

層状タンタル酸塩 $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の 合成とイオン交換

大橋 正夫^{*1} 八塚 亮平^{*2}

Preparation and Ion Exchange of Layer Structured Tantalate $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Masao OHASHI^{*1} and Ryohei YATSUZUKA^{*2}

Abstract

A layer structured tantalate $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has been prepared by a solid state reaction using Rb_2CO_3 and Ta_2O_5 at 900°C . The ion exchange reactions of Rb^+ in the interlayer space with the alkali and hydrogen ions were studied in aqueous solutions. The ion exchange products of lithium, sodium and hydrogen were obtained. On the ion exchange reactions the host layers were retained. $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ has Interlayer I (hydrated) and interlayer II (not hydrated). After the lithium and sodium ion exchange reactions, all of interlayer spaces were hydrated whereas after the hydrogen ion exchange reaction, hydrated and not hydrated interlayer spaces were remained.

Key Words : layer structure, tantalate, rubidium, ion exchange

1. 緒言

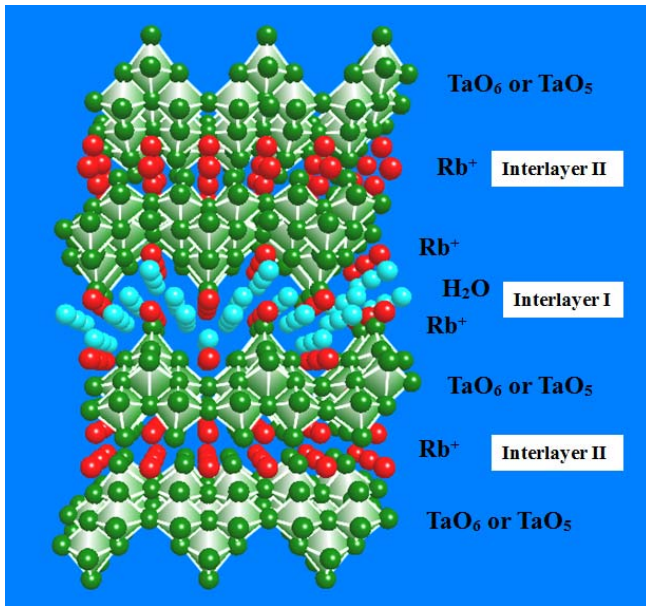
我々はこれまでに、層状の結晶構造をもつ遷移金属酸素酸塩の合成とキャラクターゼーションについて研究を進めてきた。層状チタン酸塩については、4価のチタンイオン(Ti^{4+})に、酸化イオン O^{2-} が六配位してできる TiO_6 八面体が、稜を共有して連なり構造をかたち作っている lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) 型構造をもつ一連の化合物について調べ、これらから誘導されるイオン交換生成物は、イオン伝導体、エレクトロクロミック表示素子材料およびリチウム二次電池正極材料などへの応用が可能であることを明らかにしてきた¹⁻²⁰。また、チタン酸塩中の TiO_6 八面体の一部を、5価のニオブイオン (Nb^{5+}) を含む NbO_6 八面体に置き換えたときのことのできる、層状チタンニオブ酸塩である CsTiNbO_5 ^{21, 22}, $\text{CsTi}_2\text{NbO}_7$ ²³, $\text{Rb}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ ²⁴ や、六配位の NbO_6 と五配位 NbO_5 からできている層状ニオブ酸塩 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^{25, 26}, TiO_6 八面体

の一部を5価のタンタルイオン(Ta^{5+})を含む TaO_6 八面体に置き換えた構造をもつ層状チタンタンタル酸塩 RbTiTaO_5 について調べ、これら化合物から得られるイオン交換生成物はリチウム二次電池正極材料への応用が可能であることを報告した^{27, 28}。さらに、6価のモリブデンイオン(Mo^{6+})を含む MoO_6 八面体が稜や頂点を共有して層状構造をかたち作る層状モリブデン酸塩 $\text{Cs}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$ および $\text{Cs}_2\text{Mo}_7\text{O}_{22}$ について調べ、イオン交換生成物の合成に成功している^{29, 30}。

本研究では、既に報告のある層状ニオブ酸塩 $\text{A}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)³¹⁻³³と同様の構造をもち、研究例の少ないタンタル酸塩 $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を取り上げた。この化合物では、先に報告した $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中の Cs^+ を Rb^+ に、 Nb^{5+} を Ta^{5+} に代えた構造をもつと考えられる。 $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の構造を図1に示す。六配位の TaO_6 と五配位の TaO_5 が稜および頂点を共有して連なり、積み重な

^{*1} 一般科目 (化学)

^{*2} 土木建築工学科

図1 Rb₄Ta₆O₁₇·3H₂Oの構造

りの単位となるタンタルイオン(Ta⁵⁺)と酸化物イオン(O²⁻)による層を作っている。この層は負に帯電しているが、層と層の間(層間, interlayer)に存在する1価のルビジウムイオン(Rb⁺)によってこの電荷が補償されている。多くの他の層状化合物と異なる点は、この構造においては二種類の層間が存在することである。これは、積み重なるの単位となる一枚の層に表裏の区別があることによる。どちらを表、どちらを裏と考へても構わないが、互いに表が向き合った層間と互いに裏が向き合った層間が交互に現れる。これをInterlayer IとInterlayer IIと区別すると、図1に示すように、Interlayer Iには層間水が存在するが、Interlayer IIには層間水が存在しない。この理由は、この結晶中に層間水がまったく存在しない場合、Interlayer IIの方がInterlayer Iよりもより安定にルビジウムイオンが充填されていることと考えられる。

層間に存在するRb⁺は、他のアルカリ金属イオンや水素イオンと容易にイオン交換することが予想される。先に、同様の構造をもつCs₄Nb₆O₁₇·3H₂Oのイオン交換生成物について報告している^{25,26}。また、Cs₄Nb₆O₁₇·3H₂Oと同じ構造をもつK₄Nb₆O₁₇·3H₂Oにおいてはイオン交換生成物の報告がある³⁴。しかしながらRb₄Ta₆O₁₇·3H₂Oについては、光触媒への応用に関する報告³⁵はあるが、その性質やイオン交換に関しての報告は少ない³⁶。本研究では、層間のRb⁺のイオン交換を水溶液中で試みた。得られた試料は、熱重量示差熱分析、蛍光分析および粉末X線回折測定により、その組成と構造を明らかにした。

2. 実験

Rb₄Ta₆O₁₇·3H₂Oの合成には、炭酸ルビジウム(Rb₂CO₃)と酸化タンタル(V)(Ta₂O₅)を用いた。所定の割合で混合した原料を、900°Cで20時間加熱後、粉碎混合した。これを再び900°Cで20時間加熱して試料を得た。

Li⁺およびNa⁺のイオン交換にはいずれも1.0 mol/Lの濃度のLiNO₃およびNaNO₃水溶液を用いた。60°Cで3日間反応させた。水溶液は24時間ごとに新しい溶液に代えた。H⁺のイオン交換には0.10 mol/L H₂SO₄水溶液を用いた。室温で2日間反応させ、水溶液は24時間後に1回、新しい溶液に交換した。いずれの場合も、試料約2gに対して1Lの水溶液を用いた。生成物はテフロンフィルターを用いて吸引ろ過し、イオン交換水で洗浄した。

試料中のRb、LiおよびNaは原子吸光分光光度計(日立製作所製, ZA3300)を用いて蛍光分析により定量した。試料約0.05 gを1 mLのフッ化水素酸を含む2 mol/L硫酸20 mLに溶解後分析を行った。

試料の脱水過程を熱重量示差熱分析(TG-DTA)により調べた。測定にはRigaku製TG8121を用いた。昇温速度は20°C/minとし、800°Cまで加熱した。生成物の結晶構造は、粉末X線回折測定(XRD)により調べた。測定にはRigaku製Ultima IVを用いた。

3. 結果と考察

3.1 合成

Rb₂CO₃とTa₂O₅の所定比の混合物を900°Cで加熱すると、Rb₄Ta₆O₁₇が生成するが、Cs₂Nb₆O₁₇の場合と同様に、室温までに放冷する過程で、大気中の水分を徐々に層間に吸収すると思われる。したがって粉末X線回折測定を行う段階では、Rb₄Ta₆O₁₇·xH₂Oの組成で表す時のxの値は時間により変化する。900°Cの電気炉から取り出し、ただちに測定を行ったXRDパターンを図2(a)に示す。この試料の熱重量分析の結果を図3(a)に示す。100°Cまでの減量より、この試料の層間水は組成式あたり3存在し、Rb₄Ta₆O₁₇·3H₂Oと表すことが出来ることが確認された。このXRDパターンは単斜晶系の結晶構造をもつ単一相として指数付けすることができ、その格子定数は、a=0.788 nm, b=3.90 nm, c=0.646 nmであった。Oonoら³⁶は1000°Cの加熱により合成したα-Rb₄Ta₆O₁₇·3H₂Oの斜方晶の格子定数を、a=0.7935(2) nm, b=4.4261(12) nm, c=0.6465(1) nmと報告している。また、β-Rb₄Ta₆O₁₇·2H₂Oの斜方晶の格子定数を、a=0.7887(3) nm, b=3.9594(19) nm, c=

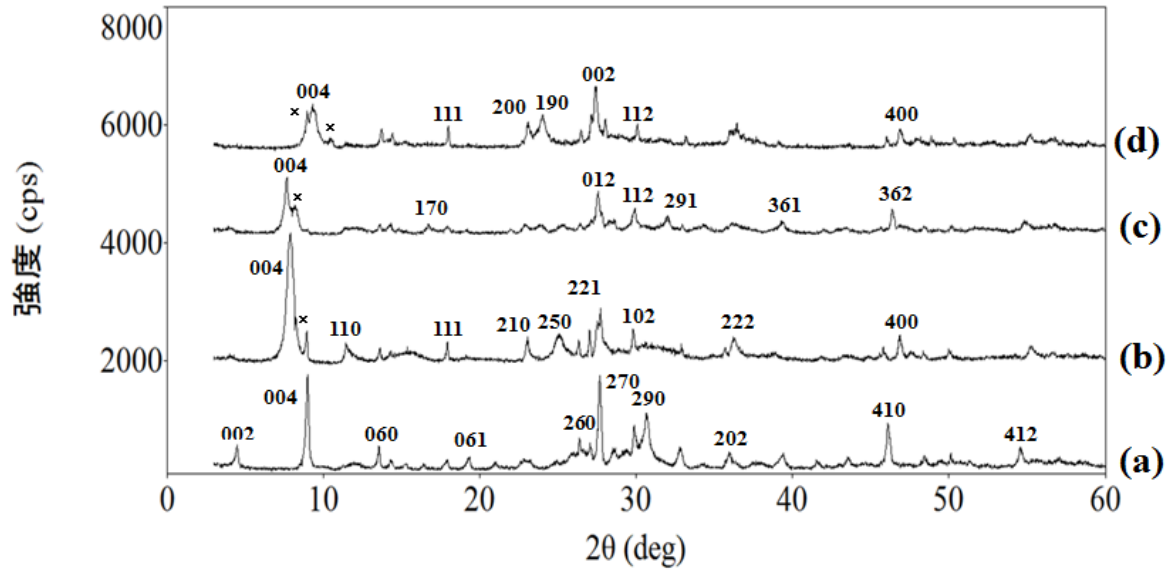


図2 生成物のXRDパターン (a) $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Rb}_{0.19}\text{Li}_{3.81}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Rb}_{0.10}\text{Na}_{3.90}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{Rb}_{0.13}\text{H}_{3.87}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (xは未知ピーク)

表1 生成物の組成と格子定数

Compositions	a / nm	b / nm	c / nm
$\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.788	3.90	0.646
$\text{Rb}_{0.19}\text{Li}_{3.81}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0.776	4.53	0.651
$\text{Rb}_{0.10}\text{Na}_{3.90}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0.775	4.64	0.650
$\text{Rb}_{0.13}\text{H}_{3.87}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.774	3.84	0.650

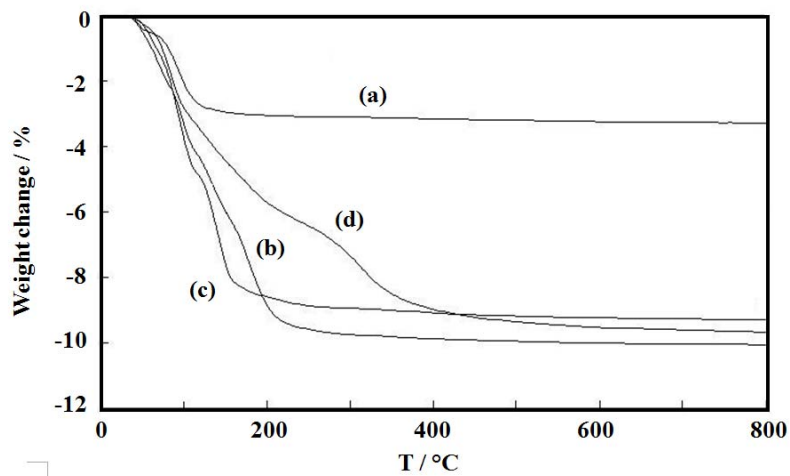


図3 熱重量分析結果 (a) $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (b) $\text{Rb}_{0.19}\text{Li}_{3.81}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (c) $\text{Rb}_{0.10}\text{Na}_{3.90}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (d) $\text{Rb}_{0.13}\text{H}_{3.87}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

0.6457(2) nm と報告している. いずれの試料においても a 軸と c 軸の格子定数はほぼ同じであることがわかる. なお, b 軸の長さは, 積み重なるの単位となる層の 4 層分の厚さに相当する. この b 軸の値は $\beta\text{-Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の格子定数として報告している値に近いことがわかった. この層間に存在する水分量の違いの理由は, 現在のところ明らかではないが, Oono らは, 合成時に Rb/Ta の原子比を本来の 2/3 ではなく, $3/5=0.6$ として合成しており, 本来の組成と異なった化合物である可能性が考えられる. 本研究で得られた試料は, 電気炉から取り出して 24 時間以上たった後に測定を行うと, その XRD パターンには, 新たな $d=1.11\text{nm}$ の小さいピークが認められるようになってきた. これは, $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の組成よりもさらに多くの水が層間に入った別の相が少量共存するようになるためであると考えられる.

3.2 イオン交換

3.2.1 リチウムイオン交換

リチウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2(b) に示す. この試料の熱重量分析の測定結果を図 3(b) に示す. 層間水の脱離によると考えられる減量が室温から 200°C 付近までに見られた. 化学分析と熱重量分析の測定結果より, 組成は $\text{Rb}_{0.19}\text{Li}_{3.81}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた. 層間の Rb^+ の 95.3% が Li^+ にイオン交換された試料が得られた.

この生成物の XRD パターンは斜方晶として指数付けすることができた. その格子定数を表 1 に示す. なお, XRD パターン中には $d=0.99\text{nm}$ の小さな未知ピークが存在した. a 軸と c 軸の格子定数は $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の格子定数と比較してほとんど変化していないので, 試料の層構造はイオン交換後も保たれているものと考えられる. 先に報告した $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 層間の Cs^+ と Li^+ とのイオン交換生成物では, $\text{Cs}_{0.26}\text{Li}_{3.01}\text{H}_{0.73}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.8\text{H}_2\text{O}$ の組成の単一相が得られ, その格子定数は $a=0.773\text{nm}$, $b=4.35\text{nm}$, $c=0.652\text{nm}$ と報告している^{25,26}. a 軸と c 軸の格子定数はほとんど同じであるが, b 軸は若干大きい. これは, 層間水の量が $\text{Rb}_{0.19}\text{Li}_{3.81}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ のほうが多いためであると考えられる.

イオン交換前の $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ においては Interlayer I と Interlayer II の内, Interlayer I のみに水分子が存在するが, イオン交換後は両方の層間に存在するようになり, 層間水の量が増えて層間距離も大きくなったものと考えられる. これは, Li^+ に水分子が配位するときの

安定化のエネルギーが Rb^+ の場合よりも大きいため, Interlayer II にも水分子が入るためであると考えられる. $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の Li^+ イオン交換生成物においても, 同様にすべての層間に水分子が存在する生成物が得られることを報告している.

3.2.2 ナトリウムイオン交換

ナトリウムイオン交換生成物の XRD パターンを図 2(c) に示す. この試料の熱重量分析の測定結果を図 3(c) に示す. 層間水の脱離によると考えられる減量が室温から 150°C 付近までに見られた. 化学分析と熱重量分析の測定結果より, 組成は $\text{Rb}_{0.10}\text{Na}_{3.90}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ と見積もることができた. 層間の Rb^+ の 97.5% が Na^+ にイオン交換された試料が得られた.

この生成物の XRD パターンは斜方晶として指数付けすることができた. その格子定数を表 1 に示す. なお, XRD パターン中には $d=1.05\text{nm}$ の小さな未知ピークが存在した. a 軸と c 軸の格子定数は $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の格子定数と比較してほとんど変化していないので, この場合も, 試料の層構造はイオン交換後も保たれているものと考えられる. 先に報告した $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 層間の Cs^+ と Na^+ とのイオン交換生成物では, $\text{Cs}_{0.04}\text{Na}_{3.96}\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 7.0\text{H}_2\text{O}$ の組成の単一相が得られ, その格子定数は $a=0.784\text{nm}$, $b=4.21\text{nm}$, $c=0.646\text{nm}$ と報告している^{25,26}. この場合についても a 軸と c 軸の格子定数はほとんど同じである. b 軸が若干大きいのは, やはり層間水の量が $\text{Rb}_{0.10}\text{Na}_{3.90}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ のほうが多いためであると考えられる.

イオン交換前の $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ においては Interlayer I と Interlayer II の内, Interlayer I のみに水分子が存在するが, イオン交換後, 先に述べたリチウムイオン交換生成物と同様に, 両方の層間に存在するようになるものと考えられる. Li^+ イオン交換の場合と同様に, Na^+ に水分子が配位するときの安定化のエネルギーが Rb^+ の場合よりも大きいことによると考えられる. これは, $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の Na^+ イオン交換生成物の場合と同様である.

3.2.3 水素イオン交換

水素イオン交換生成物の XRD パターンを図 2(d) に示す. この試料の熱重量分析の測定結果を図 3(d) に示す. 層間水の脱離によると考えられる減量が室温から始まり, 200°C 付近まで続いた. さらに 400°C 付近まで, 層間の H^+ が構造の酸素と結合して H_2O となって脱離することによる減量が見られた. 化学分析と熱重量分析の測定結果より, 組成は $\text{Rb}_{0.13}\text{H}_{3.87}\text{Ta}_6\text{O}_{17} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と

見積もることができた。層間の Rb^+ の 96.8% が H^+ にイオン交換された試料が得られた。

この生成物の XRD パターンは斜方晶として指数付けすることができた。その格子定数を表 1 に示す。なお、XRD パターン中には $d = 0.99 \text{ nm}$ と $d = 0.86 \text{ nm}$ の未知ピークが存在した。a 軸と c 軸の格子定数は $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の格子定数と比較してほとんど変化していないので、この場合もリチウムやナトリウムイオン交換の場合と同様に試料の層構造はイオン交換後も保たれているものと考えられる。先に報告した $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 層間の Cs^+ と H^+ とのイオン交換生成物では、 $\text{Cs}_{0.68}\text{H}_{3.32}\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 4.0\text{H}_2\text{O}$ の組成の単一相が得られ、その格子定数は $a = 0.765 \text{ nm}$, $b = 3.62 \text{ nm}$, $c = 0.655 \text{ nm}$ と報告している^{25,26}。a 軸と c 軸の格子定数はほとんど同じであるが、b 軸は若干大きい。これは、層間水の量が $\text{Rb}_{0.13}\text{H}_{3.87}\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ のほうが多いためであると考えられる。

イオン交換前の元の $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と比較すると、層間距離は 3.90 nm から 3.84 nm にわずかに減少した。これは、層間水が 3 から 6 に増加したものの、イオン半径の大きいルビジウムイオンが水素イオンにイオン交換されたことによるものと考えられる。層間水はもとの $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同様に Interlayer I のみに存在すると考えられる。 $\text{Cs}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 層間の H^+ イオン交換生成物においても、Interlayer I のみに水分子が存在する生成物が得られることを報告している。

4. まとめ

層状タンタル酸塩 $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を合成した。この化合物の層間に存在する Rb^+ と、 Li^+ , Na^+ および H^+ のイオン交換について調べた。 Li^+ イオン交換では、層間に存在する Rb^+ の 95.3% が Li^+ にイオン交換された。層間水の量は組成式あたり 3 から 9 に増加し、Interlayer I と Interlayer II のどちらにも存在するようになった。 Na^+ イオン交換では、 Rb^+ の 97.5% が Na^+ にイオン交換された試料が得られた。層間水は 3 から 8 に増加し、 Li^+ にイオン交換生成物と同様に、Interlayer I と Interlayer II のどちらにも存在するようになった。 H^+ イオン交換では、 Rb^+ の 96.8% が H^+ にイオン交換された試料が得られた。層間水は 6 に増加したが、イオン交換前の $\text{Rb}_4\text{Ta}_6\text{O}_{17}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と同じく、Interlayer I のみに存在すると考えられる。本研究で得られたイオン交換生成物は、リチウム二次電池正極材料や光触媒への応用が期待される。

文献

- 1) 大橋正夫, 植田義文, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 19 号, 41(1995).
- 2) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 20 号, 7(1996).
- 3) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 21 号, 87(1997).
- 4) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **311**, 51(1998).
- 5) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 22 号, 61(1998).
- 6) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 23 号, 61(1999).
- 7) M. Ohashi, Mol. Cryst. Liq. Cryst., **341**, 265(2000).
- 8) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 24 号, 37(2000).
- 9) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 25 号, 31(2001).
- 10) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **216**, 119 (2002).
- 11) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **228-229**, 289(2002).
- 12) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 26 号, 49(2002).
- 13) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 27 号, 23(2003).
- 14) M. Ohashi, J. Ceram. Soc. Japan, **112**, S114(2004).
- 15) M. Ohashi, Solid State Ionics, **172**, 31(2004).
- 16) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 28 号, 37(2004).
- 17) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 29 号, 29(2005).
- 18) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **388**, 97(2009).
- 19) 大橋正夫, チタン酸アルカリ, セラミックスの事典, 朝倉書店, p. 370 (2009).
- 20) 大橋正夫, 片山美乃里, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 34 号, 43(2010).
- 21) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 30 号, 27(2006).
- 22) M. Ohashi, Key Engineering Materials, **421-422**, 455(2010).
- 23) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 31 号, 37(2007).
- 24) 大橋正夫, 加藤摩耶, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 33 号, 39(2009).
- 25) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 32 号, 29(2008).

- 26) M. Ohashi, *Key Engineering Materials*, **445**, 65(2010).
- 27) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 37 号, 25(2013).
- 28) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 38 号, 57(2014).
- 29) 大橋正夫, 村田奈津子, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 35 号, 43(2012).
- 30) 大橋正夫, 徳山工業高等専門学校研究紀要, 第 36 号, 31(2013).
- 31) M. Gasperin and M. T. L. Bihan, *J. Solid State Chem.*, **33**, 83(1980).
- 32) M. Gasperin and M. T. L. Bihan, *J. Solid State Chem.*, **43**, 346(1982).
- 33) M. Serafin and R. Hoppe, *Rev. Chem. Miner.*, **20**, 214(1983).
- 34) N. Kinomura and N. Kumada and F. Muto, *J. Chem. Soc Dalton Trans.* 2349(1985).
- 35) K. Sayama, H. Arakawa and K. Domen, *Catalysis Today*, **28**, 175(1996).
- 36) A. Oono, K. Suda, D. du Boulay and N. Ishizawa, *J. Ceram. Soc. Jpn. Suppl.* **112**, S1444(2004).

(2015. 9. 18 受理)