

# バナジン酸塩結晶及びガラスの構造 ： 不思議な構造多様性

岡山大学 大学院自然科学研究科

早川 聡・尾坂 明義

## Structure of Vanadate Crystals and Glasses : Diversity and Strangeness

Satoshi Hayakawa, Akiyoshi Osaka

Graduate School of Natural Science and Technology

Okayama University

### 1. はじめに

遷移金属酸化物の一つである五酸化バナジウム ( $V_2O_5$ ) は、化学工業では石油の脱硫触媒や、硫酸製造の過程で用いられる二酸化硫黄の酸化触媒としてシリカなどの触媒担体に固定 (担持) された形で使用されている。

$V_2O_5$  の融点は  $674^\circ\text{C}$  であり、多成分系のバナジン酸塩ガラスは、アルカリ金属酸化物、アルカリ土類金属酸化物、酸化亜鉛、酸化鉛、酸化ホウ素、五酸化リン、酸化テルル等と共に溶融急冷すれば、簡単に作製できる<sup>1)2)</sup>。バナジン酸塩ガラスは軟化点が低く、ガラス、セラミックス、金属などで構成される部品の接着・封着材料、電極材料、固体電解質、各種センサなど幅広い分野での応用が期待される。 $V_2O_5$  を還元性雰囲気下で加熱あるいは溶融すると、バナ

ジウムイオンは  $V^{5+}$  から  $V^{4+}$  や  $V^{3+}$  などの低い原子価に変化する。例えば、バナジウムを多量に含む  $V_2O_5$ - $P_2O_5$  系ガラスは、 $V_2O_5$  とリン酸二水素アンモニウム ( $NH_4H_2PO_4$ ) を還元性雰囲気下で溶融し、得られた融液を急冷することにより作製され、バナジウムの 3d 軌道に一個の電子を持つ  $V^{4+}$  から、3d 軌道に電子を持たない  $V^{5+}$  への電子のホッピングに基づくガラスネットワーク (不規則網目構造) を伝導パスとする電子伝導性の酸化物ガラス半導体である<sup>2)</sup>。

本稿では、上記のバナジン酸塩の結晶及びガラス中のバナデート (バナジン酸アニオン) の構造単位 (短距離秩序) と結合様式に着目した研究報告の例を紹介する。

### 2. 各種バナジン酸塩の結晶構造中に見られる構造単位 (短距離秩序) と結合様式

いくつかのバナジン酸塩の結晶構造の特徴 (表1) から<sup>3)-6)</sup>、バナジウム原子周囲の酸素原子の配位数は、 $2.2 \text{ \AA}$  以内を第一配位圏とする

〒700-8530 岡山県岡山市北区津島中 3-1-1

TEL 086-251-8213

FAX 086-251-8263

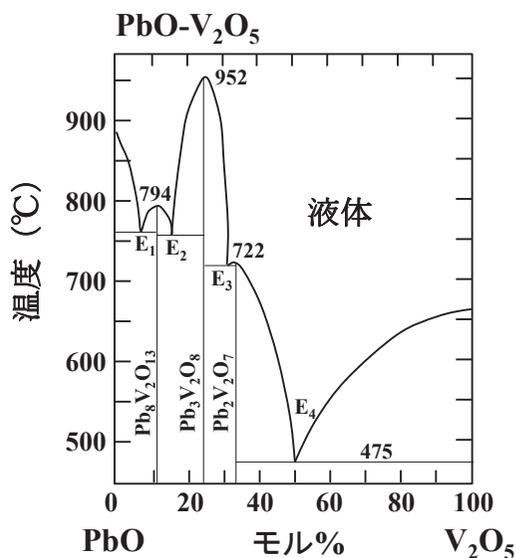
E-mail : satoshi@okayama-u. ac. jp

表1 バナジウム酸塩結晶の構造単位と平均 V-O 距離及びバナジウム酸グループ<sup>3-6)</sup>

バナジウム酸塩	構造単位	平均 V-O 距離/Å	バナジウム酸グループ
Mg <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	VO <sub>4</sub>	1.73	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sr <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	VO <sub>4</sub>	1.706	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Zn <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	VO <sub>4</sub>	1.72	VO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
Sr <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VO <sub>4</sub>	1.73	V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>
Ba <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VO <sub>4</sub>	1.72	V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>
Zn <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VO <sub>4</sub>	1.72	V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>
Pb <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	VO <sub>4</sub>	1.72	V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>4-</sup>
LiVO <sub>3</sub>	VO <sub>4</sub>	1.72	(VO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> -chain
α-NaVO <sub>3</sub>	VO <sub>4</sub>	1.73	(VO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> -chain
β-NaVO <sub>3</sub>	VO <sub>5</sub>	1.83	(V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> -zigzag chain
Mg(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	VO <sub>5</sub>	1.83	(V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> -zigzag chain
Ca(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	VO <sub>5</sub>	1.82	(V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> -zigzag chain
Ba(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	VO <sub>4</sub>	1.78, 1.79	(VO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> -chain
Zn(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	VO <sub>5</sub>	1.84	(V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> -zigzag chain
Pb(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (I)	VO <sub>5</sub>	1.84	(V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> -zigzag chain
Pb(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (II)	VO <sub>5</sub>	1.80	(V <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ) <sub>n</sub> -zigzag chain
Pb(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (III)	VO <sub>4</sub>	1.56, 1.71	(VO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> -chain

と 4 配位と 5 配位の二つがある。酸素配位多面体を構造単位とした場合、オルトバナジウム酸塩では孤立型 VO<sub>4</sub> 四面体 (VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)、ピロバナジウム酸塩では二つの VO<sub>4</sub> 四面体が頂点共有した複合型 (V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>)、メタバナジウム酸塩では VO<sub>4</sub> 四面体が頂点共有した一次元的な鎖状構造となり、これらは同じく +5 価の原子価のリン酸塩系と類似であるが、VO<sub>5</sub> が稜共有した V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> ズグザグ鎖などは、構造単位も含めて、他の網目形成系には存在しないもので連結様式に多様性が見られる。平均 V-O 距離は 4 配位では 1.72 Å で 5 配位では 1.83 Å である。

PbO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系の状態図 (図 1)<sup>7)</sup> によるとメタバナジウム酸鉛 [Pb(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] は存在しない。50 mol %PbO 付近の組成では V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と 2PbO · V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Pb<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) の共融混合物が 475 °C に共融点 (共晶点) を有している。一般的な常識では、共晶組成は過冷却状態になりやすくガラス形成能が大きいとされているので<sup>8)</sup>、共晶組成がガラス

図1 PbO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 二成分系状態図<sup>7)</sup>

化範囲にあることは不思議ではない。共融点は V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の融点よりも 200 °C 程度も低くなり、それよりも十分に高温 (650 °C 以上) 条件で液

相不混和を起こさず均一な融液をつくり、冷却の途中で結晶化や分相が起こらないように急冷するとガラス化する。融液の冷却時には結晶成長速度が最大の温度を通り、さらに温度が低下した時点で結晶核形成速度が最大の温度を通過する。この中間の温度領域では結晶核形成と結晶成長の両方が起こるため、ゆっくりと冷却(徐冷)すると結晶化する。Jordan ら<sup>9)</sup>が  $\text{PbO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$  の融液をゆっくりと冷却することによってメタバナジン酸鉛  $[\text{Pb}(\text{VO}_3)_2]$  の結晶を作製

して、その結晶構造を決定し、さらに Calastani ら<sup>10-12)</sup>が急冷の際に使用する材料の熱伝導度の違いを利用して融液の冷却速度を調節することによって、二種類のメタバナジン酸鉛の結晶を作製して、それらの結晶構造を決定した。これまでにメタバナジン酸鉛の結晶構造には I 型, II 型, III 型の三つの多形が確認されている。(図 2)

### 3. $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$ 系バナジン酸塩ガラスの構造中に見られる構造単位と結合様式

$\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5$  系バナジン酸塩ガラスは  $\text{PbO}$  と  $\text{V}_2\text{O}_5$  を原料とする混合粉末を  $800\sim 1200^\circ\text{C}$  で溶融して得られた均一な融液を急冷することによって作製される。本系のガラスの構造に関する研究としては、中性子回折法<sup>13)</sup>, X 線回折法<sup>14)</sup>, X 線散乱法<sup>20)</sup>, 赤外分光法<sup>6, 15, 16)</sup>, ラマン分光法, 固体 NMR 分光法<sup>6)</sup>などの研究報告がある。

Wright ら<sup>13)</sup>は  $41 \text{ PbO} \cdot 59 \text{ V}_2\text{O}_5$  (mol%) ガラスを中性子回折法で構造解析して、五酸化バナジウムの結晶構造中に見られるような  $\text{VO}_5$  四角錐のシート間隔 ( $4.37 \text{ \AA}$ ) を持たず,  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  (I) の結晶構造中に見られるような  $\text{VO}_6$  八面体 (V から  $2.73 \text{ \AA}$  まで第一配位圏とした場合) の連結鎖も存在せず, 歪んだ  $\text{VO}_5$  三方両錐/四角錐が連結していること, また鉛原子の相関が見えないことを明らかにし, このことから, 鉛原子はガラスネットワーク構造中の穴 (hole) にランダムに分布していると予想している。

Fares ら<sup>14)</sup>はメタバナジン酸鉛  $[\text{Pb}(\text{VO}_3)_2]$  ガラスを X 線回折法で調べ, 動径分布関数を解析して, バナジウム原子周囲の酸素原子の配位数は 5 で, 平均 V-O 距離が  $1.73 \text{ \AA}$  であり, 構造既知の三つのメタバナジン酸鉛の結晶  $[\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  (I),  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  (II),  $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$  (III)] のいずれとも関連がないことを明らかにしている。

一方, Dimitrov ら<sup>15)</sup>はローラー技術を用いた急冷法により  $0\sim 75 \text{ mol\%}$  の  $\text{PbO}$  を含む幅広

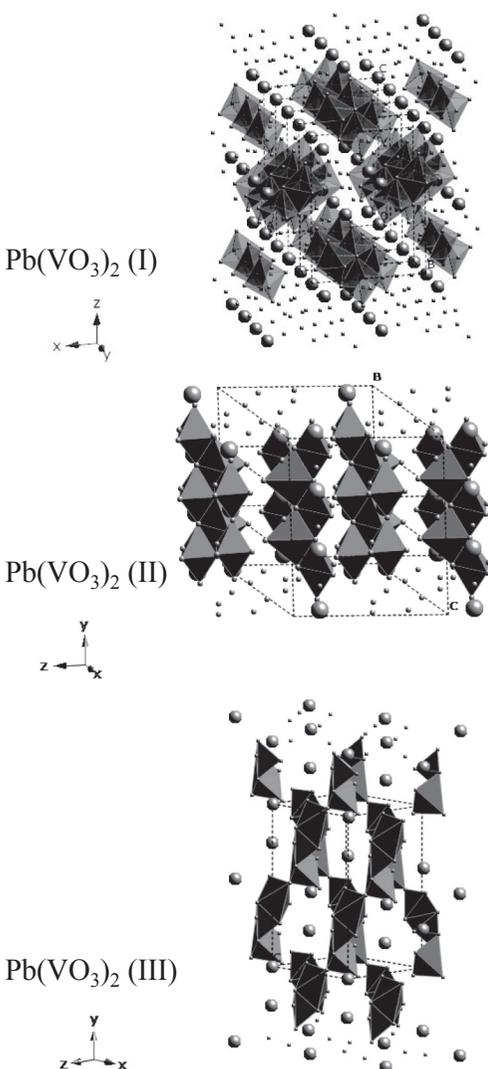


図 2 メタバナジン酸鉛の結晶多形

い組成範囲の  $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$  系ガラスを作製し、赤外分光法でガラスの分子構造を調べた。構造が既知のバナジウム酸塩結晶の赤外吸収帯と構造単位の関係に基づき、各種バナジウム酸グループの特徴的な振動が他の振動に依存しないという仮定のもとにガラスネットワーク中の構造単位を帰属すると、五酸化バナジウムの結晶構造中で見られる孤立  $\text{V=O}$  基 ( $1020\text{ cm}^{-1}$ ) を有する  $\text{VO}_5$  と、 $\text{Pb}$  原子が配位してわずかに結合距離が長くなった  $\text{V=O}$  基 ( $970\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ ) を有する  $\text{VO}_5$  が存在し、 $\text{PbO}$  の含有率が  $0\text{--}50\text{ mol}\%$  の範囲では  $\text{PbO}$  が増加するに従って  $\text{V=O}$  基 ( $970\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ ) を有する  $\text{VO}_5$  の割合が増加し、 $\text{PbO}$  の含有量がさらに増加すると、ピロバナジウム酸 ( $\text{V}_2\text{O}_7$ ) グループ ( $860, 780\text{ cm}^{-1}$ ) が形成し、オルトバナジウム酸塩組成では孤立した  $\text{VO}_4$  四面体 ( $740\text{ cm}^{-1}$ ) が形成することを明らかにしている。Mandal ら<sup>16)</sup>も赤外分光法により  $\text{V}_2\text{O}_5$  を  $50\text{--}90\text{ mol}\%$  含む  $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$  系バナジウム酸塩ガラスの分子構造を調べ、孤立  $\text{V=O}$  基を有する  $\text{VO}_5$  と、 $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2(\text{I})$  の結晶構造中に見られる  $\text{Pb}$  原子が配位してわずかに結合距離が長くなった  $\text{V=O}$  基を有する  $\text{VO}_5$  の構造単位があることを明らかにしている。

一方、早川らはアルカリ土類金属酸化物系バナジウム酸塩ガラスの構造を赤外分光法<sup>17)</sup>と固体 NMR 分光法<sup>18)</sup>によって調べ、メタバナジウム酸塩組成 ( $\text{MO} \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ ) のガラスでは、ガラスネットワーク構造は主に  $\text{VO}_4$  四面体によって構成されており、アルカリ土類金属酸化物 ( $\text{MO}$ ) の含有量が減少すると  $\text{VO}_5$  三方両錐の構造単位の割合が増加することを明らかにしている。

Morikawa ら<sup>19)</sup>は  $750\text{ }^\circ\text{C}$  の  $\text{V}_2\text{O}_5$  融体の X 線散乱に基づく動径分布関数から、平均  $\text{V-O}$  距離が  $1.75\text{ \AA}$  の  $\text{VO}_4$  四面体が構造単位であり、 $\text{V-V}$  距離が  $3.44\text{ \AA}$  で  $\text{V-O}$  距離の約 2 倍であることを明らかにして、これらの知見から一つの  $\text{V=O}$  (非架橋酸素, 二重結合性) と三つの  $\text{VO}_4$  四面体が頂点共有している  $\text{P}_2\text{O}_5$  型構造モ

デル (branched  $\text{VO}_4$  四面体) を提案している。

Mosset ら<sup>20)</sup>は超急冷法 (スプラット冷却法) により作製した非晶質  $\text{V}_2\text{O}_5$  薄片を X 線散乱 (LAXS) 法で構造解析して、Morikawa ら<sup>19)</sup>と同じ  $\text{VO}_4$  四面体 (branched  $\text{VO}_4$  四面体) の構造単位があることを明らかにしている。一方、Nabavi ら<sup>21)</sup>は同じ方法で作製した非晶質  $\text{V}_2\text{O}_5$  の構造を X 線吸収微細構造解析 (XAFS) 法と  $^{51}\text{V}$  NMR 分光法によって調べ、 $\text{V}^{5+}$  は  $\text{VO}_4$  と  $\text{VO}_5$  の両方の構造単位があることを明らかにし、電子スピン共鳴 (ESR) 分光法により  $\text{V}^{4+}$  は五酸化バナジウムの結晶構造中に見られる  $\text{VO}_5$  の構造単位であることを明らかにしている。

Hoppe ら<sup>22)</sup>は、双ローラー技術によって急冷して作製した非晶質  $\text{V}_2\text{O}_5$  の構造を X 線回折法によって調べ、バナジウム原子周囲の酸素原子の配位数が 4.8 で平均  $\text{V-O}$  距離が  $1.79\text{ \AA}$ 、 $\text{V-V}$  距離が  $3.46\text{ \AA}$  であることを明らかにして、 $\text{VO}_5$  が頂点共有で連結していると予想したが、逆モンテカルロシミュレーションによって<sup>23)</sup>、 $\text{VO}_5$  三方両錐 (57.6%) と  $\text{VO}_4$  四面体 (41.1%) の両方の構造単位があり、18% の末端酸素原子 (オキソ基) と三配位酸素原子と  $\text{VO}_6$  八面体 (1.3%) がわずかにあることを提案している。

Seshasayee ら<sup>24)</sup>は、定積条件下での分子動力学法によって  $\text{V}_2\text{O}_5$  ガラスの構造をシミュレーションして、頂点共有した  $\text{VO}_4$  四面体、 $\text{VO}_5$  正方錐、 $\text{VO}_6$  八面体があり、 $\text{VO}_5$  正方錐の割合が 75% を占めていることを提案している。

上述の非晶質  $\text{V}_2\text{O}_5$  と同様に  $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$  系バナジウム酸塩ガラス中においても  $\text{VO}_4$  四面体が構造単位として存在する可能性がある。早川らは、 $\text{PbO-V}_2\text{O}_5$  系バナジウム酸塩ガラスのバナジウム原子及び鉛原子周囲の局所構造を固体 NMR 分光法で調べ、表 1 に示す各種バナジウム酸塩結晶構造中の局所構造の特徴が<sup>25)</sup> $\text{V}$  及び<sup>26)</sup> $\text{Pb}$  の化学シフト及びスペクトルプロファイ

ル (粉末パターンの化学シフト異方性;  $\Delta\delta$ , 非対称性パラメーター;  $\eta$ ) に反映される経験的な相関をもとにガラスネットワーク構造中の構造単位を帰属した<sup>6)</sup>。55 PbO · 45 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ガラスの構造は V<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>4-</sup>, (VO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-chain などの VO<sub>4</sub> 四面体で主に構成され, PbO の含有率が高いほど VO<sub>4</sub> 四面体の割合が増加して VO<sub>5</sub> 三方両錐の割合が減少する傾向があり, これらの知見に基づけば下記のような平衡反応式が成り立つ。

$$2 \text{Pb} (\text{VO}_3)_2 \{ (\text{VO}_3)_n\text{-chain} \} \rightleftharpoons 2 \text{Pb} (\text{VO}_3)_2 \{ (\text{V}_2\text{O}_8)_n\text{-zigzag chain} \} \rightleftharpoons \text{Pb}_2\text{V}_2\text{O}_7 \{ \text{V}_2\text{O}_7^+\text{group, end group of } (\text{VO}_3)_n\text{-chain or branched VO}_4\text{group} \} + \text{V}_2\text{O}_5 \{ \text{branched VO}_4\text{group} \} \quad (1)$$

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に PbO を加えた場合, Pb<sup>2+</sup> の電荷補償のために V-O-V の結合が切断されて V-O-Pb という結合に変化するだけではなく, ガラス構造中の Pb<sup>2+</sup> の近傍で VO<sub>4</sub> 四面体の一部は VO<sub>5</sub> 三方両錐に変化することで V-O-V の結合の切断を抑制し, Pb<sup>2+</sup> と VO<sub>5</sub> 三方両錐の分布のしかたによっては VO<sub>5</sub> 三方両錐が稜共有して連結する可能性がある。例えば, 空間的に隣接する (VO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-chain の VO<sub>4</sub> 四面体の一部が互いに接近すると VO<sub>5</sub> 三方両錐からなる (V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)<sub>n</sub>-zigzag chain に変化 (図 3) して, VO<sub>4</sub> 四面体と VO<sub>5</sub> 三方両錐の二つの配位状態が共存する。また, PbO はガラスネットワーク構造の形成にも寄与している可能性がある。これらの特徴をまとめると構造モデル (図 4) が提案できる<sup>6, 18)</sup>。この構造モデルでは, branched VO<sub>4</sub> 四面体や VO<sub>5</sub> 三方両錐などの構造単位には, ガラスネットワーク構造を三次元的に構築する役割がある

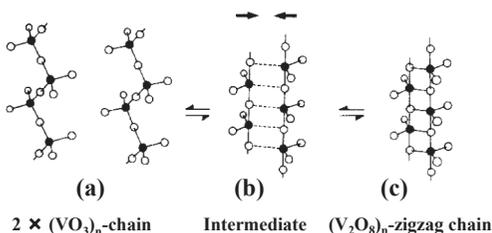


図 3 (VO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-chain から (V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)<sub>n</sub>-zigzag chain への構造変化

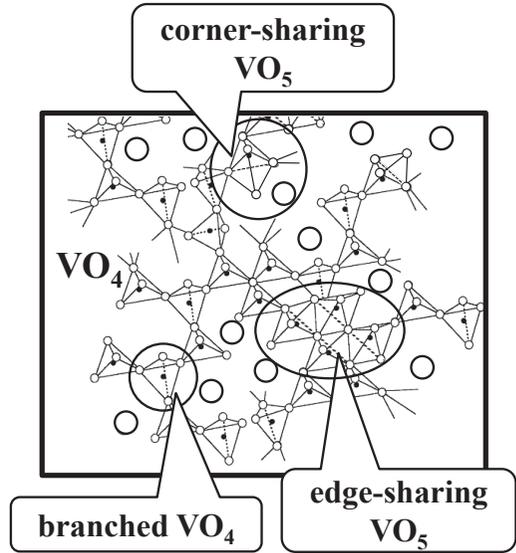


図 4 バナジウム酸塩ガラスの三次元構造モデル

と考えている。ただし, 非晶質 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と同様に VO<sub>4</sub> 四面体の構造単位の割合は熔融温度, 冷却速度などに依存して変化する可能性があり, 熔融温度や冷却方法が異なるガラスの構造を調べた他の研究者らの結果とは必ずしも一致しない。

#### 4. おわりに

著者がバナジウム酸塩ガラスに関する研究に取り組んでいたのは 1994 年頃までだが, 低融点を特徴とする PbO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系バナジウム酸塩ガラスの構造解析について研究背景を紹介した。環境問題への関心が高まり, 人類の持続可能な発展を可能にする「環境にやさしい材料」の開発が求められ, 「昨日の友は今日の仇」という感じで PbO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系バナジウム酸塩ガラスの原子, 分子レベルの構造に関する研究報告は少ない。2006 年 7 月の欧州連合 (EU) による RoHS 指令 [the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (電気・電子機器の有害物質規制)] が施行されて, 一部の例外はあるものの電気・電子機器への鉛, 水銀, カドミウム, 六価クロムなどの使用が禁止され, 販売できなくなり,

「無鉛化」, 「鉛フリー」, 「鉛レス」の工業製品が増えている。「鉛フリーはんだ」, 「鉛フリーの放射線遮蔽ガラス」, 釣り具の錘（おもり）が鉛フリー化など。本稿がガラス関連の研究者にとって温故知新の糧となれば幸いである。

参考文献

- 1) H. E. Roscoe, *Phil. Trans. Roy. Soc.* 158, pp. 1-27 (1868).
- 2) E. P. Denton, H. Rawson and J. E. Stanworth, *Nature*, 173, pp. 1030-1032 (1954).
- 3) S. Hayakawa, T. Yoko and S. Sakka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 66, pp. 3393-3400 (1993).
- 4) S. Hayakawa, T. Yoko and S. Sakka, *J. Solid State Chem.*, 112, pp. 329-339 (1994).
- 5) S. Hayakawa, T. Yoko and S. Sakka, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.* 71, pp. 411-419 (1994).
- 6) S. Hayakawa, T. Yoko and S. Sakka, *J. Non-Cryst. Solids*, 183, pp. 73-84 (1995).
- 7) R. S. Roth and T. A. Vanderah, *ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams, Oxides*, Vol. XIV, The American Ceramic Society INC., (2005), USA.
- 8) 太田陸夫, 曾我直弘, 窯業協会誌, 90, pp. 531-537 (1982).
- 9) B. D. Jordan and C. Calvo, *Can. J. Chem.* 52, pp. 2701-2704 (1974).
- 10) G. Calestani, G. D. Andreotti, A. Montenero and M. Bettinelli, *Acta Cryst. C* 41, pp. 177-178 (1985).
- 11) G. Calestani, G. D. Andreotti, A. Montenero, M. Bettinelli and J. Rebizant, *Acta Cryst. C* 41, pp. 179-182 (1985).
- 12) E. Baiocchi, M. Bettinelli and A. Montenero, *J. Solid State Chem.*, 43, pp. 63-72 (1982).
- 13) A. C. Wright, C. A. Yarker, P. A. V. Johnson and R. N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids*, 76, pp. 333-350 (1985).
- 14) V. Fares, M. Magini and A. Montenero, *J. Non-Cryst. Solids*, 99, pp. 404-412 (1988).
- 15) V. Dimitrov and Y. Dimitriev, *J. Non-Cryst. Solids*, 122, pp. 133-138 (1990).
- 16) S. Mandal and A. Ghosh, *Phys. Rev. B* 48, pp. 9388-9393 (1993).
- 17) S. Hayakawa, T. Yoko and S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, pp. 522-529 (1994).
- 18) S. Hayakawa, T. Yoko and S. Sakka, *J. Ceram. Soc. Japan*, 102, pp. 530-536 (1994).
- 19) H. Morikawa, M. Miyake, S. -I. Iwai, K. Furukawa, and A. Revcolevschi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 77, pp. 361-367 (1981).
- 20) A. Mosset, P. Lecante, J. Galy, and J. Livage, *Phil. Mag.* B 46, pp. 137-149 (1982).
- 21) M. Nabavi, C. Sanchez, J. Livage, *Phil. Mag.* B 63, pp. 941-943 (1991).
- 22) U. Hoppe, R. Kranold, and E. Gattf, *Solid State Commun.*, 108, pp. 71-76 (1998).
- 23) U. Hoppe, R. Kranold, *Solid State Commun.*, 109, pp. 625-630 (1999).
- 24) M. Seshasayee, K. Muruganandam, *Solid State Commun.*, 105, pp. 243-246 (1998).