

中性子回折による無機材料の結晶構造と イオン拡散経路の研究

八 島 正 知

東京工業大学大学院理工学研究科物質科学専攻 ☎ 152-8551 東京都目黒区大岡山 2-12-1-W4-17

(2012 年 1 月 17 日受付 ; 2012 年 3 月 13 日掲載決定)

Crystal Structure and Ion-Diffusion Pathway of Inorganic Materials through Neutron Diffraction

Masatomo YASHIMA

Department of Chemistry and Materials Science, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-W4-17, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8551

(Received January 17, 2012 ; Accepted March 13, 2012)

The present brief review describes the application of neutron powder diffractometry and maximum-entropy method to the studies of crystal structure and diffusional pathways of mobile ions in ionic conducting ceramic materials. $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ and $\text{Li}_{0.6}\text{FePO}_4$ exhibit two- and one-dimensional networks of Li cation diffusional pathways, respectively. In the fluorite-structured ionic conductors such as ceria solid solution $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$, bismuth oxide solid solution $\delta\text{-Bi}_{1.4}\text{Yb}_{0.6}\text{O}_3$ and copper iodide CuI , a similar curved diffusion pathway along the $\langle 100 \rangle$ directions is observed. In the cubic ABO_3 perovskite-type ionic conductor, lanthanum gallate solid solution, the mobile ions diffuse along a curved line keeping the interatomic distance between the B cation and O^{2-} anion. We have experimentally confirmed that the anisotropic thermal motions of the apex O2 atom and the interstitial O3 atoms are essential for the high oxygen permeability of the K_2NiF_4 -type mixed conductor. Diffusion paths of proton are visualized along c axis in hexagonal hydroxyapatite.

KEYWORDS : neutron powder diffraction, Rietveld analysis, maximum-entropy method, crystal structure, diffusion pathway

1. は じ め に

材料は無機材料（セラミック材料）、有機材料および金属材料に分類されることが多い。化学で学ぶように無機材料は対象とする元素がほかの有機および金属材料に比べて多く、新しい無機材料が次々と発見されている。無機材料の多くは重元素と軽元素を含んでいる。たとえば蓄電池およびクリーンなエネルギー源である燃料電池では、固体電解質および電極としてイオン伝導性材料が重要な役割を果たしている。イオン伝導性材料における可動イオンの多くは水素（プロトン）、リチウム（リチウムイオン）および酸素（酸化物イオン）などの軽元素

である。よりよいイオン伝導性材料を開発するためには、可動イオンの拡散機構を原子スケールで理解することが重要である。結晶の原子配列（結晶構造）を調べるには通常 X 線回折を用いる。X 線散乱能は電子の数の増加とともに増えるので、電子の数が少ない軽元素の位置と熱振動状態を正確に調べることは容易ではない。一方、中性子回折法では、これら軽元素の散乱能が比較的高いので、軽元素の位置と熱振動状態を比較的正確に調べることができる。中性子粉末回折法は X 線粉末回折法と比較して、イオンの拡散係数が高く、固体酸化物形燃料電池が作動する高い温度における測定が容易であるという特徴もある。我々は空気中 1820 K 程度までの高温に試料を保持して中性子回折測定が可能な試料加熱装置を開発してイオン伝導性材料の高温での結晶構造と可

動イオンの拡散経路を研究してきた¹⁻⁶⁾。高いイオン伝導度を有する物質の多くは、電荷担体となるイオンの位置と占有状態が不規則である。すなわち、結晶中に存在するイオンの数より多い数の席占有位置が存在し、イオンは特定の位置に存在するのではなく多くの位置に低い占有率で分布している。一方、特定の位置に高い占有率で分布する場合には規則的である。このような不規則構造を調べるには、最大エントロピー法 (MEM: Maximum-Entropy Method)⁷⁻¹⁰⁾により構造因子から核密度分布を求めることが有用である。MEMでは観測していない情報 (面間隔が小さな反射の積分強度) を推定するので正確な核密度分布が得られる上に、複雑な分割原子モデルを仮定する必要性はほとんどない。なおリートベルト解析で仮定した構造モデルとMEM解析により得られた核密度分布が矛盾するときには、矛盾がないように構造モデルを修正する。本稿ではいくつかのイオン伝導性材料の結晶構造と可動イオンの拡散経路の研究を紹介する。

2. リチウム添加チタン酸ランタンにおけるリチウム陽イオンの不規則構造と拡散経路

2.1 はじめに: $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$

リチウムを添加したチタン酸ランタン $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ は ABO_3 ペロブスカイト ($A=\text{La}_{2/3-x}$, $B=\text{Ti}$) の一つである。 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ は最もリチウムイオンの伝導度が高い固体電解質の一つである¹¹⁾。多くの研究者が $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 材料の結晶構造を研究してきたにもかかわらず、Li 陽イオンの位置と不規則構造は良くわかっていなかった。我々は 1350°C で焼結した後、炉冷することにより合成した $\text{La}_{0.62(2)}\text{Li}_{0.16(1)}\text{TiO}_{3.01(3)}$ 試料の結晶構造とリチウムイオンの拡散経路を、中性子回折データのリートベルト解析、MEM 解析および MEM に基づいたパターンフィッティング (MPF)¹⁰⁾により研究した^{12,13)}。

2.2 $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ の結晶構造と Li の位置

文献において提案されている構造モデルはいずれも不適切であることがわかった^{12,13)}。MPF の後に得られた核密度分布がリートベルト解析で得られた構造モデルと矛

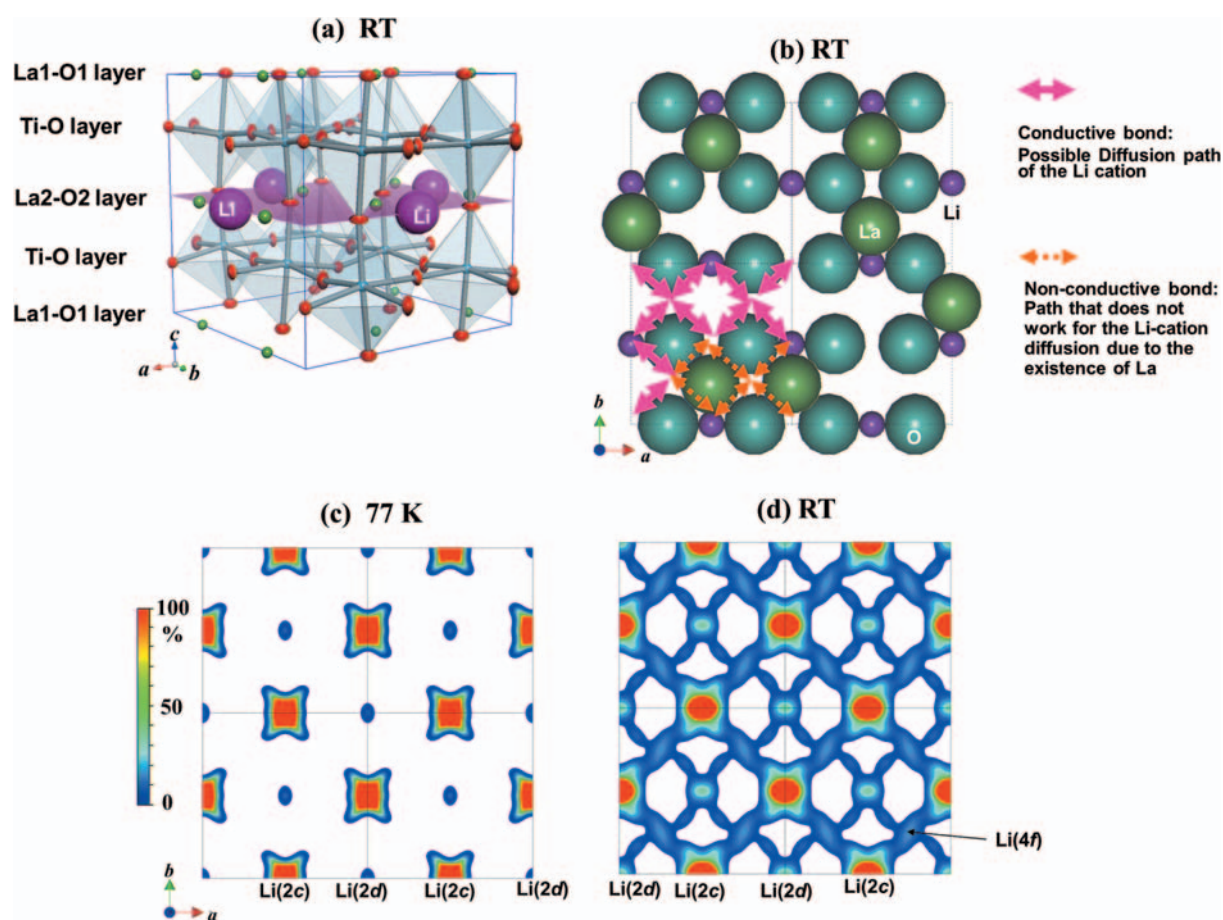


Fig. 1. (color online). (a) Refined crystal structure of $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ at RT. (b) Schematic local structure and (c, d) MEM nuclear density distributions around the (002) plane of $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ at (c) 77 K and (d) RT.^{12,13)}

盾する,あるいは次に示す新しいモデルと比べて計算強度と観測強度の一致具合が悪いためである。Li 陽イオンを空間群 $Cmmm$ の $2c$ 位置 (分率座標 $1/2, 0, 1/2$) に置いたとき, MPF における信頼度因子 R_1 が最小になった。精密化した結晶構造を Fig. 1 (a) に示す。多くの既報で仮定されてきた, Li 陽イオンが $4f$ A サイトに存在して La イオンと置換固溶するという考えは正しくなく, Li は格子間位置である $2c$ サイトに存在している。したがって, 化学式は $(\text{La}_{0.62}, \text{Li}_{0.16}, (\text{Va}_{A\text{-site}})_{0.22})_{A\text{-site}}\text{TiO}_3$ ではなく, $(\text{La}_{0.62}, (\text{Va}_{A\text{-site}})_{0.38})_{A\text{-site}}(\text{Li}_{0.16}, (\text{Va}_{2c})_{0.09})_{2c}\text{TiO}_3$ である。ここで $\text{Va}_{A\text{-site}}$ は A サイトの欠陥を表す。 $(\text{La}_{0.62}, \text{Li}_{0.16}, (\text{Va}_{A\text{-site}})_{0.22})_{A\text{-site}}$ は La, Li と $\text{Va}_{A\text{-site}}$ が ABO_3 ペロブスカイトの A サイトに存在し, 各々の占有率が 0.62, 0.16 および 0.22 であることを意味する。

2.3 $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ における Li^+ の拡散経路

$\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ におけるリチウムイオン Li^+ の不規則構造と拡散経路を可視化するために (002) 面付近の MEM 核密度分布図を Fig. 1 (c) と (d) に示す。77 K ではほとんどの Li^+ が $2c$ サイトに局在しており, ごく一部の Li^+ が $2d$ サイトに存在している。一方, 室温では Li^+ は大きく広がっている。これは Li イオン伝導度が高いことに対応している。 $2c$ サイトの Li^+ は最近接の $2c$ サイトの方向に向かって異方的な分布を示すが, これは室温での拡散経路を示している。室温と 77 K において小さなピークが $2d$ サイトにある。室温ではもう一つの小さなピークが $4f$ サイトにある。 Li^+ の $2c$, $2d$ および $4f$ 位置は La が欠損している La2 サイトとはっきりと区別され, La2-O2 層上において La と酸素原子が充填したときにできる隙間にある (Fig. 1 (b))。

ここで説明した手法を, 次世代大型リチウムイオン電池を実現するための電極材料をして最有力視されている Li_xFePO_4 にも適用した^{14,15)}。すなわち Li_xFePO_4 中の一次元のリチウムイオン拡散経路を, 高温中性子回折と最大エントロピー法を併用して実験的に視覚化することに成功した。

3. 酸化物イオン伝導性材料における酸化物イオンの拡散経路

ここでは, いくつかの酸化物イオン伝導性材料における酸化物イオンの拡散経路について説明する。

3.1 螢石型酸化物イオン伝導性材料

セリア系材料は排ガス浄化触媒, 固体酸化物形燃料電池 (SOFCs) 用材料などとして幅広く利用されている。セリア-イットリア固溶体はイオン伝導性を示すことが知られている¹⁶⁾。最初に 1707 K でその場測定したセリア-イットリア固溶体の高温中性子回折データの構造解

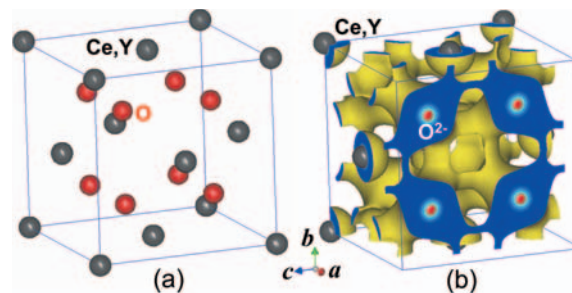


Fig. 2. (color online). (a) Refined crystal structure and (b) isosurface of nuclear density of a ceria-ytria solid solution $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ (1707 K).^{17, 18)}

析の結果を記述しよう^{17,18)}。1707 K という高い温度でその場測定した $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ の中性子回折データであるが, 格子定数の精度は 5 桁, 原子変位パラメーターは 3 桁の精度で求まる (Fig. 2)。決定した結晶構造は典型的な螢石型構造であり, 従来のリートベルト解析で得られる結晶構造だけでは酸化物イオンの拡散経路はよくわからない (Fig. 2 (a))。それに対して, Fig. 2 (b) の等核密度面では酸化物イオンの拡散経路が明確に可視化されている。 $[100]$, $[010]$ および $[001]$ 方向 (まとめて $\langle 100 \rangle$ 方向) に沿った酸化物イオンの拡散経路は三次元のネットワークを形成する。注目すべきことは酸化物イオンの拡散経路は直線ではなく, 曲線状なことである。 $\langle 100 \rangle$ 方向に沿った三次元の拡散経路のネットワークを形成する特徴は, 同じ螢石型構造を有する酸化ビスマス固溶体, イットリウムタンタル酸化物, ヨウ化銅 CuI などでも観察された⁴⁻⁶⁾。したがって, 螢石型イオン伝導性材料であれば, 化合物や組成に依らず, 可動イオンの拡散経路は $\langle 100 \rangle$ 方向に沿い, 曲線的であると結論づけられる。

3.2 ペロブスカイト型酸化物イオン伝導体ガリウム酸ランタン固溶体

ABO_3 ペロブスカイト型ガリウム酸ランタン固溶体 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ (LSGMC) は, 高い酸化物イオン伝導度を有しており, SOFCs の固体電解質として開発が進められている¹⁹⁾。Fig. 3 (a) と Fig. 3 (b) はそれぞれ LSGMC の精密化した結晶構造と等核密度面 (1664 K) を示す^{20,21)}。Fig. 3 (b) の白抜き矢印に示すように, 酸化物イオンは, A サイトの陽イオン La, Sr および B サイトの陽イオン Ga, Mg, Co と比べて大きく広がり, 複雑に分布している。酸化物イオンは, B サイトの陽イオン ($=\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}$) との結合に対して垂直な $\langle 100 \rangle$ 方向に幅広く分布し, かつ二つの安定位置 P1 と P2 の間に円弧状かつ連続的に分布している。酸化物イオンの拡散経路の中心付近において, 酸化物イ

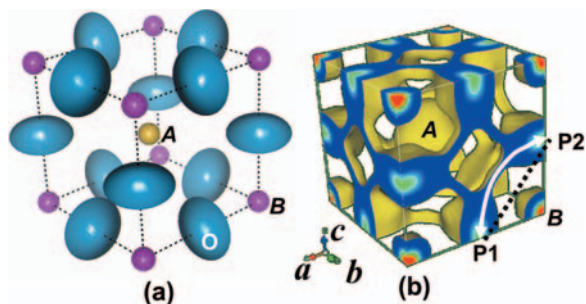


Fig. 3. (color online). Refined crystal structure and isosurface of nuclear density of $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ (1664 K).^{20, 21)}

オンは $\langle 110 \rangle$ 方向に沿って移動する。酸化物イオンが最短距離となる P1-P2 直線上を通ると、B サイトの陽イオンと酸化物イオンの間の距離が近くなりすぎて不安定になるため、円弧状の経路 (Fig. 3 (b) の白抜き矢印) を拡散すると考えられる。

3.3 K_2NiF_4 型酸化物イオン—電子混合伝導体ニッケル酸プラセオジウム固溶体

Pr_2NiO_4 固溶体などの K_2NiF_4 型酸化物は酸化物イオンと電子の混合伝導体であり、酸素透過膜および中低温作動型 SOFCs の空気極として有望な材料である^{22, 23)}。数多くの研究がなされてきたにもかかわらず、 K_2NiF_4 型酸化物における酸化物イオンの拡散経路はよくわかっていなかった。そこで Pr_2NiO_4 系酸化物の中でも酸素透過率が高い組成である $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ の結晶構造と拡散経路を高温で研究した^{24–26)}。

$(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ は室温～1289 K において正方晶系の空間群 $I4/mmm$ に属する K_2NiF_4 型構造をとることが確認された (Fig. 4 (a))。この結晶構造ではペロブスカイト型 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_3$ ユニットと岩塩型 $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})\text{O}$ ユニットが c 軸に沿って交互に積層している。頂点酸素原子 O2 の変位は $(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{-O}$ 結合に垂直な方向に極端に大きい。また、格子間サイトに O3 原子が存在する。Fig. 4 (b) の等核密度面に示すように、酸化物イオンの拡散経路は、 $\cdots\text{O2-O3-O2}\cdots$ のように二次元である。したがって K_2NiF_4 型酸化物における酸化物イオンの拡散にとって、O2 原子の異方的原子変位と格子間 O3 原子が大きな役割を果たしていることがわかった。そして二次元の拡散経路のネットワークが形成されることが、 c 軸に沿ったイオン伝導度よりも ab 面上でのイオン伝導度が高いことと合致する。

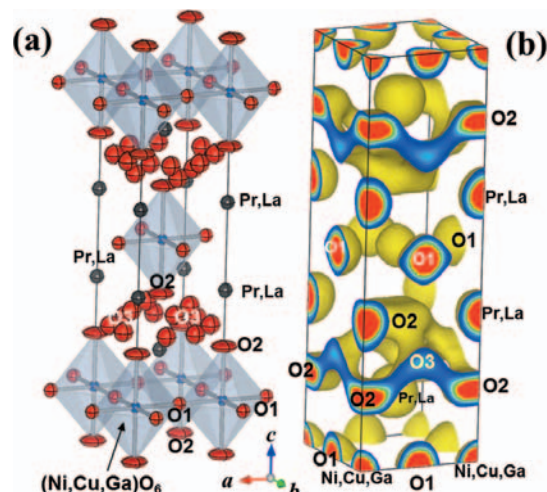


Fig. 4. (color online). (a) Refined crystal structure and (b) isosurface of nuclear density of $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ (1289 K).²⁴⁾

4. プロトン伝導体水酸アパタイト

水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (以後 HAp と略記する) は骨および歯の主要な無機成分であり、プロトン伝導性を示す²⁷⁾。プロトン伝導が歯の成長と虫歯、そして燃料電池への応用にとって重要である。しかしながら、HAp におけるプロトンの拡散経路はよくわかっていなかった。そこで我々は最近 HAp の中性子および放射光 X 線回折データのリートベルトおよび MEM 解析、ならびに密度汎関数理論計算により、HAp の核密度解析と電子密度解析を行い、HAp におけるプロトンの拡散と化学結合を研究した (Fig. 5)²⁸⁾。

HAp 中の水素原子の周りには電子がほとんど存在しておらず、水素原子と結合している酸素原子に移動して水酸基 OH^- を形成している (Fig. 5)。したがって水素原子はプロトンであるとみなせる。また O-H 共有結合および P-O 共有結合が観察される (Figs. 5 (b, c, e, f))。HAp のプロトンは PO_4 基内の酸素原子から離れており、 OH^- は孤立している。そのためプロトンは OH^- を保ちつつ格子を横切って拡散することができる。また、プロトンの原子変位パラメーターと空間分布は他の原子よりも極端に大きい (Figs. 5 (a, d))、これは他のイオン種に比べてプロトンが拡散しやすいことを示している。673 K における六方 HAp の核密度分布 (Fig. 5 (d)) は短範囲のプロトンの拡散経路を示している。このプロトンの拡散距離は 0.86 \AA である。Fig. 5 (d) は酸化物イオンの短範囲拡散経路も示している。プロトンと結合している酸化物イオンの周りを O-H 距離を保つように連動してプロトンが拡散すると推定される (Fig.

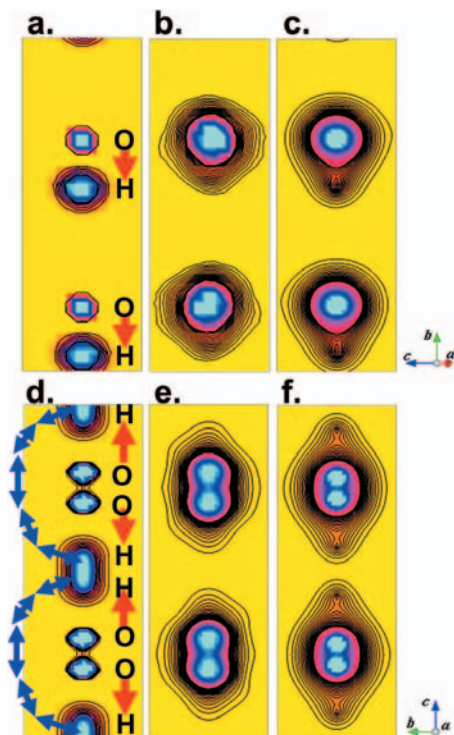


Fig. 5. (color online). Nuclear densities on the bc planes of (a) monoclinic $P2_1/c$ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HAp) at $x=0.5$ and (d) $P6_3/m$ hexagonal HAp at $x=0.0$ at (a) 298 and (d) 673 K, respectively.²⁸⁾ Figures (a) and (d) also indicate the orientational, occupational and positional ordering and disordering of OH ions, respectively. The curved lines with arrows stand for possible proton diffusion pathways. Corresponding experimental electron density distributions of (b) $P2_1/c$ and (e) $P6_3/m$ HAp ((b) 298 K and (e) 673 K). (c, f) Corresponding theoretical electron density distributions of (c) $P2_1/c$ and (f) $P6_3/m$ HAp obtained by the first-principles density functional theory (DFT) calculations. Figures (b, c, e, f) indicate the O-H covalent bonding and charge transfer from H to O atom.

5 (d) の矢印付きの実線)。

5. 結論と将来展望

この小文では中性子回折データのリートベルト解析と MEM 解析によるイオン伝導性材料の結晶構造とイオン拡散経路の研究をいくつか解説した。可動イオン種の多くは、プロトン、リチウムイオン、酸化物イオンなど軽元素であることから、可動イオンの位置、空間分布および熱振動を調べるには中性子回折法が有効である。イオン伝導およびイオンの拡散は高温で顕著になるため、高温にイオン伝導性材料を保持して、中性子回折データをその場測定することにより、可動イオンの拡散経路を調べることができる。また、我々は可動イオンの複雑な拡散経路を調べるのに MEM が有効なことを実証してき

た。

ペロブスカイト型リチウムイオン伝導体である $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ における Li の位置は長い間謎であったが、リートベルト解析と MEM 解析によって Li の位置を決定することに成功した。Li は La 原子が欠損した (002) 面上の La 原子と酸素原子の隙間に存在する。また、中性子回折データの MEM 解析により $\text{La}_{0.62}\text{Li}_{0.16}\text{TiO}_3$ における Li イオンの拡散経路を明らかにした。

蛍石型酸化物イオン伝導体であるセリア-イットリア固溶体 $\text{Ce}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{1.96}$ における酸化物イオンの拡散経路を 1707 K において決定した。酸化物イオンは $\langle 100 \rangle$ 方向に曲線的に移動する。この特徴は他の蛍石型イオン伝導性材料でも観察された。 $(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})(\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05})\text{O}_{3-\delta}$ は ABO_3 ペロブスカイト型イオン伝導体である。酸化物イオンは BO_6 八面体の稜に沿って円弧状に拡散する。 K_2NiF_4 型酸化物イオン-電子混合伝導体ではペロブスカイトユニットの頂点酸素原子 O2 と岩塩ユニット内に存在する格子間酸素原子 O3 を介して拡散することを実証した。水酸アパタイト $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ プロトン伝導体におけるプロトンの短範囲拡散経路を可視化した。

この小文が読者の参考になれば幸いである。著者のグループでは、中性子、放射光、高温粉末回折法、リートベルト解析、MEM 解析を活用した共同研究および研究依頼を歓迎している。

謝 辞

本記事で紹介した研究の共同研究者、研究協力者、実験施設のスタッフおよび研究室のメンバーに感謝いたします。本記事で紹介した研究の一部は東京大学物性研究所の中性子散乱実験課題および高エネルギー加速器研究機構と SPring-8 の放射光利用プログラム (2010B1788, 2011B1995, 2011A1442) により実施した。科学研究費補助金 (No. 21360318, 23655190, 24246107) の御援助を受けて研究の一部を実施した。

文 献

- 1) 八島正知: 日本結晶学会誌 **44**, 121 (2002).
- 2) M. Yashima: J. Am. Ceram. Soc. **85**, 2925 (2002).
- 3) 八島正知: セラミックス **41**, 1014 (2006).
- 4) M. Yashima: Solid State Ionics **179**, 797 (2008).
- 5) 八島正知: 日本結晶学会誌 **44**, 153 (2009).
- 6) M. Yashima: J. Ceram. Soc. Jpn. **117**, 1055 (2009).
- 7) D.M. Collins: Nature **298**, 49 (1982).
- 8) M. Sakata and M. Sato: Acta Crystallogr. A **46**, 263 (1990).
- 9) M. Sakata, T. Uno, M. Takata and C.H. Howard: J. Appl. Cryst. **26**, 159 (1993).
- 10) F. Izumi and R.A. Dilanian: Recent Research Developments in Physics Vol. 3, Part II, Transworld Research

- Network, Trivandrum, p. 699 (2002).
- 11) M. Inaguma, Y.L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta and M. Wakihara : Solid State Comm. **86**, 689 (1993).
- 12) M. Yashima, M. Itoh, Y. Inaguma and Y. Morii : J. Am. Chem. Soc. **127**, 3491 (2005).
- 13) 八島正知 : 日本結晶学会誌 **48**, 25 (2006).
- 14) S. Nishimura, G. Kobayashi, K. Ohoyama, R. Kanno, M. Yashima and A. Yamada : Nature Mater. **7**, 707 (2008).
- 15) 山田淳夫, 八島正知 : 日本結晶学会誌 **44**, 175 (2009).
- 16) D.Y. Wang, D.S. Park, J. Griffith and A.S. Nowick : Solid State Ionics **2**, 95 (1981).
- 17) M. Yashima, S. Kobayashi and T. Yasui : Faraday Discussions **134**, 369 (2007).
- 18) 八島正知 : セラミックス **42**, 832 (2007).
- 19) T. Ishihara, T. Akbay, H. Furutani and Y. Takita : Solid State Ionics **113-115**, 585 (1998).
- 20) M. Yashima, K. Nomura, H. Kageyama, Y. Miyazaki, N. Chitose and K. Adachi : Chem. Phys. Lett. **380**, 391 (2003).
- 21) 八島正知 : 日本結晶学会誌 **46**, 232 (2004).
- 22) V.V. Kharton, A.P. Viskup, A.V. Kovalevsky, E.N. Naumovich and F.M.B. Marques : Solid State Ionics **143**, 337 (2001).
- 23) T. Ishihara, S. Miyoshi, T. Furuno, O. Sangoanruang and H. Matsumoto : Solid State Ionics **177**, 3087 (2006).
- 24) M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita, R. Ali, Y. Matsushita, F. Izumi and T. Ishihara : J. Am. Chem. Soc. **130**, 2762 (2008).
- 25) M. Yashima, N. Sirikanda and T. Ishihara : J. Am. Chem. Soc. **132**, 2385 (2010).
- 26) 八島正知 : 未来材料 **10**, 35 (2010).
- 27) G.C. Maiti and F.J. Freund : Chem. Soc. Dalton Trans. **1981**, 949 (1981).
- 28) M. Yashima, Y. Yonehara and H. Fujimori : J. Phys. Chem. C **115**, 25077 (2011).