

原 著 論 文 (4)

大気中における ZnO 微粒子表面への CO₂ ガスの吸着と反応

大隈 信行・舟山 義一・伊藤 宏・水谷 惟恭*・加藤 誠軌*

福島工業高等専門学校工業化学科 〒970 いわき市平上荒川長尾 30

*東京工業大学工学部無機材料工学科 〒152 目黒区大岡山 2-12-1

(1988 年 6 月 2 日 受理)

Adsorption and Reaction of CO₂ Gas on the Surface of ZnO Fine Particles in the Atmosphere

Nobuyuki OHKUMA, Yoshiichi FUNAYAMA, Hiroshi ITO,
Nobuyasu MIZUTANI* and Masanori KATO*

Department of Industrial Chemistry, Fukushima College of Technology
Kamiarakawa, Taira, Iwaki-shi 970

*Department of Inorganic Materials, Faculty of Engineering
Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152

(Received June 2, 1988)

In order to clarify adsorption and reaction on the fine ZnO particle surfaces in the atmosphere, the heating desorption analysis of the particles, which had previously adsorbed CO₂ gas or CO₂ gas containing water, was carried out using FID and TCD gas chromatography. The prism-like and the needle-like ZnO fine particles were synthesized by gas phase oxidation of zinc vapor.

The effects of water vapor and of the surface crystal structure of these particles were examined, and the reaction of CO₂ gas with H₂O adsorbed on the crystal surface was studied.

The results revealed that adsorption of H₂O on the ZnO surface gave great influence upon the reaction with CO₂ in the atmosphere.

It was concluded that a thin layer of hydrozincite or smithsonite, depending upon the degree of stabilization of crystal surface, was probably formed.

1. 緒 言

触媒、センサ、電子材料、光電変換材料などの機能材料として用いられる ZnO 微粒子は、製造、加工、保存そして使用時においてほとんどの場合大気と接触した状態におかれている。これら微粒子の物理化学的性質や電子物性はその表面結晶構造によって支配されるところが大であるが、さらにその結晶表面に大気中に含まれる酸素、水蒸気、炭酸ガスが吸着反応して、その機能作用に強く影響を及ぼしている。しかし、その吸着状態とそれが及ぼす物理化学的性質の影響についてはほとんど明らかにされておらず、用途開発あるいは実用の領域では、

多くの場合、経験的な手法に頼っているのが実情であると言っても過言でない。今後、ZnO にとどまらず他の金属酸化物をも含めてこれら機能材料のより高度なフェイン化を進めるには、その表面状態を明らかにし制御する必要にせまられている。

ZnO 表面への CO₂ ガス単独の吸着に関する研究は、清浄な壁開面や微粒子についてなされているが¹⁻³⁾、大気中における CO₂ の吸着は水との相互作用によって進行すると考えられるため^{4,5)}、新たな実験と考察を必要としている。

現在、工業的に広く用いられているフランス法 ZnO 微粒子は亜鉛蒸気の気相酸化によって合成され、基本的にはプリズム状の単結晶粒子でその表面は c 軸に平行な

第 7 回表面科学講演大会 (昭和 62 年 12 月 2, 3 日) にて発表。

(10 $\bar{1}$ 0)面および垂直な(0001)面とからなる¹⁾と考えられるが、極端に非平衡な状態で反応生成するため、その表面は真空壁開でつくりだされたそれに比べはるかに複雑かつ不均一であると推定される。加えて、このような格子欠陥の多い表面に水蒸気や炭酸ガスを多量に含む大気が長期間接触して平衡状態に達していることから、微粒子の表面は再構成表面というよりはむしろ結晶表面の不飽和な原子と大気からの吸着ガスとの反応で形成された薄い化合物の層が存在する表面と表現したほうがより適切であると言えなくもない。したがって、微粒子の表面結晶構造および物理化学的性質に関する知見を得るために、大気と ZnO 結晶の界面に形成されたこの層の組成と結合状態を明らかにしてゆくことは、極めて有意義であると考えられる。

本研究は、大気中における ZnO 微粒子表面の CO₂ の存在状態を明らかにすることを目的として、亜鉛蒸気の気相酸化によって得られた角粒状および針状粒子への CO₂ あるいは水蒸気を含む CO₂ ガスの吸着状態を、水素炎イオン検出器 (FID) および熱伝導度検出器 (TCD) ガスクロマトグラフを用いて昇温脱離分析を行なった結果について検討を加えたものである。

2. 実験方法

2.1 試料

角粒状 ZnO 微粒子は堺化学社製特号亜鉛華 (比表面積 9.8 m²/g), 針状 ZnO 微粒子 (比表面積 10.2 m²/g) は当研究室で合成したものを使用した¹⁰⁾。両試料とも合成後直ちに乾燥した空気雰囲気中にて保存した。大気中の反応 (3.3 項) については、そのまま大気中に放置した。これらの電子顕微鏡写真を Fig. 1 に示す。

2.2 CO₂ 雰囲気

CO₂ 単独雰囲気としては、日本酸素社製高純度炭酸ガス (純度 99.99%, 水分 1.5 ppm 以下) を使用した。飽和水蒸気を含む CO₂ 雰囲気は、所定の温度に保ったデシケータに大気圧の CO₂ を詰め、その底に水を入れた状態のものを使用した。大気雰囲気は温度 5~32°C, 湿度 45~85%, CO₂ 量 0.030~0.041% である。

2.3 吸着ガスの分析

ZnO 微粒子表面に吸着した CO₂ と H₂O は、それぞれ FID および TCD を用いたガスクロマトグラフ装置によって測定した。CO₂ 測定装置 (Fig. 2) は、試料約 0.2 g をガラス製 U 字管 (1) に詰めてキャリアーガス (N₂) を流しながら昇温脱離させる。脱離した CO₂ は、Unibead C カラム (4) によって分離されたのち、H₂ 添加して、300°C に加熱した Ni 触媒 (粒径 60~80 メッシュ, 内径 3 mm, 長さ 200 mm) (7) で CH₄ に還元し、

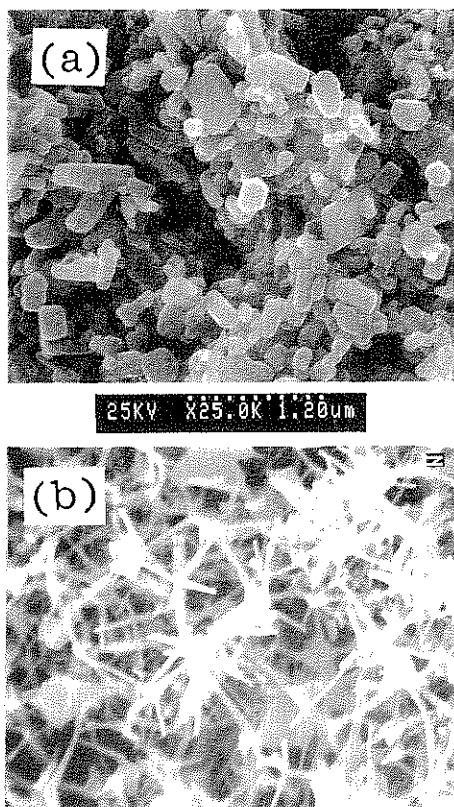


Fig. 1 Electron micrographs of ZnO fine particles.

(a) Prism-like, (b) Needle-like

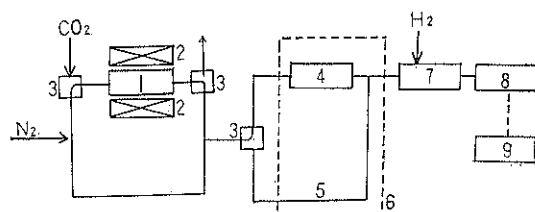


Fig. 2 Schematic diagram of CO₂ analyzer.

1: Sample tube, 2: Heater, 3: Three way cock, 4: Unibeads colum, 5: Bypass, 6: Thermostat, 7: Ni catalyst, 8: FID, 9: Recorder

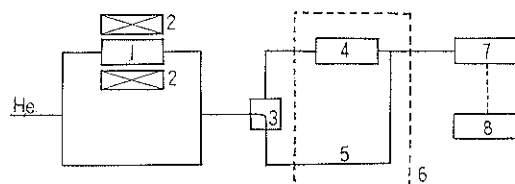


Fig. 3 Schematic diagram of analyzer of H₂O-CO₂ mixture or H₂O.

1: Sample tube, 2: Heater, 3: Three way cock, 4: Porapak Q, 5: Bypass, 6: Thermostat, 7: TCD, 8: Recorder

FID(8)で検出した。

H₂O および H₂O と CO₂ の混合ガスの測定は、TCDを用いた Fig. 3 に示す装置によって行なった。脱離した H₂O ガスは、Porapak Q(4)で分離され TCD(7)で検出される。混合ガスの昇温脱離特性はバイパス(5)を通して測定した。

3. 結果および考察

3.1 ZnO 微粒子表面への CO₂ ガスの吸着

CO₂ 単独の ZnO 微粒子への吸着は、試料をキャリアーガスを流しながら試料管中で 350°C、2時間処理したあと、吸着ガスが完全に除去されているのを昇温脱離分析 (350°C まで) で確認してから、10°C の温度で高純度 CO₂ ガスを所定の時間流すことにより行なった。CO₂ を吸着させた ZnO 微粒子の FID による昇温脱離特性

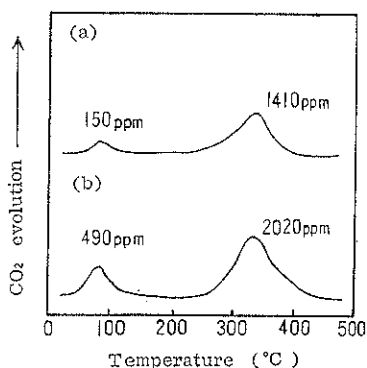


Fig. 4 Releasing curves of CO₂ adsorbed on the ZnO particles.

(a) Prism-like, (b) Needle-like

を Fig. 4 に示す。Fig. 4 から明らかなように、角粒状および針状粒子とも、80°C と 330°C 付近 (脱離開始温度はそれぞれ 25~30°C と 230°C) の 2つの脱離ピークが観察される。これを特定の結晶面に対する結果²⁾ [(0001)面では 400°C 付近, (10 $\bar{1}$ 0)面では 125°C 付近, (40 $\bar{4}$ 1)や (50 $\bar{5}$ 1)などのステップ面では 125°C の他に 190°C 付近にほんのわずかに存在]と比較すると、(0001)表面の少ない針状粒子はもちろんのこと、その割合の大きい角粒状粒子においても 400°C 付近の脱離ピークは存在しない。このピークの脱離開始温度は 300°C 付近で、明らかに微粒子の高温側のそれとは異なる。

微粒子においてこのピークが存在しない理由は、おそらく微粒子の(0001)面が孤立水酸基でおおわれている⁶⁾ためと考えられる。微粒子の低温側のピークは、(10 $\bar{1}$ 0)壁開面のその中心温度 (125°C) とかなりずれているが、その開始温度はほとんど同じであることから、微粒子の((10 $\bar{1}$ 0)面に吸着したものであると考えられる⁸⁾。なお、著者らの実験では、これら微粒子の(10 $\bar{1}$ 0)面には水素結合水酸基は存在しない結果が得られている⁸⁾。これに対し、高温側のピークは、壁開したどの結晶面においても観察されていないもので、微粒子のみに生ずる脱離ピークである。おそらく、微粒子の(10 $\bar{1}$ 0)表面に多数生じた格子欠陥の不飽和な重鉛原子に吸着した CO₂ ガスによるものと推定される。

Fig. 5 は CO₂ の吸着時間と 2つのピークの脱離量との関係をあらわしたものである。低温側の脱離量はほぼ 50 時間で一定となり、高温側のそれは 100 時間で飽和に達している。その単位面積あたりの吸着量は、2つのピークとも、針状粒子のほうが角粒状に比べて大きな値

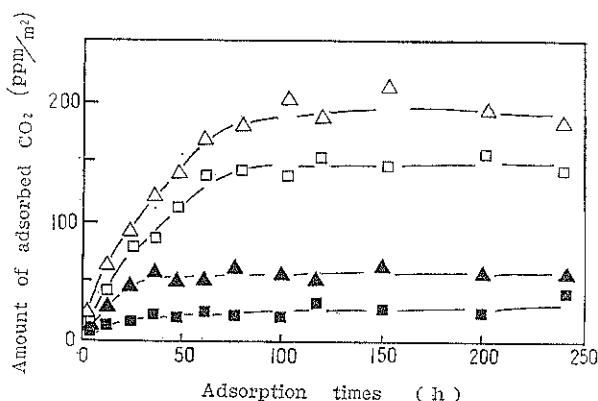


Fig. 5 Relation between amount of adsorbed CO₂ on the ZnO particles and adsorption times.

■ : Prism-like, peaks near 80°C
□ : Prism-like, peaks near 330°C
▲ : Needle-like, peaks near 80°C
△ : Needle-like, peaks near 330°C

を示しているが、その吸着状態について基本的な違いは存在しないものと考えられる。

3.2 ZnO 微粒子と水蒸気を含む CO₂ ガスとの反応

飽和水蒸気を含む大気圧の CO₂ 雰囲気における角粒状 ZnO 微粒子との反応については、既報⁵⁾において反応温度の違いによって次の3種類の塩基性炭酸亜鉛(炭酸水酸化亜鉛)を経由して、脱離開始温度が230°C付近の中性の炭酸亜鉛 Smithsonite (JCPDS-8-449) になることを明らかにした。この中間生成物は(1) 20°C (Cu, Zn)CO₃(OH)₂ Rosasite (JCPDS 35-502) と同じ組成およびX線回折図形をもつ Zn のみからなる塩基性炭酸亜鉛で脱離開始温度は180~190°C。(2) 10°C Zn₅(CO₃)₂(OH)₆ Hydrozincite (JCPDS 19-1458), 脱離開始温度は150°C 付近。(3) 5°C JCPDS に未掲載のX線回折図形をもち CO₂ と H₂O の組成比が1:2である塩基性炭酸亜鉛で脱離開始温度は100°C 付近の3種類である。この反応は、微粒子の表面に多量に吸着された H₂O 層に CO₂ が溶け込むことにより、亜鉛の酸性塩が生じた結果加水分解反応がおきて塩基性の炭酸塩を形成すると推定した。

中性の ZnCO₃ は、必ずこの塩基性炭酸塩が生成した

あとに生じることが確認されている。この分解温度は、直接 ZnO に吸着した3.1項の高温脱離ピークのそれと一致しているが、その結合状態はともかくとして、生成過程は明らかに異なっている。

3.1 項における昇温脱離曲線には、上記中間生成物に相当する CO₂ のピークは生じていないことが確認されている。

以上の反応を角粒状と針状粒子について、CO₂ の分圧を変えて、各温度における ZnO から塩基性炭酸塩として Smithsonite への変化の過程(15週間)を粉末X線回折によって調べ、現出した生成物を表記したのが Fig. 6 である。

水蒸気分圧については、10% 以下の相対湿度を長期間制御することが困難であること、今回の目的が大気中(相対湿度数10%以上)における反応状態であること、その範囲における蒸気圧の変動はその大勢にほとんど影響を及ぼさないことから、飽和水蒸気圧の場合のみを示してある。Fig. 6 から、CO₂ の分圧が小さくなるにつれて、角粒状粒子では、Hydrozincite が生成しやすく、針状粒子では CO₂: H₂O が1:2の塩基性炭酸塩(3)から Smithsonite が現出しやすいことがわかる。

(a) Prism-like

Temp.(°C) Pco ₂ (atm)	5	10	20
1.00	XXXXXXXXXX SSSSSSSSSS	XX HHHHHHHH SSSSSSSS	RRRRRRRR SSSSSSSSSS
0.10	XX HHHHHHHHHHHHHHHH	X HHHHHHHHHHHHHHHH SS	R HHHHHHHHHHHHHHHH SSSS
0.01	HHHHHHHHHHHHHHHH	HHHHHHHHHHHHHHHH	HHHHHHHHHHHHHHHH

(b) Needle-like

Temp.(°C) Pco ₂ (atm)	5	10	20
1.00	XXXXX SSSSSSSSSSSSSSSS	XXXXX SSSSSSSSSSSSSS	XXXXX SSSSSSSSSSSSSS
0.10	XXXXXXX SSSSSSSSSSSSSS	XXXXXXX SSSSSSSSSSSSSS	XXXXXXX SSSSSSSSSSSSSS
0.01	XXXXXXXXXXXXXXXXXX SSSSSSSSSSSS	XXXXXXXXXXXXXXXXXX SSSSSSSSSSSS	XXXXXXXXXXXX SSSSSSSSSSSS

Fig. 6 Products phase at various pressure of CO₂ and various temperature. Products were formed by reaction of ZnO particles with CO₂ containing saturated water vapor.

X : The basic zinc carbonate which has the composition ratio of 1:2 between CO₂ and H₂O.

H : Hydrozincite Zn₅(CO₃)₂(OH)₆.

R : The basic zinc carbonate ZnCO₃(OH)₂ which has same the composition ratio of metal, H₂O and CO₂ and the same X-ray diffraction pattern as Rosasite (Zn, Cu)CO₃(OH)₂.

S : Smithsonite ZnCO₃.

この粒子の形態の違いによって反応生成物の差異が生じる理由については、3.3 項の大気中の反応においてまとめて論ずる。

3.3 大気中における ZnO 微粒子の表面生成物

大気中に、3ヶ月間と1年間放置した角粒状および針

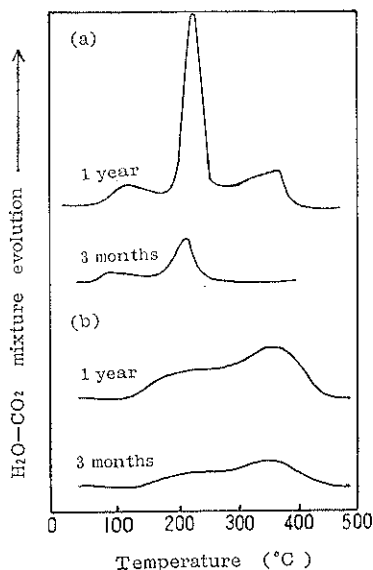


Fig. 7 Releasing curves of H_2O - CO_2 mixture of the surface products on the ZnO particles stood for 3 months and a year in contact with atmosphere.

(a) Prism-like, (b) Needle-like

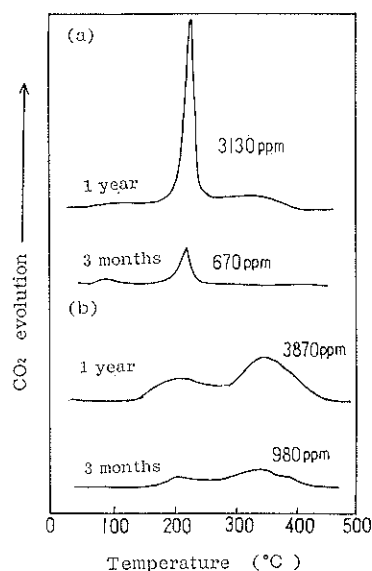


Fig. 8 CO_2 -releasing curves of the surface products on the ZnO particles.

(a) Prism-like, (b) Needle-like

状微粒子の TCD による H_2O と CO_2 の昇温脱離特性を Fig. 7 に、FID による CO_2 の昇温脱離特性を Fig. 8 に示す。なお TCD による H_2O と CO_2 ピークは、カラムによって分離されていないそれである。3ヶ月放置の時期は6月～8月と9月～12月の2つの期間で行なったがその脱離特性に大きな違いはみられなかった。この2つの図で、まず注目すべき点は、角粒状微粒子において、 220°C 付近 (脱離開始温度は 150°C 前後) に非常に鋭いガスの放出ピークが存在することである。これに対して針状微粒子では、 100°C 付近から 400°C 位までにわたる幅広な2つのピークを有する。この2つのピークの中心のおよその温度はそれぞれ 250°C と 350°C である。

角粒状と針状のいずれの微粒子においても、Fig. 7 と Fig. 8 のピークの形は、ほぼ同じであることから、 CO_2 と H_2O はほぼ同時に分解・脱離しているものと考えられる。角粒状にみられる非常に鋭いピークは、3.2 項における脱離開始温度およびそのガスの CO_2 と H_2O のモル比 (約 1 : 1.65) そして Fig. 6 の CO_2 の分圧が小さくなった場合に生成する化合物の傾向から、ほぼ Hydrozincite であろうと判断される。さらに長期間放置した試料では、 220°C の鋭いピークのあとに幅広くなだらかな曲線が観察されるようになる。おそらくこれは Hydrozincite から Smithsonite へ変化した炭酸塩によるものと推定される。

針状粒子の幅広な2つのピークの個々の CO_2 と H_2O のモル比を求めることはできなかったが (全体としては約 1 : 1)、その昇温脱離温度から、 100°C 付近で始まる低温側のピークは塩基性炭酸塩 (3) で、高温側のピークは中性の炭酸塩 Smithsonite であると判断される。そして、時間の経過とともに、(3) から Smithsonite に少しずつ変化していくものと考えられる。このように、角粒状粒子と針状粒子ではその表面生成物に明確な差異が生じることが明らかとなったが、その理由については、以下のような推論を試みた。

角粒状の ZnO は緒言で述べたように、その表面は c 軸に平行な $(10\bar{1}0)$ 面とそれに垂直な (0001) 面からなるが、テトラポットの形をした針状 ZnO の結晶表面もこの2つの面からなることが確かめられている⁹⁾。これより、角粒状と針状微粒子の形態に基づく結晶表面の違いは前者は後者に比べて $(10\bar{1}0)$ 面の割合が小さく、 (0001) 面の割合が非常に大きいと言えることができる。しかし、大気中にある (0001) 面には水蒸気との加水分解によって孤立水酸基が生成しているため⁹⁾、吸着した CO_2 が直接その結晶表面の格子亜鉛と反応して炭酸塩が形成される可能性は極めて少ないと考えられる。したがって表面生成物

の差異は、角粒状と針状粒子の(10 $\bar{1}$ 0)面の表面状態の違いによって生じているとすることができる。この2つの粒子の(10 $\bar{1}$ 0)表面の違いは、生成する反応条件の差から生ずると考えられる。これについては既に報告してあるので⁷⁾、結論だけを述べる。粒子の形態は反応時の亜鉛蒸気の濃度と温度によって決まる。亜鉛蒸気濃度が大きく、反応温度が高いときは、a軸方向の結晶子径の大きい角粒状粒子が、逆の場合はc軸方向の結晶子径の大きい針状粒子が生成する。角粒状粒子の生成する反応条件は反応室の温度を高くするため、結晶成長を終えたあとの微粒子は熱の影響を受ける。これに対して針状粒子は結晶生成のあと直ちに室温にまで急冷される。(0001)表面の熱の影響については検討済みであるが⁸⁾、ここでは炭酸塩の生成には関係していないと仮定しているので、(10 $\bar{1}$ 0)表面の影響について考える。角粒状の(10 $\bar{1}$ 0)表面は、針状のそれに比べて熱の影響を受けて安定化していると考えられる。

この安定化とは、FID ガスクロマトグラフによる化学吸着酸素の昇温脱離分析の結果¹¹⁾(昇温開始と同時に脱離する酸素と 150℃～200℃で脱離する酸素があり、この2つの脱離量は針状粒子において著しく、角粒状粒子の5～10倍に達する)から、表面の酸素原子が亜鉛原子よりも外側にはみ出してくることおよびステップ、キング、エッジなどの表面欠陥が減少することであると推定される。そして低温で脱離する酸素の吸着サイトに関係するのが前者で、高温で脱離する酸素の吸着サイトに関係するのが後者でないと判断される。3.1項における針状粒子と角粒状粒子におけるCO₂の吸着量の差も同じ原因によるものと考えられる。

このような表面への水の吸着と固体酸・塩基の関係を考えると、表面の亜鉛原子およびこれに水和した水分子は酸としての働きを有し、表面の酸素原子は塩基としての働きを有する¹²⁾ものと推定される。そうすると、針状粒子の(10 $\bar{1}$ 0)表面は角粒状粒子のそれに比べて、酸性度は大きく塩基性は小さいという結論が導かれる。実際に酸・塩基性を指示薬法で測定した結果では、その精度はかなり低いとはいえ、一応この結論と一致した。

水蒸気を含む炭酸ガス雰囲気中の反応で生成する塩基性炭酸亜鉛の組成が反応条件によって変わる理由としては、既報⁵⁾において次のような理由づけを試みた。すなわち、微粒子表面に吸着したH₂OにCO₂が溶けこんで炭酸を生成する。この炭酸イオンが結晶表面の不飽和格子亜鉛イオンと反応して酸性塩のZn(HCO₃)₂を形成したあと、加水分解反応(HCO₃⁻⇌H⁺+CO₃²⁻およびHCO₃⁻+H₂O⇌H₂CO₃+OH⁻)の進行具合により、

塩基性炭酸塩のCO₂とH₂Oの比率がきまるとした。この考えを、CO₂の分圧が非常に小さい大気雰囲気中のZnO表面での生成反応の場合に適用してみると、酸性度が大きく塩基性の小さい針状結晶表面では前者よりも後者の反応が優勢となり、CO₂:H₂Oが1:2の塩基性炭酸塩(3)が生成するのに対し、酸性度が小さく塩基性の大きい角粒状結晶の表面では針状の場合よりも前者の反応がより進行しやすくなってCO₂:H₂Oが1:1.5のHydrozinciteが生成する。そして針状の結晶表面に生成した塩基性炭酸亜鉛(3)は、CO₂分圧が小さい雰囲気中では不安定なため、すみやかに中性塩のSmithsoniteに変るのに対し、角粒状の結晶表面に生成したHydrozinciteは非常に安定であるため長期間にわたってその状態を保ち続けていると考えられる。ただし、以上のような理由づけだけでは、CO₂の分圧が大きく結晶表面の水素イオン濃度が高い場合の生成状態まで説明するには無理があり、他の要因を必要とする。これまでの考察では、(0001)表面には孤立水酸基が形成されているため炭酸塩の生成反応は生じないと仮定して議論を進めてきたが、この仮定自体が成り立たない可能性も存在する。しかし、(0001)表面にHydrozinciteが生成すると仮定した場合、何故低温でCO₂の圧力が大きいと角粒状粒子に塩基性炭酸塩(3)ばかりでHydrozinciteが生成しないのか、あるいは逆にCO₂の圧力が小さいとHydrozinciteだけしか生成しないのかを矛盾なく説明することが困難である。

この反応における塩基性炭酸塩の生成状態は、ZnO結晶表面へのH₂OとCO₂の吸着から炭酸亜鉛および水酸化亜鉛が生成する2つの反応過程の自由エネルギーの差によって決まってくると思われるが、今回の実験結果ではそれを支配する主要な因子がまだ完全に補足されていないと判断される。これを明らかにするには、より精緻な反応条件の制御とそれによって生成した生成物の精密な分析を行なうことが必要と考えられるが、いずれにせよ結晶の表面状態とそれへの水の吸着状態がZnO微粒子表面の塩基性炭酸塩の生成反応に重要な影響を及ぼしていることは間違いないと考えられる。

4. 結 言

大気中におけるZnO微粒子表面のCO₂の吸着と反応状態を明らかにすることを目的として、CO₂ガス単独および飽和水蒸気を含むCO₂ガスを吸着、反応させたZnO微粒子の昇温脱離分析をFIDおよびTCDガスクロマトグラフを用いて行なった。

ZnO粒末は、亜鉛蒸気の気相酸化によって合成した角粒状およびテトラポットの形態をした針状の微粒子を

使用した。

微粒子表面への CO_2 単独の吸着は、角粒状および針状粒子とも、昇温脱離分析において 80°C と 330°C 付近で脱離する2つのピークを生ずるのみで、その吸着状態の基本的な相違は存在しなかった。飽和水蒸気を含む CO_2 の吸着と反応では、角粒状と針状では明らかに異なった挙動をした。そして CO_2 の分圧が小さくなるにつれて、角粒状粒子では Hydrozincite $\text{Zn}_6(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2$ が生成するのに対し、針状粒子では $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ が 1 : 2 の塩基性炭酸塩を経由して中性の Smithsonite ZnCO_3 が生ずることが明らかとなった。さらに大気中に放置した角粒状と針状粒子の表面生成物は、昇温脱離分析による CO_2 と H_2O の組成比から、それぞれ Hydrozincite と Smithsonite であると結論づけた。

両方の粒子表面に生成した炭酸塩は、いずれも (10 $\bar{1}$ 0) 表面で生成しているものと推定される。

角粒状粒子と針状粒子において異なる組成の炭酸塩が生成する理由としては、これら微粒子の合成時における反応条件の違いによる結晶の表面状態の安定化の相違に基づくものと推定した。すなわち、前者は微粒子の生成直後に熱の影響を受けてその表面が安定化される度合いが大きいものに対し、後者では生成後直ちに急冷されるため、その表面は活性である。そして、これら表面へ反応した水の吸着状態の違いが、そのあとに生ずる CO_2 との反応に差異を生じていると推論した。

文 献

- 1) W. Göpel, R. S. Bauer and G. Hansson : *Surface Sci.* **99**, 138 (1980).
- 2) F. Runge and Göpel : *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* **123**, 173 (1980).
- 3) W. H. Cheng and H. H. Kung : *Surface Sci.* **122**, 21 (1982).
- 4) M. Nagao, K. Morishige, T. Takeshita and T. Morimoto : *Bull. Chem. Soc. Japan* **47**, 2107 (1974).
- 5) 大隈信行, 舟山義一, 伊藤 宏, 水谷惟恭, 加藤誠軌 : *日化* **1987**, 802.
- 6) T. Morimoto and M. Nagao : *J. Phys. Chem.* **78**, 1116 (1974).
- 7) 大隈信行, 内田修司, 加藤誠軌, 河村史生 : *電子写真学会誌* **27**, 17 (1988).
- 8) 大隈信行, 内田修司, 水谷惟恭, 加藤誠軌 : *日化* **1986**, 1736.
- 9) 陶山容子, 友清芳二, 真鍋武志, 田中鎂士 : *窯業協会昭和 60 年年会予稿集*, p. 491 (1985).
- 10) 仁田 勇監修 : “X 線結晶学 上” (丸善, 1973) p. 655.
- 11) 大隈信行, 舟山義一, 伊藤 宏, 小倉弘幸, 加藤誠軌 : 第 25 回粉末に関する討論会講演要旨集, p. 97 (1987).
- 12) T. Yamanaka and K. Tanabe : *J. Phys. Chem.* **79**, 2409 (1975).