

タングステンジルコニウム水酸化物結晶脱水過程の XRD/XAFS 観察およびその酸触媒特性

山本 孝^{a,b*}, 近藤真季^b, 入江智章^b, 谷間直人^b

Structural Transformation of Tungsten-Zirconium Hydroxide Crystals Upon Calcination Characterized by XRD, XAFS and Acid Catalyzed Reaction

Takashi YAMAMOTO^{a,b*}, Maki KONDO^b, Tomoaki IRIE^b and Naoto TANIMA^b

^a Department of Natural Science, Division of Science and Technology, Tokushima University
2-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8506, Japan

^b Department of Mathematical and Material Sciences, Faculty of Integrated Arts and Sciences,
Tokushima University
1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

(Received 25 October 2016, Revised 7 January 2017, Accepted 8 January 2017)

Tungsten zirconium hydroxides (ZWOH) with the molar ratio of W/Zr=2 were synthesized by a hydrothermal process at 453 K for 6-72 h. Structure of the hydroxides with different crystallinity and the transformation upon calcination were characterized by XRD, XAFS, UV-vis spectroscopic techniques. The ill-crystallized ZWOH with large surface area ($>100\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; phase-I) was formed via hydrothermal treatment till 12 h, and well crystallized $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ($< 2\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$; c-ZWOH) was formed after 24 h. W L-edge XAFS, optical bandgap and thermal gravity analyses gave direct evidence to support the previous suggestion about dehydration process of c-ZWOH to ZrW_2O_8 , where ZrW_2O_8 polymorphism with low crystallinity (phase-II) and cubic ZrW_2O_8 crystal formed after calcination in the range of 573–773 and 823–873 K, respectively. The ZWOH phase-I was found to promote alkylation of benzylalcohol with anisole, and the activity exhibited the maximum after calcination at 873 K. The c-ZWOH and ZrW_2O_8 polymorphisms were catalytically inert for the reaction. Existence of active phase-I as a minor species in ZrW_2O_8 little influence on XRD pattern, but surface area measurements and the catalytic performance might help to evaluate fraction of phase-I in the Zr-W-O system. The ZWOH phase-I was candidate for a model catalyst of tungstated zirconia strong solid acid to investigate the acidity generation mechanism.

[Key words] Tungsten zirconium hydroxide, ZrW_2O_8 , Dehydration process, XAFS, Solid acid

W : Zr 比が 2 : 1 の二元系水酸化物を水熱合成法にて調製し、水熱処理の保持時間および焼成温度の異なる物質の構造を X 線回折、X 線吸収分光法で検討し、酸触媒特性を評価した。453 K での水熱処理では 12 時間

a 徳島大学大学院理工学研究部 徳島県徳島市南常三島町 2-1 〒 770-8506 *連絡著者: takashi-yamamoto.ias@tokushima-u.ac.jp
b 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

までは高表面積かつ結晶性の低い化学種 (I 相) が生じ、24 時間以降で結晶性の高い水和物 (ZWOH 結晶) が得られた。ZWOH 結晶は 573–773K で結晶性の低い ZrW_2O_8 多形 (II 相)、823–873K で立方晶 ZrW_2O_8 へ変化することを X 線分析、UV-Vis 分光法および熱重量分析で確認した。I 相はアニソールのベンジルアルコールによるアルキル化を促進する固体強酸触媒として機能し、873K 焼成体が最高活性を示した。ZWOH 結晶および ZrW_2O_8 はアルキル化活性を示さなかった。立方晶系 ZrW_2O_8 の結晶性の低い I 相が混在しても通常の XRD 解析では検出困難であるが、表面積測定および活性試験を併用すると混在の推定が可能であった。

[キーワード] タングステンジルコニウム水酸化物, ZrW_2O_8 , 脱水過程, XAFS, 固体酸性

1. 緒言

ZrW_2O_8 は実用的な広い温度範囲で等方的な負の熱膨張を示す物質であり、ゼロ熱膨張材料の原料として注目されている材料である¹⁻⁵⁾。本物質は 1378–1530 K で安定であることが ZrO_2 - WO_3 系状態図⁶⁾ により示されており、この温度領域から急冷することで得ることが可能である。近年 $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ 結晶 (以下 ZWOH 結晶) をおよそ 873–923 K で焼成することで単相の ZrW_2O_8 を準安定相として得る手法が開発され^{7,8)}、簡便にナノロッド状の単結晶が得られるようになった。ZWOH 結晶の加熱に伴う ZrW_2O_8 結晶への構造変化は Xing らにより検討されている^{9,10)}。彼らは XRD, TG-DTA および FTIR 解析を行い、473–565 K で脱水が進行しており、573 K 焼成体はすでに単相の ZrW_2O_8 結晶が形成されていることを提案している。しかし 673 K 焼成体の XRD 強度は 773–873 K 焼成体である立方晶系のものと比較して著しく弱く、かつ回折パターンも異なっている。このため 673 K 焼成体の空間群や局所構造は立方晶系 ZrW_2O_8 と異なることが考えられるもののその詳細は不明である。また近年では ZrW_2O_8 が温和な条件下で大気中の水分と反応して水和物へ戻る逆反応が進むことが観察されている¹¹⁾ など、脱水および結晶化過程の検討は十分ではな

い。

非晶質水酸化ジルコニウムに所定量のタングステン塩を担持、焼成すると 100% 硫酸に匹敵する強い酸触媒特性を示すことが知られている^{12,13)}。その一方で ZrW_2O_8 結晶の触媒作用は犠牲剤存在下での水光分解に利用されている¹⁴⁾ 以外に報告例はなく、機能性材料としての検討はほとんど行われていない。本研究ではタングステンジルコニウム水酸化物の調製条件を検討し、焼成に伴う脱水結晶化過程およびその触媒機能について評価した。

2. 実験

タングステンジルコニウム水酸化物 (ZWOH) 合成は既報¹⁰⁾ を参考とし、母ゲルを 453 K で所定時間水熱処理することで行った。母ゲルはオキシ塩化ジルコニウム (ナカライ, GR) 0.25 M 水溶液 50 ml とメタタングステン酸アンモニウム (ストレムケミカル, AMT と略す) 0.25 M 水溶液 100 ml を 333 K で混合、2 h 攪拌後、6 M HCl を 50 ml 加えてさらに 5 h 攪拌後に水熱処理を施した。得られた白色沈殿はろ液中に塩化物イオンが硝酸銀テストで検出されなくなるまで蒸留水で繰り返し洗浄し、383 K で 12 h 乾燥後、空気気流下、所定温度で 3 h 焼成した。ZWOH およびその焼成体のキャラクターゼーションは XRD, XAFS, 拡散反射 UV-Vis 分

光法および窒素吸着等温線測定により行った。粉末 XRD パターンは Miniflex (リガク) で測定した。X 線吸収スペクトルは実験室系装置 R-XAS Looper (リガク)¹⁵⁾ を用い、室温下、透過法で測定した。分光結晶として W L1 殻 XANES および W L3 殻 EXAFS 測定にはそれぞれ Si(620) および Ge(220) を用いた。XANES スペクトルは Tanaka らの手法^{16,17)} に基づき、Igor Pro で抽出した。EXAFS スペクトルの解析は REX2000¹⁸⁾ を用いた。ジルコニウム化合物にはハフニウムが混在しているため、EXAFS スペクトルのフーリエ変換範囲は Hf L2 殻吸収端までのおよそ 2.5-10.8 Å⁻¹ までとした。窒素吸着

等温線測定は BELSORP-mini (マイクロトラック・ベル) を用いて 77 K で行い、BET 法で解析することにより比表面積を求めた。

触媒機能はアニソールのベンジルアルコールによる Friedel-Crafts アルキル化^{13,19)} をテスト反応として用い、固体酸性質を評価した。前処理として触媒 100 mg を 473 K で 2 h 排気し、窒素雰囲気下、353 K で反応に供した。標準試料として、触媒学会提供タングステン酸ジルコニア (JRC-WZ-1) を空气中 1073 K で 3 h 焼成したもの (45 m²·g⁻¹) および非晶質シリカアルミナ (JRC-SAL-2; 526 m²·g⁻¹) を用いた。

3. 結果

3.1 XRD

Fig.1 に水熱処理時間の異なる ZWOH 未焼成体の XRD パターンを示す。この試料の BET 比表面積を図中に合わせて示した。12 h までは数本の幅広い回折線が観察され、24 h 以降では新た

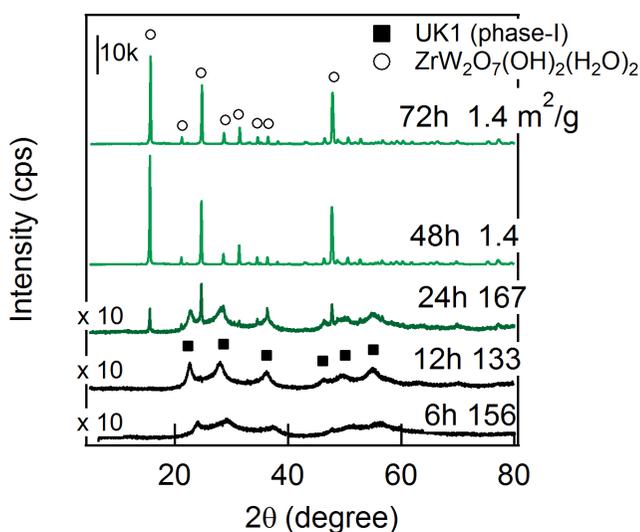


Fig.1 XRD patterns of zirconium tungstene hydroxides with different hydrothermal treatment time at 453 K, and the surface area.

な鋭い回折線が出現した。この回折パターンは既報の ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂^{10,20)} と同一であり、何らかの結晶相が生成後、24 h 以降に結晶化が進行して二元系水酸化物結晶 (ZWOH 結晶) が生成することが確認された。水熱処理時間 12 h までに出現した相の回折パターンは合成時に加える HCl 濃度が低い条件で得られる非晶質相とされているもの¹⁰⁾ と同一であり、以下未同定相 I (phase-I) と称する。I 相は結晶性が低く 100 m²·g⁻¹ 以上の表面積を有するが、ZWOH 結晶の表面積は 2 m²·g⁻¹ 以下であった。

ZWOH 結晶を所定温度で焼成したときの XRD パターンを Fig.2 に示す。473 K までは構造を保持していたが 573 K 焼成後は異なる相へ変化した。焼成温度 823-973 K では既往の研究と同様に立方晶系 ZrW₂O₈ 結晶が生成すること、1073 K 以上では熱力学的に安定な ZrO₂ と WO₃ に分解することが確認された。573-773 K 焼成で観察された幅広い回折線は、水熱処理時

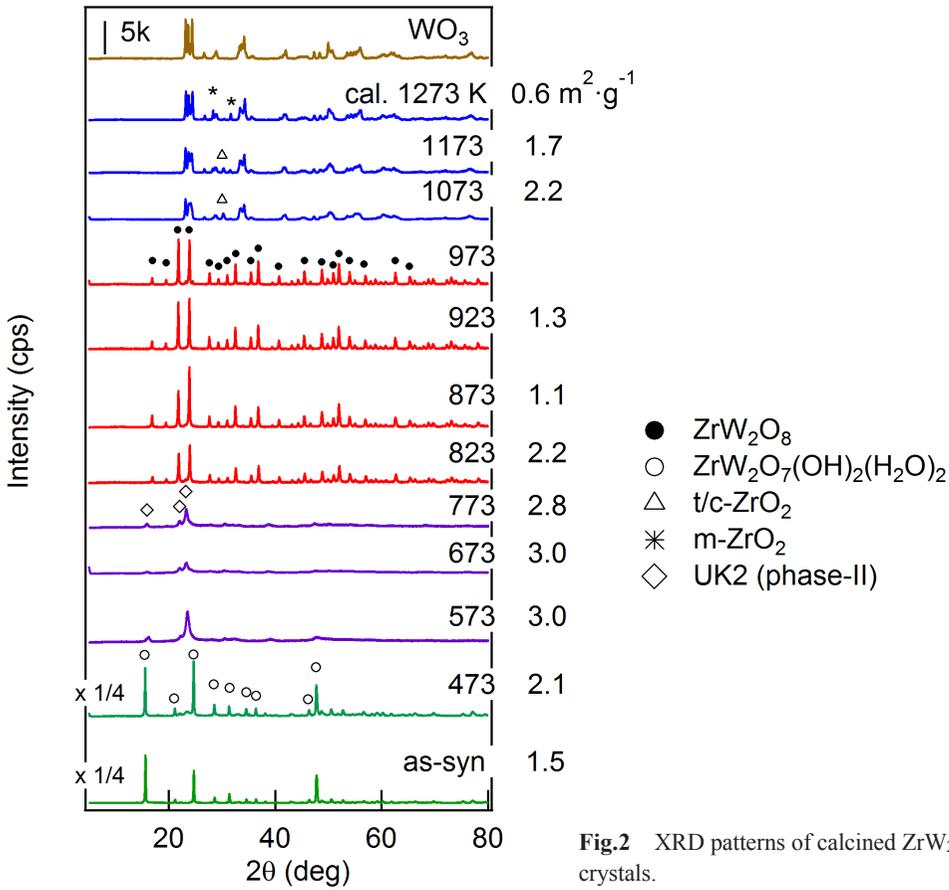


Fig.2 XRD patterns of calcined $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ crystals.

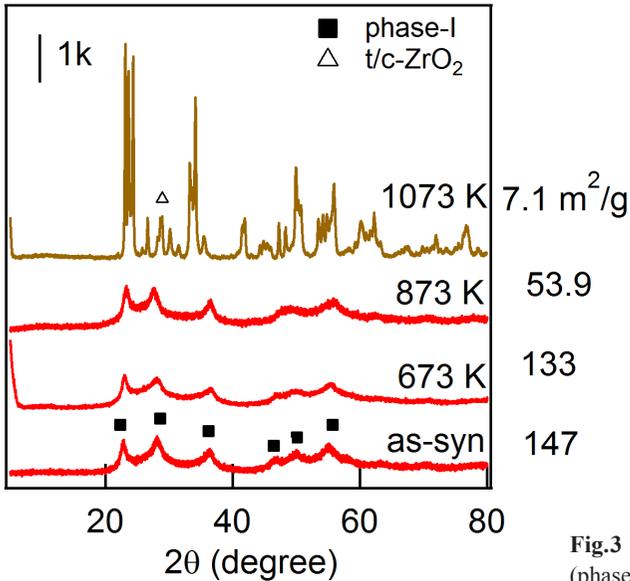


Fig.3 XRD patterns of calcined ill-crystalline ZWOH (phase-I).

間 12 h までに観察された I 相とは異なっており、以降未同定相 II (phase-II) と称する。ZWOH 結晶を 473 K で処理した際の構造は空気中での焼成後も維持されるものの、 10^{-3} Pa 下で排気すると II 相へ変化した。一方 I 相は 673–873 K で焼成しても XRD パターンに変化はなく、1073 K 焼成後は WO_3 および ZrO_2 へと相分離した (Fig.3).

3.2 XAFS

3.2.1 W L1 殻 XANES

対称性の異なる WO_4 または WO_6 ユニットの有するタングステン化合物の W L1 殻 XANES スペクトルを Fig.4 に示す。12110 eV 付近に観

察されるプリエッジピーク (PP) はタングステン原子が酸素正八面体中央に位置する $\text{In}_6\text{WO}_{12}$ および Sc_2CaWO_6 では痕跡程度、酸素四面体を形成する CaWO_4 , $\text{Y}_2(\text{WO}_4)_3$ では明瞭に観察されるのに対し、歪んだ酸素八面体を形成する WO_3 , AMT, パラタングステン酸アンモニウム (APT) では中程度の強度となっている。これは PP $2p_{3/2}$ から $5d-6p$ 混成軌道の p 成分への電気双極子遷移に帰属されるものである^{21,22}。 $d-p$ 混成軌道は T_d では形成されるものの O_h では混成不可であることを利用し、PP 強度は未知試料に含まれるタングステン種の局所構造の指標として広く利用されている²²⁻²⁴。

Fig.5 に ZWOH 結晶およびその焼成体の W

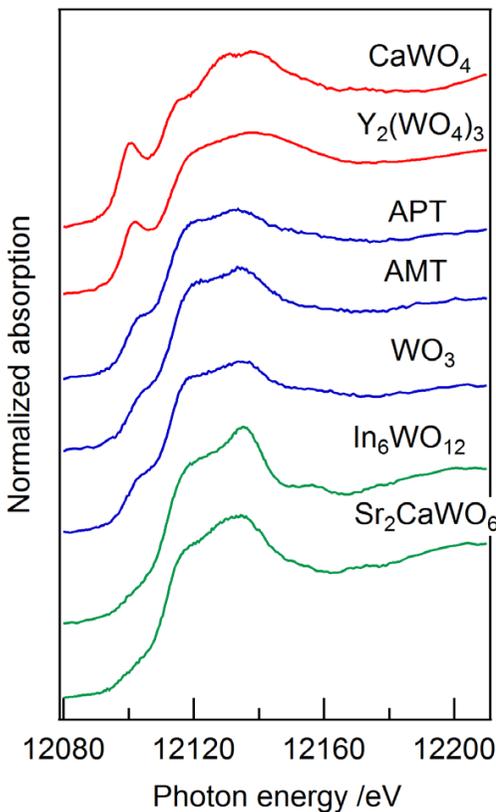


Fig.4 W L1 edge XANES spectra of tungsten compounds with different symmetry.

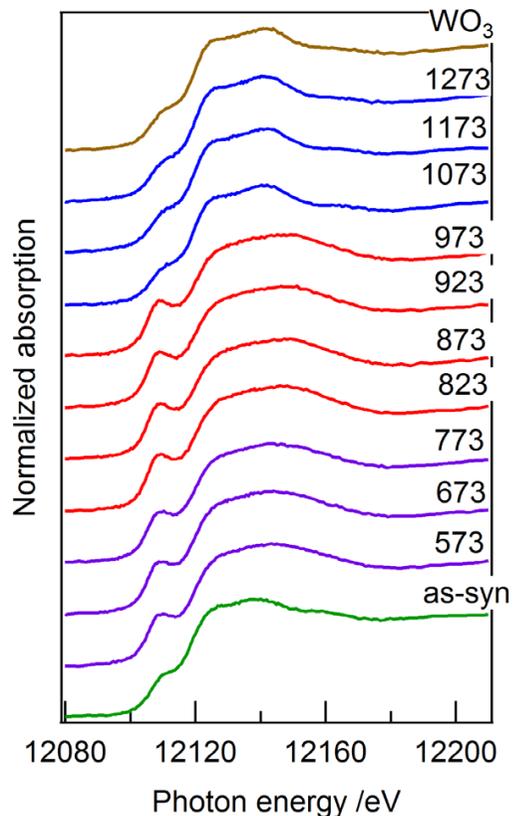


Fig.5 W L1 edge XANES spectra of $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ crystals calcined at different temperature.

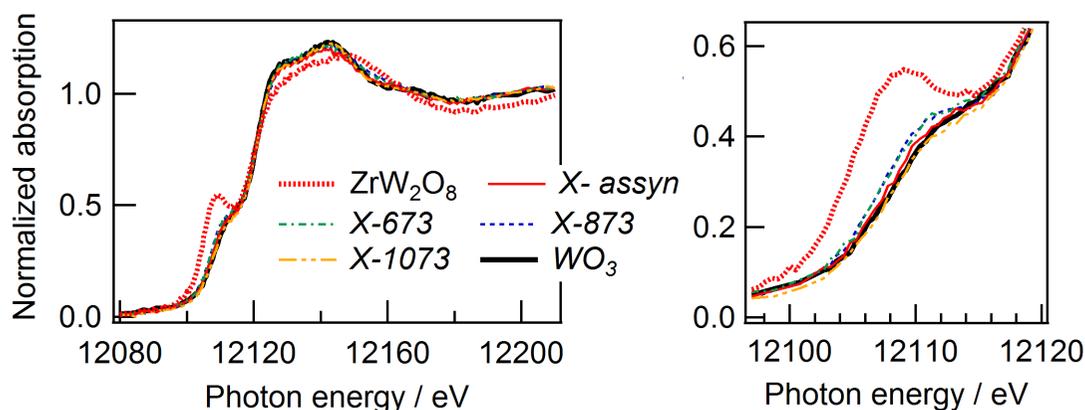


Fig.6 W L1 edge XANES spectra of ill-crystalline zirconium tungsten hydroxide (phase-I) calcined at different temperature.

L1 XANES スペクトルを示す。PP は 573–773 K 焼成体 (II 相) では ZWOH 結晶より大きく、XRD にて ZrW_2O_8 結晶の生成が確認されている。823–973 K 焼成体ではさらに少し大きくなり、四面体 WO_4 種を有する化合物と同等となった。ZWOH 結晶および 1073 K 以上の焼成温度では WO_3 と同程度であった。一方 I 相の XANES スペクトル形状および PP 強度は 1073 K までの焼成後もほとんど変化せず、 WO_3 と類似していた (Fig.6)。

3.2.2 W L3 殻 EXAFS

ZWOH 結晶、未同定 I, II 相、およびタングステン化合物の W L3 殻 EXAFS およびその動径構造関数を Fig.7 (a) に示す。未同定 I 相の焼成体に対応するスペクトルは Fig.7 (b) にまとめた。II 相の EXAFS スペクトルの形状は ZWOH 結晶とは異なっており、むしろ ZrW_2O_8 結晶と近く、その動径構造関数には第二配位圏に相当する W-W 対のピークは観察されなかった。II 相では焼成温度 873 K までのスペクトル形状はタングステン酸ジルコニウム触媒と類似しており、1073 K 焼成体は WO_3 と近かった。

3.3 活性試験

近年水熱合成法で調製された複合酸化物や特異な形状を有する酸化物ナノチューブの酸触媒特性が見いだされつつある²⁵⁻²⁷⁾。そこで種々の ZWOH およびその酸触媒特性を評価するため、テスト反応として強い Brønsted 酸点により促進される Friedel-Crafts アルキル化反応^{13, 19)}を行った結果を Fig.8 に示す。403 K では ZWOH 結晶、II 相、 ZrW_2O_8 および典型的な固体強酸であるシリカアルミナ (SA) は不活性であったが、I 相上ではアルキル化が進行した。この I 相の触媒特性には焼成温度依存性があり、873 K 焼成体が最高活性を示した。既往の手法で調製されたタングステン酸ジルコニア (WZ) は、363 K でも本反応を促進するが²⁸⁾、同温で I 相およびその焼成体は不活性であった。したがって未同定 I 相は、最高酸強度はタングステン酸ジルコニアより低いものの非晶質シリカアルミナより高い酸性度を有する強酸触媒であることが確認された。

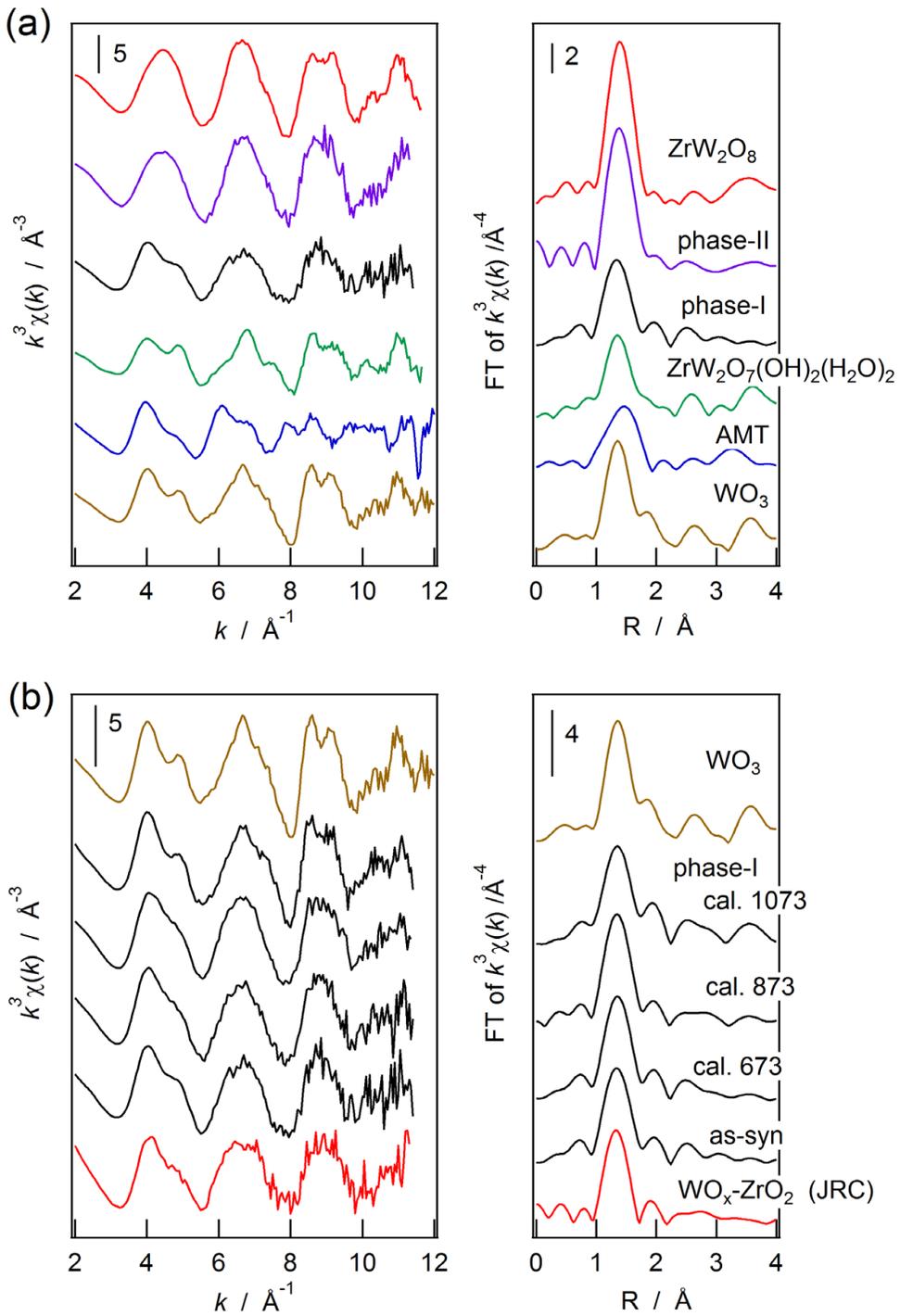


Fig.7 W L3 edge EXAFS spectra of tungsten compounds and their Fourier transforms (a), and those of ill-crystalline zirconium tungsten hydroxide (phase-I) calcined at different temperature (b). Fourier range, ca. Δk : 2.5–11.0 \AA^{-1} .

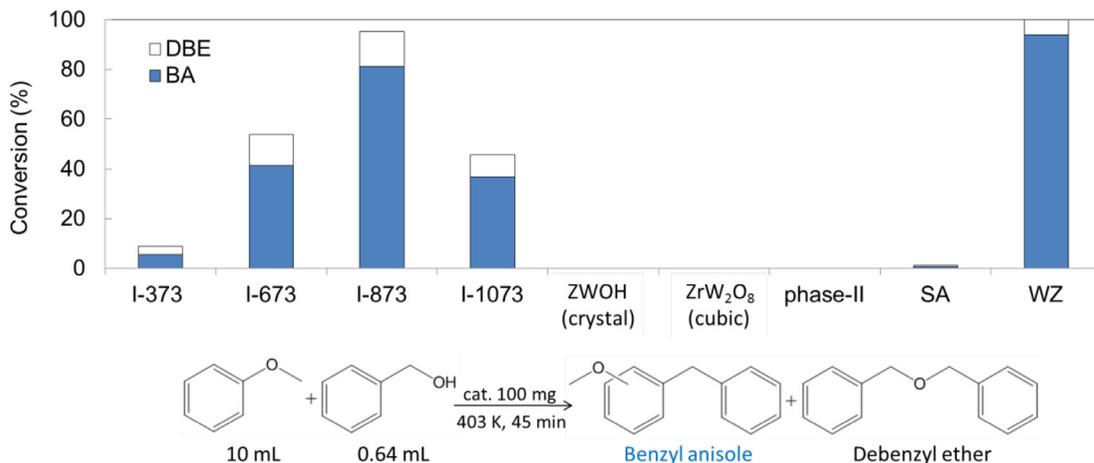


Fig.8 Results of alkylation of anisole with benzylalcohol. Catalyst: 0.1 g; benzyl alcohol: 0.64 mL (6.18 mmol); anisole: 10 mL; reaction temperature: 403 K; reaction time: 45 min. I-X : Phase-I sample calcined at X K. SA: amorphous silica-alumina. WZ: conventional WO_x-ZrO₂ (12 wt% as WO₃).

4. 考 察

4.1 タングステンジルコニウム水酸化物結晶の脱水過程

ZrW₂O₈ 系材料に関する研究では、多元系水酸化物を前駆体としてその焼成体を用いる場合が多い。本研究において焼成温度 823–973 K では、XRD パターンには立方晶 ZrW₂O₈ に帰属される回折線のみが観察され、W L1 殻 XANES スペクトル中のプリエッジピーク (PP) 強度もほぼ同一であった。ZWOH 結晶の 573–773 K 焼成体 (II 相) の XRD パターンは Xing らにより報告されている 573 K 焼成体のもの⁹⁾ と同じである。彼らは重量変化および FTIR スペクトルにて W-O 結合に起因する指紋的なピークが存在することを根拠とし、該当する相を ZrW₂O₈ 結晶によるものであると提案している。本研究において II 相の EXAFS スペクトル形状は ZrW₂O₈ と類似しており、XANES スペクトル中に観察された PP 強度は酸素四面体ユニットを有するタングステン六価化合物と同程度である。その

一方で II 相の PP 強度は立方晶系 ZrW₂O₈ よりわずかに小さく、拡散反射 UV-Vis スペクトルを解析することで求めた光学バンドギャップ値 (3.4 eV) は ZrW₂O₈ 結晶のもの (823–873K 焼成体: 2.8 eV) と異なっていた (Fig. 9)。3.1 項で述べた通り ZWOH 結晶を真空下で 473 K 処理すると II 相へ変化することを確認しており、このときの重量減少は 8.6% であった。ここで ZWOH を ZrW₂O₈·nH₂O として表し、473 K 排気で水和水がすべて脱離したすれば n = 3.1 に相当する (n = 3 のとき ZrW₂O₇(OH)₂(H₂O)₂ に相当)。空気下 ZrW₂O₇(OH)₂·2H₂O を加熱すると 565 K までに 8–10% 重量減少することが熱分析により示されており^{9,29)}、我々の結果は既往の報文を再現していた。以上より II 相中のタングステン種は主に WO₄ 種である ZrW₂O₈ を形成しているものの、立方晶系である 823–973 K 焼成体とは異なる空間群をもつ多形であることが推察された。プリエッジピーク強度およびバンドギャップが焼成により変化する温度は、XRD パターンにより確認される ZWOH 結晶が II 相

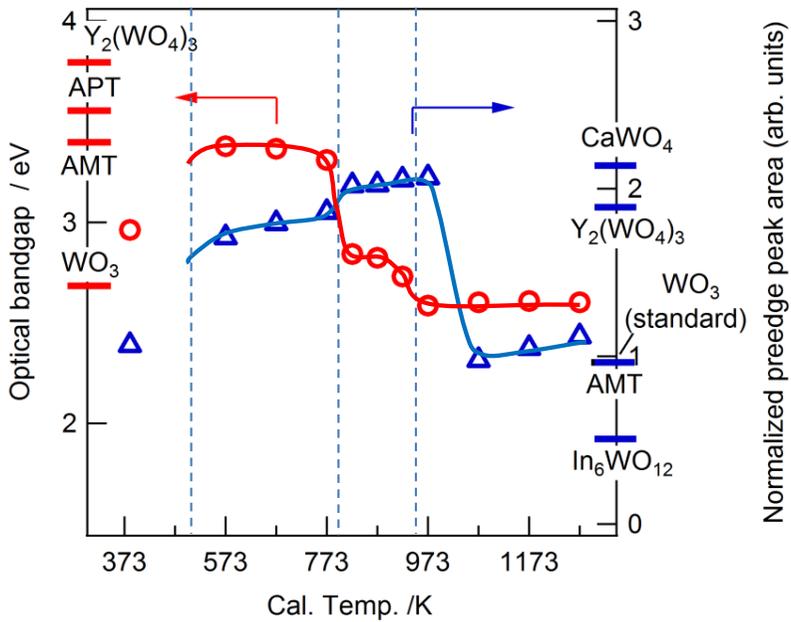


Fig.9 Calcination temperature dependences on optical bandgap energy of $ZrW_2O_7(OH)_2(H_2O)_2$ crystals and preedge peak intensity for W L1 edge XANES.

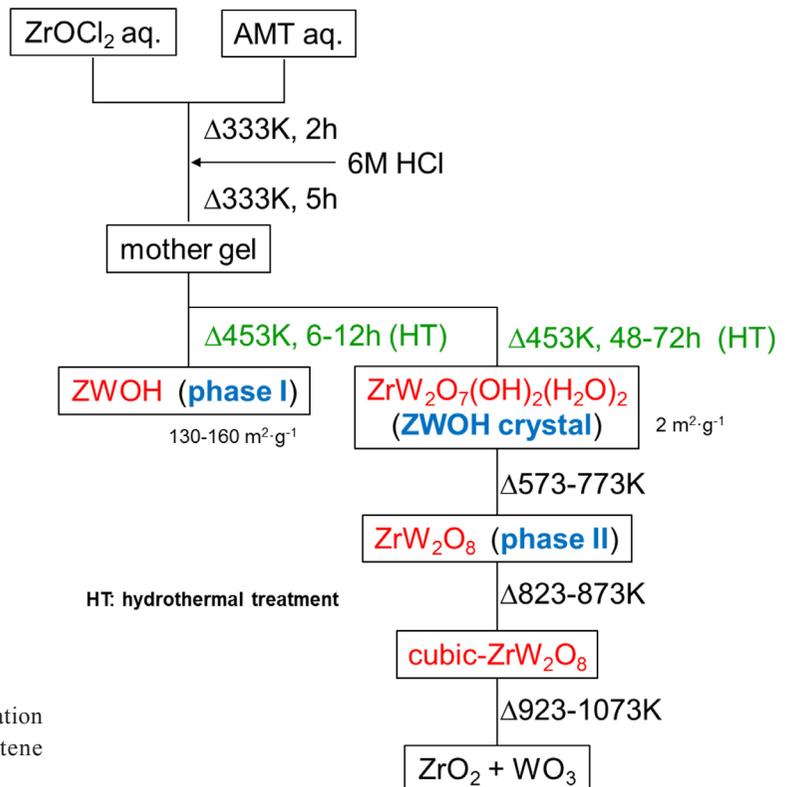


Fig.10 A summary of preparation procedure of zirconium tungstene hydroxides and ZrW_2O_8 crystals.

(ZrW_2O_8 多形), 立方晶 ZrW_2O_8 , 熱分解する境界と連動していた. その一方で立方晶 ZrW_2O_8 が存在することが確認されている温度領域の光学バンドギャップ値は 823–873 K 焼成体と 923, 973 K 焼成体とは異なっていた. これは 923 K 焼成で一部の ZrW_2O_8 が WO_3 と ZrO_2 への分解が起り, UV-Vis スペクトルから求められたバンドギャップが WO_3 種を反映した値となっているものと考えられる. 以上, 水熱処理により得られる ZWOH および所定温度での焼成による出現する結晶相について, フロー図として Fig.10 にまとめた.

4.2 低結晶性タングステンジルコニウム水和物の構造と酸性質

ZWOH 結晶の水熱処理時間が短い時間に観察された I 相は, 活性試験結果より非晶質シリカ-アルミナより最高酸強度が高いことは明らかである. この相に対応する XRD パターンは Xing らが低い酸濃度で水熱処理を行ったときに得られたパターン¹⁰⁾ と類似している. 彼らはこの相は ZrW_2O_8 の非晶質前駆体であり, 773 K で加熱すると ZrO_2 と WO_3 に分解すると報告している. I 相と類似の XRD パターンは, すでに AMT と硫酸ジルコニウムを原料として硫酸酸性雰囲気下 (pH 1–1.5) で水熱処理することで得られている³⁰⁾. 彼らはこの 673 K 焼成体が Friedel-Crafts 型アルキル化反応に活性を示すことをもとに, 固体強酸触媒として機能することをすでに提案している. しかしながら試料調製は硫酸共存下で水熱処理が行われており, ジルコニウム源も硫酸イオンを含むものが使用されていることから, 超強酸の触媒作用を示すことで著名な硫酸化ジルコニア^{13, 31, 32)} が生成している可能性も否定できなかった. 本研究での調

製過程では硫酸イオンは存在していないため, 我々が得た I 相自身が強酸触媒として機能することが改めて確認された.

この短時間の水熱処理で得られた I 相は, 873 K 焼成後も元の構造を保持していることが XAFS および XRD 解析より確認されている. I 相が相分離した結晶性の低い WO_3 と ZrO_2 の混合物であれば, 先の報文と同様に 873 K 焼成によりそれぞれが結晶化すると予想される. その一方で我々が測定した I 相の W L 殻 XANES/EXAFS スペクトルは固体強酸として知られるタングステン酸ジルコニア (WZ) のものと類似している. したがって 453 K での水熱処理時間 12 h までの I 相中には, 固体強酸触媒 WZ の活性種と同様の化学種が形成している可能性がある. 一般的な WZ は, 非晶質水酸化ジルコニウムにタングステン塩を WO_3 として 13–15 重量% 含浸担持させ, 1073 K 焼成することで再現性良く調製可能である^{12, 13)}. またこの活性種は正方晶系酸化ジルコニウム表面上に形成された WO_3 ナノクラスターであることが提案されている^{13, 24, 33–36)}. 我々の実験における XANES スペクトルの PP 強度も, I 相がひずんだ WO_6 ユニットを有することを示しており, 両者のタングステン種が類似していることと矛盾しない.

最後に ZWOH 結晶を 873 K 焼成すると ZrW_2O_8 結晶体が得られるが, 水熱処理条件によりその表面積は最大 $60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ と変化した. $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 程度である ZrW_2O_8 は不活性であるにもかかわらずその高表面積試料は酸触媒活性を示し, その表面積と活性には相関が見いだされた (Fig.11). この現象は X 線回折強度が低く高表面積かつ高活性である低結晶性 I 相が ZrW_2O_8 結晶と共存することで説明可能である.

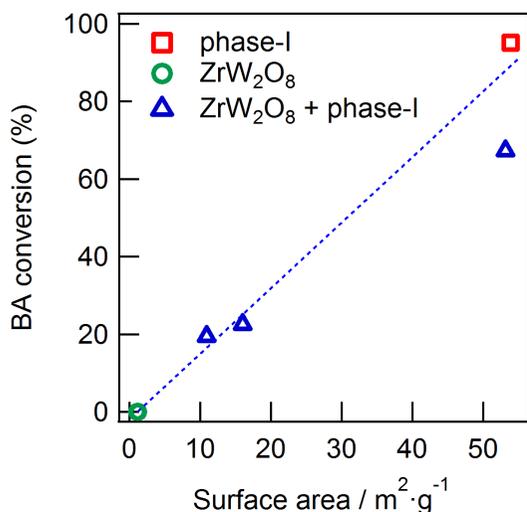


Fig.11 Relation between surface area of calcined ZWOH samples with different crystalline phase and the catalytic performance. Calcination temperature: 873 K. Catalyst 0.1 g; benzyl alcohol (BA) 0.64 mL (6.18 mmol); anisole 10 mL; reaction temperature 403 K; reaction time 45 min.

5. 結 言

塩酸共存下タングステン-ジルコニウム水酸化物のゲル状前駆体を 453 K で水熱処理すると、12 h までは結晶性が低く高表面積(100–170 m²·g⁻¹)の化学種 (I 相) が生成し、24 h 以降は結晶性の高い二元系水酸化物 ZWOH (<2 m²·g⁻¹) が生成した。ZWOH 結晶を焼成すると 823–973 K 焼成で結晶性の高い立方晶系 ZrW₂O₈ へ変化することの既往の研究を再確認するとともに、573–773 K 焼成体 (II 相) が ZrW₂O₈ の多形であることを XRD および W L 殻 XAFS 解析より明らかにした。この結果は Xing らが提案する機構^{9, 10)} を裏付けるものである。

この I 相は固体強酸として機能し、酸触媒特性に対して顕著な焼成温度依存性を示すことが見出された。XAFS 解析より、I 相を形成するタングステン種は既往のタングステン酸ジルコ

ニア触媒 (WZ) に含まれる化学種と類似構造を持つ可能性が示された。既往の高活性 WZ では Zr/W 比がおおよそ 10.6 とジルコニウム大過剰であり、ジルコニウム側から見たタングステン種との局所構造は未解明である。今後、本試料の Zr K 殻 XANES/EXAFS 解析等を行うことにより、WZ 固体強酸触媒の活性点構造が明らかにされる可能性がある。

ZWOH 結晶および ZrW₂O₈ 結晶を含むその焼成体は強酸触媒活性を示さなかった。結晶性が低く表面積が 2 桁大きい I 相が共存すると XRD 解析では ZrW₂O₈ 結晶であると思われる試料でも活性を示した。非晶質物質を含む回折線強度の低い成分の共存は簡便な XRD 解析のみでは見落とす可能性がある。結晶化度は内部標準を用いた XRD 解析により評価される。固体触媒では低焼成温度、小粒子径、高表面積など低結晶性および非晶質材料を使用する場合も多い。常に指摘されることであるが、触媒材料の評価には XRD だけでは不十分であり表面積測定も不可欠であることが改めて確認された。

謝 辞

標準試料として使用した触媒は触媒学会参照触媒部会より提供された。本研究の一部は JSPS 科学研究費補助金 (25630369) の支援のもとに行われた。

参考文献

- 1) C. Martinek, F. A. Hummel: *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 227 (1968).
- 2) J. S. O. Evans, T. A. Mary, T. Vogt, M. A. Subramanian, A. W. Sleight: *Chem. Mater.*, **8**, 2809 (1996).
- 3) D. A. Fleming, D. W. Johnson Jr, P. J. Lemaire:

- 5,694,503, (Dec. 2, 1997); U.S. Patent, (1997).
- 4) G. D. Barrera, J. A. O. Bruno, T. H. K. Barron, N. L. Allan: *J. Phys.-Condes. Matter*, **17**, R217 (2005).
 - 5) K. Takenaka: *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **13**, 013001 (2012).
 - 6) L. L. Y. Chang, M. G. Scroger, B. Phillips: *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 211 (1967).
 - 7) C. Closmann, A. W. Sleight, J. C. Haygarth: *J. Solid State Chem.*, **139**, 424 (1998).
 - 8) U. Kameswari, A. W. Sleight, J. S. O. Evans: *Int. J. Inorg. Mater.*, **2**, 333 (2000).
 - 9) Q. F. Xing, X. R. Xing, R. B. Yu, L. Du, J. Meng, J. Luo, D. Wang, G. R. Liu: *J. Cryst. Growth*, **283**, 208 (2005).
 - 10) X. R. Xing, Q. F. Xing, R. B. Yu, J. Meng, J. Chen, G. R. Liu: *Physica B*, **371**, 81 (2006).
 - 11) N. A. Banek, H. I. Baiz, A. Latigo, C. Lind: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 8278 (2010).
 - 12) M. Hino, K. Arata: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1259 (1988).
 - 13) H. Hattori, Y. Ono: "Solid Acid Catalysis", (2015), (Pan Stanford, Singapore).
 - 14) L. Jiang, Q. Z. Wang, C. L. Li, J. A. Yuan, W. F. Shangguan: *Int. J. Hydrog. Energy*, **35**, 7043 (2010).
 - 15) T. Taguchi, J. Harada, A. Kiku, K. Tohji, K. Shinoda: *J. Synchrot. Radiat.*, **8**, 363 (2001).
 - 16) T. Tanaka, H. Yamashita, R. Tsuchitani, T. Funabiki, S. Yoshida: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **84**, 2987 (1988).
 - 17) 吉田郷弘, 田中庸裕: X線分析の進歩, **19**, 97 (1988).
 - 18) T. Taguchi, T. Ozawa, H. Yashiro: *Physica Scripta*, **T115**, 205 (2005).
 - 19) A. Takagaki, D. L. Lu, J. N. Kondo, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen: *Chem. Mater.*, **17**, 2487 (2005).
 - 20) M. S. Dadachov, R. M. Lambrecht: *J. Mater. Chem.*, **7**, 1867 (1997).
 - 21) T. Yamamoto: *X-Ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008).
 - 22) S. Yamazoe, Y. Hitomi, T. Shishido, T. Tanaka: *J. Phys. Chem. C*, **112**, 6869 (2008).
 - 23) J. A. Horsley, I. E. Wachs, J. M. Brown, G. H. Via, F. D. Hardcastle: *J. Phys. Chem.*, **91**, 4014 (1987).
 - 24) T. Yamamoto, A. Orita, T. Tanaka: *X-Ray Spectrom.*, **37**, 226 (2008).
 - 25) M. Kitano, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara: *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 6622 (2010).
 - 26) K. Okumura, T. Tomiyama, S. Shirakawa, S. Ishida, T. Sanada, M. Arao, M. Niwa: *J. Mater. Chem.*, **21**, 229 (2011).
 - 27) T. Murayama, N. Kuramata, W. Ueda: *J. Catal.*, **339**, 143 (2016).
 - 28) T. Yamamoto, A. Teramachi, A. Orita, A. Kurimoto, T. Motoi, T. Tanaka: *J. Phys. Chem. C*, **120**, 19705 (2016).
 - 29) J. A. Colin, D. V. Camper, S. D. Gates, M. D. Simon, K. L. Witker, C. Lind: *J. Solid State Chem.*, **180**, 3504 (2007).
 - 30) 安藤雅郎, 泉 彰子, 村山 徹, 上田 渉: 第108回触媒討論会 A 予稿集, 1F11 (2011).
 - 31) M. Hino, S. Kobayashi, K. Arata: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6439 (1979).
 - 32) X. M. Song, A. Sayari: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **38**, 329 (1996).
 - 33) M. Scheithauer, R. K. Grasselli, H. Knozinger: *Langmuir*, **14**, 3019 (1998).
 - 34) D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 630 (1999).
 - 35) D. G. Barton, S. L. Soled, G. D. Meitzner, G. A. Fuentes, E. Iglesia: *J. Catal.*, **181**, 57 (1999).
 - 36) W. Zhou, E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, M. S. Wong, I. E. Wachs, C. J. Kiely: *Nature Chem.*, **1**, 722 (2009).