間隔が小さく、またそのイオン半径がジルコニウムイオンと近かった。

[キーワード] ジルコニア, 正方晶, 金属イオン添加, 固体超強酸, XRD

1. はじめに

Hino, Arataらによって開発された非晶質の水酸化ジルコニウムにタングステン酸塩を担持、焼成することで得られるジルコニア担持酸化タングステン触媒^{1,2)}は、常温でブタンおよびn-ペントンの骨格異性化を進行させうる超強酸に匹敵する強い酸特性を示し、1073 K焼成、WO₃換算で15 wt%担持した触媒が最も活性が高いことが知られている。本触媒は直鎖アルカン骨格異性化以外にもイソブテンアルキル化³⁾、Friedel-Crafts アシル化⁴⁾、キシレン異性化⁵⁾、植物油のトランスエステル化^{6,7)}など強酸性を必要とする反応にも活性を示し、調製および取り扱いが容易であることなどを要因として硫酸化ジルコニア⁸⁾とともに活発に研究開発が進められている⁹⁻¹¹⁾。この触媒の酸点構造や強酸性発現機構については多くの説が提案されている。たとえば二配位ジオキソ酸が表面に生成し活性点となる説²⁾、触媒表面上のタングステン原子密度だけが活性を制御し、4-8 W atoms nm⁻²の状態形成されるポリタングステン種が活性を示すという報告¹²⁾、ジルコニウムにより安定化された歪んだWO₃ナノ粒子が触媒の活性点であり、担体の結晶相は活性に関係ないという説¹³⁾、担体上に形成されたWO_xの単層被膜がブタンの骨格異性化に有用なBronsted酸点であるという報告¹⁴⁾、タングステイオンが固溶した正方晶ジルコニア担体上のWO₃クラスターが活性種である説^{15,16)}、逆にジルコニウムイオンが固溶した

WO₃クラスターが活性を示す説¹¹⁾、などがあり、現在まで強酸性発現機構に関する統一した見解は示されていない。

ジルコニア系固体酸の優れた触媒特性の発現機構について、我々はジルコニアの結晶相および二元系酸化物の状態図に着目した研究を進めている¹⁵⁻¹⁸⁾。Fig.1はジルコニアに対するWO₃担持量を関数としたジルコニア結晶相中の正方晶の割合およびn-ブタン異性化反応活性を示したものである¹⁵⁾。これまで報告されている結果^{1,2,14,19,20)}と同様、10 wt%以上担持すると結晶相は正方晶が主となり、担持量15-20 wt%で活性が最大となっていた。最も広く研究されている硫酸化ジルコニアでは、強酸性が発現する触媒担体の結晶相が正方晶であることが知られている^{8,21-23)}。我々はジルコニア担体の特性に関

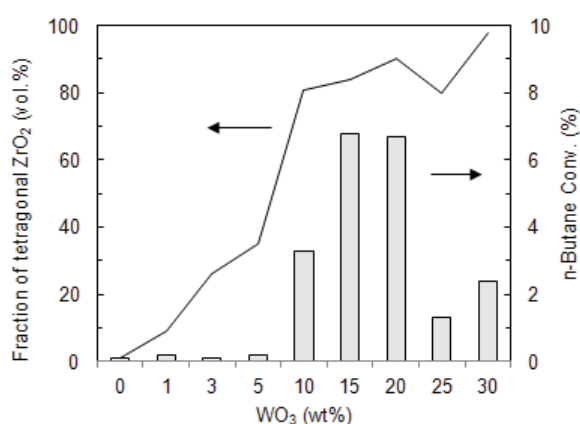


Fig.1 Dependence of WO₃ loadings on fraction of tetragonal ZrO₂ phase and catalytic activity for n-butane isomerization¹⁵⁾. Catalyst: 0.2 g, n-butane: 150 μmol, reaction temp.: 573 K, 24 h.

し、鉄およびマンガンイオン添加硫酸化ジルコニアでは鉄イオンがジルコニアと固溶体を形成している¹⁷⁾こと、ジルコニア担持酸化タングステン触媒ではタングステニオンがジルコニア担体に固溶して触媒活性に影響を与えている¹⁵⁾ことを提案している。ブタン骨格異性化反応に活性のある触媒の担体結晶相はすべて正方晶系であり、我々はジルコニア担体が正方晶であるということが超強酸触媒特性発現のための必須条件であるとの作業仮説を得た。15 wt% ジルコニア担持酸化タングステン触媒を、非晶質の水酸化ジルコニウムにタングステン酸塩を担持する通常的手法 (I-正方晶)、単斜晶ジルコニアに担持 (II-単斜晶)、非晶質水酸化ジルコニウムにイットリウム塩を含浸担持し 773 K 焼成した担体にタングステン酸塩を担持 (III-正方晶) (IV) タングステン酸塩とイットリウム塩を同時に非晶質水酸化ジルコニウムに担持 (IV-正方晶) の四種類の手法で調製してブタン骨格異性化反応を行ったところ、ジルコニア結晶相が正方晶担体である触媒 I, III, IV は活性を示した (Fig.2)

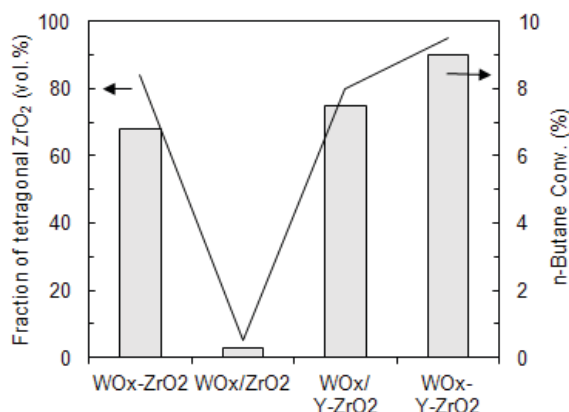


Fig.2 Results of n-butane isomerization over 15 wt% WO₃ promoted zirconia catalyst prepared by different procedures, and fraction of tetragonal ZrO₂ phase¹⁸⁾. Catalyst: 0.2 g, n-butane: 150 μmol, reaction temp.: 573 K, 24 h.

¹⁸⁾ . しかしながらジルコニア系固体触媒の酸触媒特性発現に対して正方晶担体が重要であると示唆する結果はこのイットリウムを添加した例のみであり、上記仮説を裏付けるためにはさまざまな正方晶ジルコニア担持酸化タングステン触媒を調製し、活性試験を行う必要がある。本研究では正方晶ジルコニア担体を調製する条件を見出すため、非晶質水酸化ジルコニウムに添加するイオン種および焼成温度のスクリーニングを行い、X線回折法にて結晶化過程に関して検討を行った結果について報告する。

2. 実験

2.1 試料調製

オキシ塩化ジルコニウム八水和物 (ナカライテスク, GR) 25 g を蒸留水 500 mL に溶解させ、攪拌しながらアンモニア水 (28%, ナカライテスク, GR) を滴下すると直ちに白色沈殿が生成した。そのまま pH が 10 となるまで滴下を続け、12 h 静置して熟成後、ろ液中に硝酸銀テストで塩素が検出されなくなるまでろ過・洗浄を繰り返した。ゲルを 383 K で 24 h 乾燥させ、アルミナ乳鉢で粉砕して白色の水酸化ジルコニウム 10 g を得た。

つぎに水酸化ジルコニウム 2 g を蒸留水 300 mL に懸濁させ、353 K でジルコニウム原子に対して 10 mol% の金属塩水溶液を滴下、水分が蒸発しきるまで攪拌し続け、383 K のオープンで一晩乾燥させた。アルミナ乳鉢で粉砕後空気流下 673 から 1273 K の所定温度まで 5 K/min で昇温し、3 h 焼成することにより金属イオン添加ジルコニアを得た。硫酸イオン添加ジルコニアの調製は、2 g の水酸化ジルコニウムを 30 mL の 1 M 硫酸に 30 min 浸漬、濾過、乾燥後、同様に所定温度で焼成することで行った。

金属塩として用いた試薬は以下の通りである。

Ca(NO₃)₂·4H₂O, Cu(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Cr(NO₃)₃·9H₂O, Fe(NO₃)₃·9H₂O, NH₄VO₃, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (以上ナカライテスク, GR), Y(NO₃)₃·nH₂O, Ce(NO₃)₃·6H₂O, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·4H₂O (以上和光純薬工業)。

2.2 キャラクターリゼーション

Cu Kα XRDパターン測定はMiniflex(リガク)を用い、管電圧15 kV、管電流30 mAにて、測定範囲5°-80°、27°-37°に対するスキャン速度をそれぞれ4°、0.25°/minとして行った。単斜晶ジルコニアの($\bar{1}11$)と(111)の回折ピーク、正方晶系に帰属される(101)のピークを用い、以下のTorayaの式²⁴⁾に則って結晶相の体積分率を導出した。

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)}$$

$$V_m = \frac{1.311 \times X_m}{1 + 0.311 \times X_m}$$

$$V_t = 1 - V_m$$

ここで X_m は正方晶と単斜晶に帰属されるピークに対する単斜晶に帰属されるピークの強度比、 V_m および V_t は、それぞれ単斜晶および正方晶系の結晶相の体積比である。

3. 結果と考察

3.1 焼成温度と結晶相変化

所定温度で焼成した金属イオン添加ジルコニアの結晶相を検討するに先立ち、まず水酸化ジルコニウム自身およびタングステン酸塩を担持した試料を各温度で焼成し、XRD測定を行った(Fig.3)。これまでよく知られるよう²⁵⁾に383 K

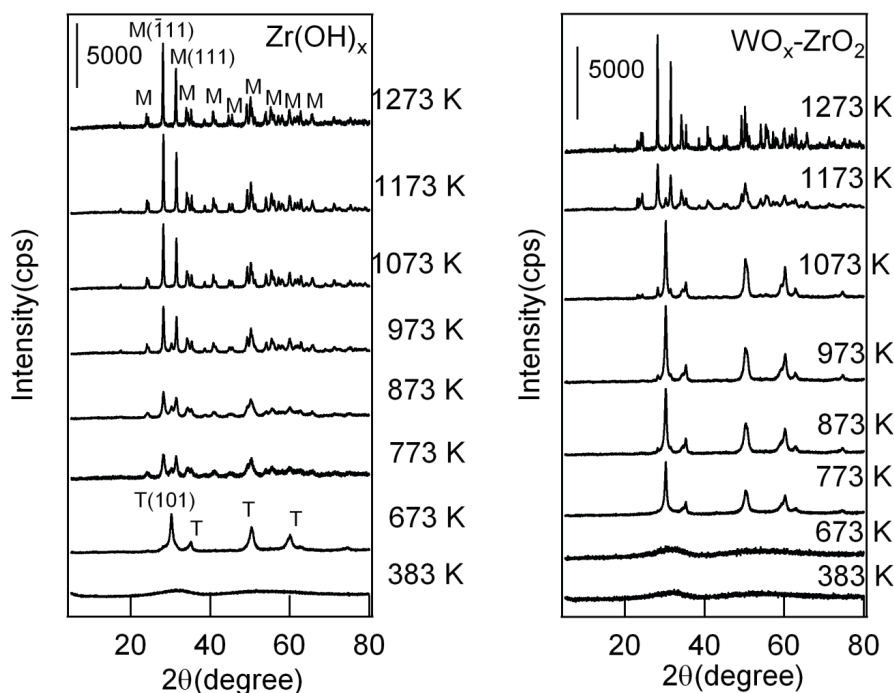


Fig.3 Cu Kα XRD patterns of Zr(OH)_x and 15 wt% WO_x-Zr(OH)_x calcined at different temperatures.

で乾燥した水酸化ジルコニウム未焼成試料のXRDパターンには非晶質由来のハロー図形が確認されるのみであったが773 K焼成では結晶化が起こり、準安定正方晶に帰属されるジルコニアのピークが現れた。773 Kで焼成すると熱力学的に安定な単斜晶系に帰属されるピークが現れ、正方晶系に帰属されるピーク強度は著しく減少した。焼成温度を上昇すると単斜晶系のピーク強度が増加し、1073-1273 Kで焼成すると結晶相は単斜晶のみとなった。タングステン酸塩を担持した試料では673 K焼成後でも非晶質であった。773-1073 Kまでの焼成温度ではほぼ正方晶系に帰属されるピークのみであったが、1173 K焼成後には単斜晶系のピークが強く表れ、1273 Kで焼成すると単斜晶系のみ回折パターンと

なった。このことから、本前駆体でも他の研究グループの報告^{2,7,12,15,26}と同様、タングステン酸イオンを添加することで結晶化および単斜晶が出現する温度が上昇していることが確認された。

次に種々の金属イオンを添加した試料の結晶相を検討した。ジルコニアの相変化に伴うXRDパターン変化は27°-33°の範囲に正方晶と単斜晶に帰属されるピークが含まれており、非常にわかりやすい。調製した金属イオン添加ジルコニアのなかで、代表として773, 1073および1273 Kで焼成した試料を選び、そのXRDパターンをFig.4に示した。773 Kでは金属イオン未添加の試料(ZrO_2 と標記)のみ単斜晶系の回折ピークが確認されたが、イオン添加試料では正方晶系のピークが強く出ており、CrとFe添加試料に僅

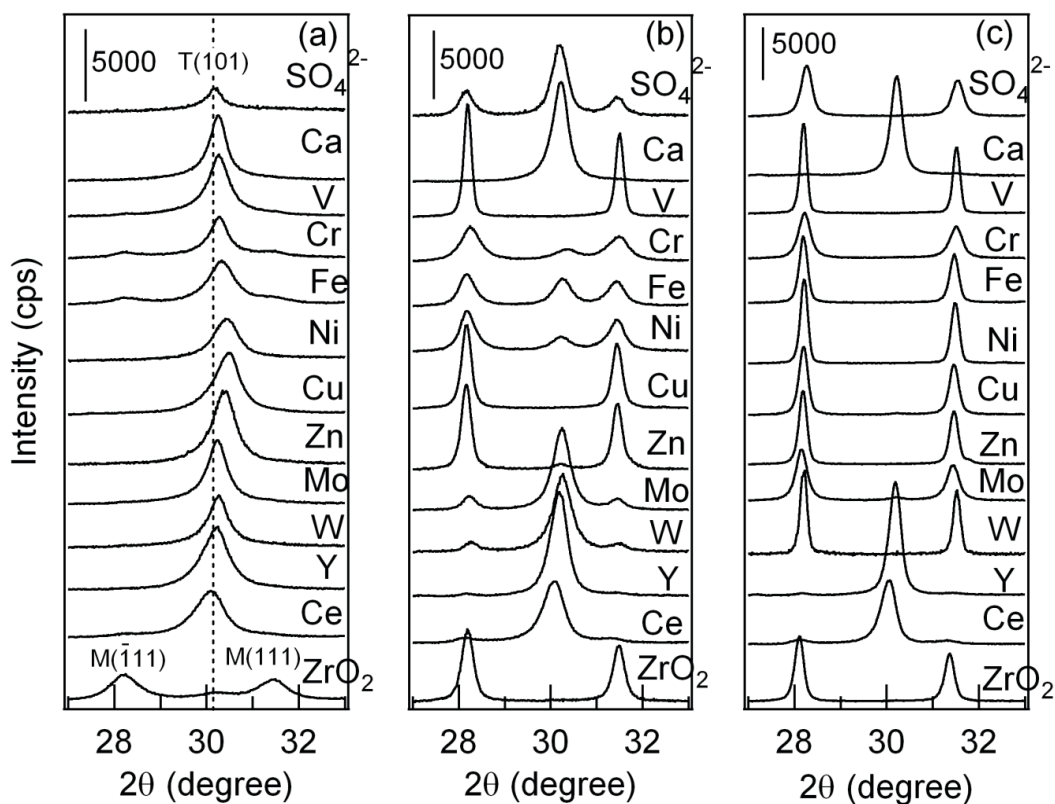


Fig.4 Cu K α XRD patterns of metal-ion added $Zr(OH)_x$ calcined at (a) 773 K, (b) 1073 K and (c) 1273 K.

かに単斜晶系のピークが確認されるのみであった。1073 Kで焼成後には未添加、V, CuおよびZn添加試料は単斜晶系のピークのみ、Cr, Fe, Ni添加試料は単斜晶系と正方晶系に帰属されるピークが混在し、 SO_4^{2-} , Mo, Wイオン添加試料では依然として正方晶系のピークの方が強かった。1273 KではCaイオン添加試料は立方晶、YおよびCeイオン添加試料は正方晶系に帰属されるピークが維持されており、その他の試料は全て単斜晶系の回折ピークのみとなった。立方晶系酸化ジルコニウムのXRDパターンは正方晶系と極めて類似しており、判別基準は $2\theta = 35, 50$ および 60° のピークがわずかに分裂しているにすぎない。焼成温度が低く高表面積(50-100 m^2/g 程度)であるなど結晶化度が低い場合にはピーク半価幅が広く、正方晶と立方晶を粉末X線回折パターンのみで判別することは困難である。特に773 K焼成試料では準安定相の判別は困難であるが、明確に両相が区別できた1273 K焼成以外の試料については簡単のため、以降、正方晶として議論をすすめる。

測定した金属添加ジルコニア試料のXRDの回折パターンからTorayaの式²⁴⁾に基づいてジルコニア結晶相中の正方晶比率を求め、焼成温度の関数としてFig.5にまとめた。常圧下、室温で熱力学的に安定なジルコニア結晶相は単斜晶系である^{27,28)}。773 K焼成では金属イオン添加試料は全て正方晶比率が80%以上であり、水酸化ジルコニウム単独ではほぼ単斜晶系となっていた。準安定正方晶が維持される焼成温度は金属種により異なっており、873 K焼成によりVおよびFe添加試料で正方晶比率の低下が起り、1073 K焼成後はV, Cr, Fe, Ni, Cu, Znイオン添加試料の正方晶比率が30%以下となった。一方Ca, Y, Ceイオン添加試料は1273 K焼成後も85%以

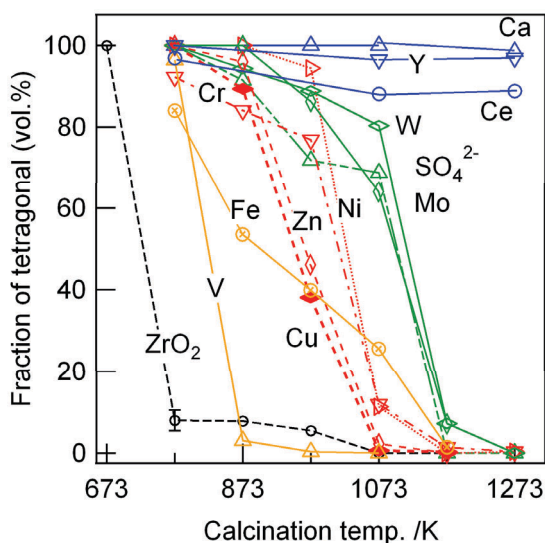


Fig.5 Fraction of tetragonal phase in metal-ion added zirconia calcined at various temperatures.

上が正方晶であった。以上のように焼成温度と結晶相の正方晶比率について、773 K焼成まで正方晶を維持するVおよびFeイオン添加試料の群、873 Kまで維持するCr, Ni, Cu, Zn, 1073 Kでは維持する SO_4^{2-} , Mo, Wイオン添加試料の群、1273 Kでも相転移を起こさないCa, Y, Ceイオン添加試料の群の4つに分類された。

3.2 結晶相転移温度と結晶面間隔

3.1項で記述の通り、金属イオンを添加することでジルコニアの準安定正方晶が維持される温度領域が高温側に広がり、その安定化効果が添加金属種により異なり四群に分類されることがわかった。これらの群での分類に共通する特徴について、正方晶の格子面間隔から検討した。Fig.6に焼成温度を関数としてまとめた正方晶系ジルコニアの(101)反射に対応する格子面間隔を示す。特記すべきは773 K焼成の時点での格子面間隔である。未添加の試料(ZrO_2)と比較

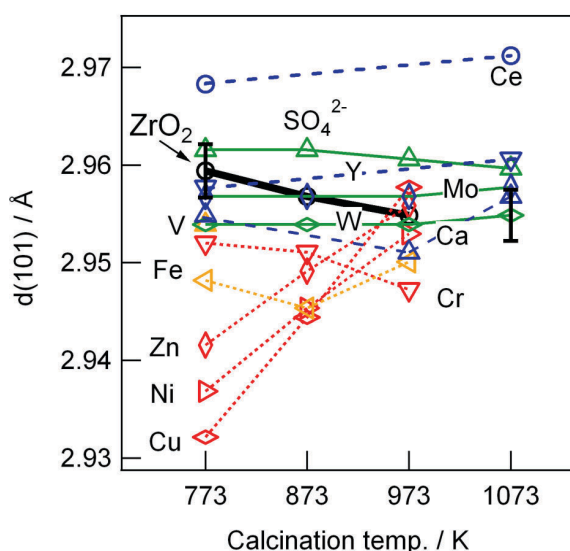


Fig.6 Dependence of $d(101)$ spacing of tetragonal phase in metal-ion added zirconia samples on calcination temperature.

して $d(101)$ 値が 0.5% 以上小さい添加金属種 Fe, Ni, Cu, Zn では, いずれも 1073 K 焼成後の結晶相は単斜晶系が主であった. 1073 K 焼成後にジルコニア結晶相が単斜晶系である Cr および Fe 添加試料では d 値が減少する傾向は等しかったがその絶対値は小さかった. また 1073 K まで相転移しない試料では面間隔の変化が少なかった. (112) 面でも同様の傾向が見られた.

最後に 773 K 焼成試料の $d(101)$ 面の未添加の試料からのシフト値を各添加元素の六配位のイオン半径²⁹⁾ の関数として Fig.7 にまとめた. 正方晶の ZrO_2 は八配位であり, 対応するイオン半径の文献値²⁹⁾ は 0.84 Å である. しかしながら添加金属イオンの局所構造が不明であるため同一の配位数で扱う方が適切であると考えたため, 全ての添加元素について六配位で検討した. クロム添加試料は焼成後の色調が焼成温度により異なり, 実験室系装置による Cr K-edge XANES 解析により六価クロム種の割合

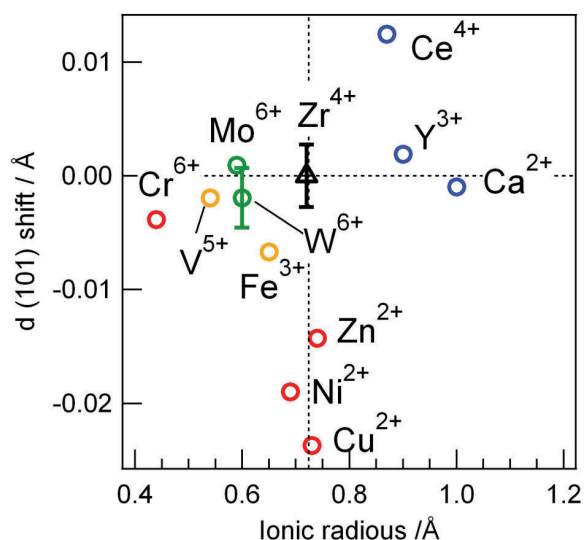


Fig.7 Relations between tetragonal $d(101)$ values for metal-ion added zirconia calcined at 773 K and Shannon ionic radii for 6-fold coordination.

($Cr^{6+}/(Cr^{6+} + Cr^{3+})$) が 673-873 K, 1073-1273 K 焼成試料ではそれぞれ 70-80%, <10% であることを確認している. 従ってクロムイオンは六価のイオン半径を採用した. ジルコニウムカチオンよりイオン半径が大きい Ca^{2+} を導入すると, 陽イオンの平均イオン半径が理想的な八配位の陽イオン半径/陰イオン半径比 0.732 に近づくために立方晶系のホタル石型構造が安定される, いわゆる安定化ジルコニアとなることが知られている^{30,31)}. 本研究でも置換型固溶体を形成することが周知であるイオン半径の大きい Ca^{2+} , Y^{3+} , Ce^{4+} (Ref.31) 添加試料について, 単斜晶系への相転移が抑制される結果を得た. またイオン半径が Zr^{4+} (0.72 Å) に近い元素を添加した試料では面間隔が小さくなる傾向が見られた. 合金の固溶体形成に関する経験則として, 金属原子半径の差が 15% 以内の場合には置換型固溶体を形成するヒュームロザリーの法則が知られている³²⁾. この法則は金属酸化物同士にも適用されること

が提唱されている³³⁾ことから、上記 Ca^{2+} , Y^{3+} , Ce^{4+} に加えてイオン半径が 0.61-0.83 Å の範囲に収まっている Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} を添加した場合には置換型の固溶体を形成する可能性がある。しかしながらこの四種類の添加元素のイオン半径と格子面間隔には明確な相関関係はみられず、相転移の抑制効果は低いことがわかった。

4. おわりに

水酸化ジルコニウムに対し、種々の金属イオンおよび硫酸イオンを添加することでジルコニア結晶相の準安定正方晶を形成しうる温度領域が広がり、またその程度は添加金属種により大きく異なることが見出された。水酸化ジルコニウムに金属イオンを添加した場合、準安定正方晶が存在しうる焼成温度範囲が狭い元素群のみ、773 K で焼成した際に観察される(101)反射の格子面間隔が未添加の水酸化ジルコニウム焼成体と比較して0.5%程度収縮し、またそのイオン半径がジルコニウムイオンと近い共通項目が見出された。しかしながらそのような挙動を示した原因を説明しうる仮説は提唱するに至っておらず、今後、更なる検討が必要である。

ジルコニア系固体酸触媒の場合、硫酸化ジルコニアでは823-873 K^{8,21-23)}、ジルコニア担持酸化タングステンでは1073 K^{2,12)}が最適の焼成温度であることは多くの研究者により得られている共通見解である。第一項にて述べたとおり、本研究の目的はジルコニア系固体強酸触媒の物性研究のために正方晶ジルコニア担体を形成する条件を見出すことである。今回、873 K焼成で正方晶を維持する元素群はCa, Cr, Ni, Cu, Zn, Y, Mo および Ce, 1073 K 焼成後にも保持する元素群がCa, Y, Mo, W および Ce であることが見出

された。これら触媒群の上にタングステン塩を担持し、活性試験を行っていく予定である。

参考文献

- 1) M. Hino, K. Arata: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1259-1260 (1988).
- 2) K. Arata, M. Hino: *Proc. 9th Intern. Congr. Catal.*, **4**, 1727-1734 (1989).
- 3) W. D. Sun, Z. B. Zhao, C. Guo, X. K. Ye, Y. Wu: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 3717-3725 (2000).
- 4) K. Arata, H. Nakamura, M. Shouji: *Appl. Catal. A*, **197**, 213-219 (2000).
- 5) R. D. Wilson, D. G. Barton, C. D. Baertsch, E. Iglesia: *J. Catal.*, **194**, 175-187 (2000).
- 6) S. Furuta, H. Matsushashi, K. Arata: *Catal. Commun.*, **5**, 721-723 (2004).
- 7) D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce, J. G. Goodwin: *J. Catal.*, **247**, 43-50 (2007).
- 8) M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6439-6441 (1979).
- 9) K. Arata, M. Hino: *Mater. Chem. Phys.*, **26**, 213-237 (1990).
- 10) G. Busca: *Chem. Rev.*, **107**, 5366-5410 (2007).
- 11) W. Zhou, E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, M. S. Wong, I. E. Wachs, C. J. Kiely: *Nature Chem.*, **1**, 722-728 (2009).
- 12) D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 630-640 (1999).
- 13) E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, T. Kim, M. S. Wong, W. Zhou, C. J. Kiely, I. E. Wachs: *J. Catal.*, **256**, 108-125 (2008).
- 14) N. Naito, N. Katada, M. Niwa: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7206-7213 (1999).
- 15) T. Yamamoto, A. Orita, T. Tanaka: *X-Ray Spectrom.*, **37**, 226-231 (2008).
- 16) 山本 孝: *放射光*, **25**, 3-11 (2012).
- 17) T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Takenaka, S. Yoshida, T. Onari, Y. Takahashi, T. Kosaka, S. Hasegawa, M. Kudo: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2385-2393 (1999).
- 18) 織田明博, 山本 孝, 田中庸裕, 船引卓三: 第90

- 回触媒討論会 A, 3J01 (2002).
- 19) J. C. Yori, C. R. Vera, J. M. Parera: *Appl. Catal. A-General*, **163**, 165-175 (1997).
- 20) S. De Rossi, G. Ferraris, M. Valigi, D. Gazzoli: *Appl. Catal. A-General*, **231**, 173-184 (2002).
- 21) A. Corma: *Chem. Rev.*, **95**, 559-614 (1995).
- 22) K. Arata: *Appl. Catal. A*, **146**, 3-32 (1996).
- 23) G. D. Yadav, J. J. Nair: *Microporous Mesoporous Mat.*, **33**, 1-48 (1999).
- 24) H. Toraya, M. Yoshimura, S. Somiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C119-C121 (1984).
- 25) 田部浩三, 清山哲郎, 笛木和雄: “金属酸化物と複合酸化物”, pp.119-125 (1978), (講談社サイエンスティフィク).
- 26) M. Scheithauer, R. K. Grasselli, H. Knozinger: *Langmuir*, **14**, 3019-3029 (1998).
- 27) S. Block, J. A. H. Da Jornada, G. J. Piermarini: *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 497-499 (1985).
- 28) P. Li, I-W. Chen, J. E. Penner-Hahn: *Phys. Rev. B*, **48**, 10063-0073 (1993).
- 29) R. D. Shannon: *Acta Cryst. A*, **32**, 751-767 (1876).
- 30) 足立吟也, 島田昌彦, 南 努: “新無機材料科学”, pp.84-85 (1990), (化学同人).
- 31) 足立吟也: “希土類の化学”, pp.706-713 (1999), (化学同人).
- 32) D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford 著, 玉虫 伶太, 佐藤 弦, 垣花真人 訳: “無機化学(上)”, pp.214-217 (1995), (東京化学同人).
- 33) C. B. Alcock: *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1**, 219-252 (1971).