



Title	固体の反応性に関する熱分析的研究（II）：固体-固体反応および固体解媒反応
Author(s)	石井, 忠雄; Ishii, Tadao
Citation	北海道大學工學部研究報告, 91, 113-123
Issue Date	1978-12-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41534
Type	departmental bulletin paper
File Information	91_113-124.pdf



固体の反応性に関する熱分析的研究 (II)

—固体—固体反応および固体解媒反応—

石井忠雄*

(昭和53年7月8日受理)

Thermoanalytical Studies on Reactivity of Solids (II)

—Solid—Solid and Catalytic Reactions—

Tadao ISHII

(Received July 8, 1978)

Abstract

In order to study the effect of various factors such as preparation history, structure, impurity, additive, atmosphere, etc. on the reactivity of solids, thermoanalytical techniques were applied to the following reactions including solids.

(1) Solid—solid reactions: (a) $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO—Fe}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{MgO}$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3—\text{ZnO}$, (c) aluminas— ZnO , (d) $\text{V}_2\text{O}_5—\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{V}_2\text{O}_5—\text{V}_2\text{O}_3$, $\text{V}_6\text{O}_{13}—\text{V}_2\text{O}_3$ and $\text{V}_2\text{O}_3—\text{MgO}$, (e) $\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{ZnO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{MCO}_3$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3—\text{Al}_2\text{O}_3$, (f) sulfates—oxides and carbonates—oxides, (g) $\text{TiO}_2—\text{CaSO}_4$.

(2) Catalytic reactions: (a) oxidation of SO_2 by $\text{V}_2\text{O}_5—\text{M}_2\text{SO}_4$ catalysts, (b) thermal decomposition of KClO_4 by Fe_2O_3 catalysts.

1. はじめに

前報¹⁾において、熱分析、転移などの単一固体反応、および固体の酸化、還元、塩素化、 SO_2 との反応などの固体—気体反応に対する固体の反応性を考察した。本報告はその続編であり、固体—固体反応、固体触媒反応に主として熱分析を応用し、それらの反応に対する固体の反応性を研究した結果の総括である。実験装置、実験方法は前報とほぼ同じである。

2. 固体—固体反応性

固体の反応性には添加物、雰囲気、調製履歴などが複雑に影響する。ここでは、固体—固体反応系におけるこれらの影響を検討したものである。

2-1 $\text{MgO—Al}_2\text{O}_3$ 系

(1) MgCl_2 添加物の影響²⁾ 前報¹⁾において、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の熱分解過程を種々の雰囲気でのDTAにより追跡し、この反応は脱水、脱HClを経て 300°C 付近より MgCl_2 を、つづいて 500°C 付近より MgO を生成し、空気雰囲気では生成した MgCl_2 が MgO に変化することを示した。さらに $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合物を加熱した場合、 MgCl_2 の分解反応により生成する

* 応用化学科 第六講座

MgO の MgAl_2O_4 生成反応性は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、塩基性炭酸マグネシウムより調製した MgO、および市販の MgO などより反応性が高いことを示し、この理由は未分解で残存している MgCl_2 が大きく影響していることを確めた。

本研究では、まず $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と多結晶質の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との混合物を窒素中で 600°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温し、そのさい分解により生成する MgO と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との反応を、未分解の MgCl_2 の存在下で $650\sim 925^\circ\text{C}$ の温度範囲で、空気雰囲気で行い、速度論的研究に基づいて MgAl_2O_4 の生成反応に対する MgCl_2 の作用機構を考察した。

MgAl_2O_4 の生成反応は、拡散を律速とした Jander の式にしたがい、 750°C 付近を境にして活性化エネルギーが 70 Kcal/mol の低温領域と、 20 kcal/mol の高温領域に分れた。低温領域は熱分解により生成した活性な MgO と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ との反応、高温領域では活性な MgO に加えて溶融した MgCl_2 が MgAl_2O_4 の生成反応を異常に高めていることがわかった。この溶融 MgCl_2 の反応促進作用をペレットによるモデル実験から次のように推論した。まず MgO が溶融 MgCl_2 に溶解し、多結晶質の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子の表面に均一に分布し、さらにクリスタリット間を通して内部に浸入しクリスタリットを単位として急速に反応し MgAl_2O_4 層を形成する。つぎにこの生成層を Mg^{2+} 、 Al^{3+} が相互拡散により反応が進行する。Jander の拡散モデルに従うのはこの部分に対応する。これらのことを光学、および走査型電子顕微鏡によっても検討した。

(2) ハロゲン化物の添加効果^{3,4)} MgAl_2O_4 の生成反応に対するハロゲン化物の添加効果の機構を等温実験による反応速度論的研究により考察した。 $\text{MgO}(0.1\ \mu)$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(70\ \mu)$ の混合物に、 LiF 、 NaF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 BaF_2 、 NaCl 、 CaCl_2 の 7 種のハロゲン化物をそれぞれ 10 mol% 添加し、 $670\sim 1142^\circ\text{C}$ の範囲で N_2 気流中で反応速度を測定した。無添加の $\text{MgO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の $1190\sim 1360^\circ\text{C}$ における実験も行い比較した。

すべてのデータを拡散律速の Jander の式、 $[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2=kt$ 、で整理し反応性の尺度の資料とした。ただし、塩化物を添加した場合は $(t-kt)$ 直線は原点に向ったが、フッ化物添加の場合は原点に向わず、 $t=0$ における縦軸と $\alpha=20\sim 30\%$ に相当する kt 値を切る。これは反応の初期段階で速い界面反応が生じ、その後生成層内の拡散律速となるためと考えられるが、ここでは、この初期反応に対する検討は行はなかった。

この結果、フッ化物の反応促進効果は $\text{LiF} \geq \text{NaF} > \text{BaF}_2 > \text{MgF}_2 > \text{CaF}_2$ であり、フッ化物の陽イオンの大部分がアルミン酸塩の形で MgAl_2O_4 層に共存し、促進効果に重要な役割を演じていることが見出された。 1173 K において添加物のある場合の速度定数 K_{additive} と、添加物のない時の K_{pure} の比の対数、 $\log(K_{\text{additive}}/K_{\text{pure}})$ は添加陽イオンの電気陰性度の減少に伴って直線的に増大し、活性化エンタルピー ΔH^* は NaF を除いては電気陰性度の減少と共に直線的に減少した。このことは添加物の陽イオンが Mg^{2+} 、 Al^{3+} イオンの移動度を増大させ拡散に対するエネルギーを低下させていると考えられる。塩化物の場合は、反応温度領域では融液状態にあるので、前項の MgCl_2 の促進作用と同様に考えられる。

つぎに、添加したフッ化物と MgO、 Al_2O_3 との間でどのような反応が起こり、 MgAl_2O_4 生成の初期反応段階を促進しているかを知る目的で、非等温法による市販 DTA および昇温 X 線回折装置により研究した。 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -フッ化物(LiF 、 NaF 、 BaF_2)系の場合は、 $660\sim 800^\circ\text{C}$ の吸熱(ピーク 1)と $700\sim 900^\circ\text{C}$ の吸熱(ピーク 2)が得られた。ピーク 1 は、 $3\text{MF} + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{MAIO}_2 + \text{AlF}_3$ に、ピーク 2 は、 $3\text{MgO} + 2\text{AlF}_3 = 3\text{MgF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ と MgAl_2O_4 の生成反応に対応することがわかった。すなわち MgAl_2O_4 の生成に先だって AlF_3 が生成し、これが MgAl_2O_4 の生成反応を

開始させていることが考えられた。一方 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -フッ化物 (MgF_2 , CaF_2) 系の DTA 曲線にはピークは現われなかった。

(3) 水蒸気雰囲気の影響⁵⁾ $\text{MgO}-\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固相反応が水蒸気雰囲気により大きく影響されることを、まず MgO 粉末の保存期間における、水蒸気と MgO の相互作用にもとづいて考察した。つづいて乾燥窒素と湿潤窒素 ($P_{\text{H}_2\text{O}}=45\sim 68\text{ mmHg}$) の 2 種の雰囲気におけるこの系の $1190\sim 1360^\circ\text{C}$ の範囲での等温反応による速度論的研究を行い、結果を Jander の式で整理し比較検討した。水蒸気存在下では反応速度が 3~4 倍に増大することが示された。この促進効果は、 MgO 粒子表面に吸着した H_2O が解離し、 MgO の結晶格子に乱れを生ぜしめるためと考えられる。 1500 K での MgO と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の水和反応における ΔG° は 35 と 123 Kcal/mol であり、 MgO の方が水蒸気により影響を受け易いものと推定される。

2-2 $\text{MgO}-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系⁶⁾

$\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系固相反応に対するハロゲン化物の添加効果を反応速度論および熱分析的に研究した。 MgO , Fe_2O_3 の粒径はそれぞれ $0.1\ \mu$, $1\ \mu$ であった。添加物は LiF , NaF , MgF_2 , BaF_2 , NaCl , KCl などであり 10 mol% 添加した。これらの混合物をペレットにし、 $P_{\text{O}_2}=1\sim 10\text{ mmHg}$ の減圧雰囲気で $666\sim 1018^\circ\text{C}$ の温度で等温実験を行なった。また DTA, 昇温実験を行い添加物の作用機構を考察した。等温実験のデータは Jander の式に最もよく適合することがわかったが、 NaF , MgF_2 , BaF_2 を添加した系では直線は原点に向わず $t=0$ において $\alpha=20\sim 30\%$ に対応する縦軸を切ることがわかった。これは反応が拡散律速になる以前の初期反応段階で早い化学反応が起こっているものと考えられる。一方無添加、および LiF を添加した系では直線は原点に向った。これらの促進機構は、 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系の場合と同様な考察が可能であった。

2-3 $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系

(1) 雰囲気 (酸素分圧) の影響⁷⁾ $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ と $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系固相反応を酸素、空気、窒素雰囲気中で行い酸素分圧の影響を DTA および等温実験から考察した。

$\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ 系においては、DTA 実験結果は窒素雰囲気では 850°C 以上に、反応に対応する発熱が現われたが、雰囲気中に酸素を含有する場合は、このピークは低温側に移り 700°C 付近より現われた。反応過程における試料中の Cr^{6+} 濃度の分析結果を参考にして雰囲気中の酸素による反応促進機構を次のように考えた。まず反応の初期で MgO の触媒的作用により雰囲気中の O_2 により Cr_2O_3 が CrO_3 に酸化される。次に CrO_3 の輸送反応又は表面拡散により MgO を被覆し MgO 粒子の周囲に薄い MgCr_2O_4 の生成層を形成する、使用した MgO の粒径は $0.1\ \mu$ 程度であるので、反応率 50% で層の厚さは約 100 Å である。つづいて反応の後期段階はこの生成された MgCr_2O_4 層内の拡散が律速となる。

DTA よりの考察を確める意味で $700\sim 1000^\circ\text{C}$ の範囲で等温実験により種々の雰囲気における速度論的研究を行なった。データは Jander の式で整理できたが、雰囲気中に O_2 を含む場合は直線は原点に向わず $t=0$ で $\alpha=10\sim 55\%$ に対応する縦軸を切ることがわかった。この部分は DTA 実験で考察した初期の速い反応に対応する。 N_2 雰囲気では直線は原点に向った。後期段階の拡散律速部分の活性化エネルギーは O_2 , 空気雰囲気では 11.5, 14.5 Kcal/mol であったが N_2 の場合は 30.5 Kcal/mol であった。

$\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系では、すべての雰囲気とも $650\sim 850^\circ\text{C}$ と $900\sim 1200^\circ\text{C}$ の 2 つの温度領域に発熱が現われ、低温側のピークは小さく、雰囲気中の O_2 の分圧が高いと若干低温側にずれ、高温領域のピークは大きく O_2 の分圧により殆んど影響されなかった。すなわち MgO 系のような大きな影

響を示さなかった。低温側の小さい反応は MgO の場合と同じように ZnO の存在下で Cr₂O₃ が酸化され、これが促進作用に関係しているように思われるが、この場合は ZnO の格子中の酸素イオンが Cr₂O₃ の酸化に直接関係しているものと考えられる。

(2) フッ化物の添加効果⁸⁾ Cr₂O₃-MgO, Cr₂O₃-ZnO 系に LiF, NaF, CaF₂ のフッ化物を添加した時の反応挙動を N₂ (300 mmHg) 雰囲気における市販 DTA および等温実験により研究して添加物の作用を考察した。これらの反応系は前項で述べたようにそれぞれ 2 段階に反応が進行するが、Cr₂O₃-MgO-MF (M=Li, Na) 系においては、添加物は 1000°C 付近の後期の反応段階を促進し、その作用は添加物の融解と関係があるように思われる。一方、Cr₂O₃-ZnO-MF (M=Li, Na) 系では添加物は 700°C 付近の初期の反応を著しく促進させた。この温度領域は添加物の融点より低い温度であり、前者の作用とは異なるものと思われる。CaF₂ の効果は両反応系とも見られなかった。

2-4 Al₂O₃-ZnO 系

(1) η -Al₂O₃ の出発原料の影響^{9,10)} Al₂(SO₄)₃·18 H₂O, Al(NO₃)₃·9 H₂O の熱分解により調製した η -Al₂O₃ (S) および η -Al₂O₃ (N) の ZnO との固相反応に対する反応性を、等温実験による速度論的研究により行い反応性におよぼす出発物質の影響を検討した。これらの反応はすべて Jander の速度式に適合し、750°C における η -Al₂O₃ (S) 系の速度定数 k_j は η -Al₂O₃ (N) 系の約 90 倍高かった。この差異は電子顕微鏡写真、BET 表面積から求めた η -Al₂O₃ の粒子径の差より大略説明された。

つづいて、AlCl₃·6 H₂O, Al₂(SO₄)₃·18 H₂O, Al₂O(CH₃COO)₄·xH₂O, Al(NO₃)₃·9 H₂O を 50 ml/min の空気流通雰囲気中で 850°C, 2 hr 熱分解して得た η -Al₂O₃ (それぞれ、 η -Al₂O₃(Cl), (S), (Ac), (N) の記号で示す) と ZnO との 650°C における ZnAl₂O₄ 生成速度定数 k_j を Jander の式より算出して比較すると η -Al₂O₃(Cl) ($k_j=7.7 \times 10^{-4}/\text{min}$) > (S) (2.7×10^{-4}) > (Ac) (7.1×10^{-4}) > (N) (3.5×10^{-5}) であった。これらの各 η -Al₂O₃ の比表面積は 78, 169, 103, 31 m²/g であった。 η -Al₂O₃(Cl) が表面積が小さいにもかかわらず k_j が最も大きい。この原因は AlCl₃ を熱分解する場合 Cl が不純物としてアルミナ中に残存し、Jander の式の拡散係数 D を大きくしているものと推定した。 η -Al₂O₃(Ac) に少量の AlCl₃ を添加したり、反応系に少量の Cl₂ を加えると ZnAl₂O₄ の生成率が著しく増大することが観察された。

(2) アルミナの調製履歴の影響¹¹⁾ AlCl₃·6 H₂O を空气中、600°C で 2~250 hr の種々の時間焼成して得たアルミナの ZnO との固相反応性を比較した。調製したアルミナはすべて無定形であり、比表面積および密度は焼成時間によりほとんど変化しないが、残留塩素量は 3.4 より 0.9% へ焼成時間の増大とともに減少した。ZnO との反応性を市販 DTA 装置により測定した。ZnAl₂O₄ の生成に対する発熱ピークは、焼成時間 5 hr の場合 660°C であり、アルミナの焼成時間の増大とともにピークは高温側にずれ、150 hr の試料では 690°C であった。これらの反応温度は無定形 → η 転移のピーク (828°C) より低温であった。これらのことから、反応性に対して残留塩素が影響しているものと思われる。

(3) 遷移アルミナ (α , γ , η , δ , θ) の反応性^{12,13)} 8 種のバイアライトと 4 種のペーサイトをそれぞれ異なる条件で加熱処理して調製した種々の遷移アルミナの反応性を ZnO との固相反応により検討した。空気雰囲気における等温実験による速度論的研究の結果、データはすべての系に対して Jander の式が適合することがわかった。650°C における反応率 α_{650} , 速度定数 k_j は $\eta > \theta > \gamma > \delta \gg \alpha$ -Al₂O₃ であった。また活性化エネルギー E は、 $\eta < \gamma < \theta < \delta < \alpha$ で、 θ と γ の順

序が入れ代っているが、 α_{650} , k_j の値が大きい程 E は小さくなる傾向が見られた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が最小の k_j と最大の E を示すのは、これが f_{cc} 構造であるため、 ZnAl_2O_4 の生成に際して酸素の再配列が必要であり、また生成層に欠陥が少ないためと推定した。 k_j とアルミナの表面積 S とは $k_j = 2kD\rho^2S^2$ (k : 定数, D : 拡散定数, ρ : 密度) の関係があり、 $2kD\rho^2$ の値は $\theta \geq \gamma > \delta$ であった。

2-5 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系¹⁴⁾

$\text{V}_2\text{O}_5\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系反応に際して、 V_2O_5 , Fe_2O_3 の粒径、混合方法を変化させた時の影響を反応速度論的に検討した。 V_2O_5 は NH_4VO_3 を空気流通下(100 ml/min)で 450°C , 1 hr 熱分解して得たものを粉砕し、 $0.3\sim 20\ \mu$ の範囲で粒径の異なる 3 種の試料を用いた。 Fe_2O_3 は市販品で、 $0.3\sim 30\ \mu$ の範囲の粒径の異なる 2 種を用いた。これらの試料をメノウ乳鉢で混合して反応試料を作製する。このとき強い力と弱い力の 2 種の方法により計 5 種の反応試料を作製した。 $255\sim 625^\circ\text{C}$ で等温実験を行い、データを Jander の式で整理した。試料粒径と混合方法が FeVO_4 の生成速度に大きく影響することがわかった。活性化エネルギーは Fe_2O_3 試料に依存せず、 V_2O_5 の粒径と結晶子径の減少とともに減少した。白金線マーカー法による研究から、この反応はバナジウムが生成物 FeVO_4 層を一方拡散する過程により律速されていることがわかった。

2-6 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3$, $\text{V}_6\text{O}_{13}\text{-V}_2\text{O}_3$ 系¹⁵⁾

V_2O_5 と V_6O_{13} の反応性を V_2O_3 との固相反応により比較した。 V_2O_5 と V_6O_{13} は同じ $\text{V}_{2n}\text{O}_{5n-2}$ 系酸化物に属し、それぞれ $n=\infty$ と $n=3$ に相当する。 V_2O_5 は NH_4VO_3 を空気流通下で 450°C まで $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温熱分解して得た。 V_6O_{13} は V_2O_5 を SO_2 により 480°C で還元して得た。 V_2O_3 は V_2O_5 を H_2 により 600°C で還元して調製した。これらの試料を用い、 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{V}_2\text{O}_4$ および $\text{V}_6\text{O}_{13} + \text{V}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{V}_2\text{O}_4$ の反応を行い、その反応過程を減圧下の昇温 X 線回折装置、真空封管中における等温実験、および減圧下における DTA 実験により追跡し比較検討した。

V_2O_4 の生成は、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3$ 系では、 $\text{V}_6\text{O}_{13}\text{-V}_2\text{O}_3$ 系より約 100°C 低温の 300°C 付近から開始するが、 450°C 以上の高温では V_6O_{13} 系の方がより急激に反応が進行する。 V_2O_4 の生成は V_6O_{13} , V_2O_5 の分解ともなう酸素により V_2O_3 が酸化されるものと考えられる。したがって反応開始温度は、 V_6O_{13} および V_2O_5 の分解開始温度と密接に関係しているものと思われる。

2-7 $\text{V}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ 系¹⁶⁾

V_2O_3 の調製履歴と反応性の関係を考察した。 V_2O_3 は市販 V_2O_5 を $400\sim 650^\circ\text{C}$ の範囲の種々の温度で水素還元して得た。還元温度が高くなるにつれ結晶子径は増大し、比表面積の減少、組成の定比化が見出された。反応性は MgO とのスピネル生成反応により検討した。生成率は V_2O_3 の調製温度が高くなるにつれて減少した。この反応は Jander の速度式で整理され、速度定数は V_2O_3 の調製温度が高いもの程小さくなった。

2-8 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系¹⁷⁾

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を調製する際の焼成温度を変化させた場合に見られる反応性の相異を、 ZnFe_2O_4 の生成反応により検討した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は共沈法で作った Fe_3O_4 を空気中で $500\sim 900^\circ\text{C}$ の種々の温度で 3 hr 焼成して調製した。 ZnO との反応は等温法により速度を測定した。データは Jander の式で整理した。反応温度 700°C における速度定数と反応率を、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の調製温度に対してプロットすると、調製温度の高い程これらの値は低下するが、調製温度が 600 と 700°C の間で急激な低下が認められた。この現象は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の Curie 点 (675°C)、Tammann 温度 (650°C)、 $550\sim 700^\circ\text{C}$ における熱膨脹率の増加などの物性の変化と相関があるものと思われる。

2-9 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-MCO}_3$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}$) 系¹⁸⁾

調整履歴の異なる α -Fe₂O₃ の反応性の相異を、MCO₃ との固相反応により検討した。この反応は、反応に伴って発生する CO₂ のため重量減少が起こるので、反応過程をカーン電気天秤により追跡した。 α -Fe₂O₃ は FeSO₄·7 H₂O および Fe(OH)(CH₃COO)₂ を空气中で 500~1200°C, 1 hr 熱分解させて得た。この反応は、MCO₃ 単独では分解が起こらない低温領域で開始し、その分解速度は低温で調製した Fe₂O₃ ほど大きい。一方、この低温領域での分解において MCO₃ の分解生成物 MO は検出されず、分解速度は Jander の式に従った。試料の SEM 観察から Fe₂O₃ 粒子の形状は反応進行途中で変化しないが、MCO₃ の形状には変化が見られることより拡散種は M²⁺ と推定される。これらのことから、反応の初期段階は中間体 [MCO₃·Fe₂O₃] の生成と関係し、生成物層 MO·Fe₂O₃ の性質は Fe₂O₃ の調製温度により変化するため、拡散速度も変化すると考えられる。

2-10 MSO₄(M=Mg, Ca)-Al₂O₃(α , η)系^{19,20)}

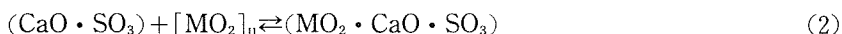
MSO₄+Al₂O₃⇌MAl₂O₄+SO₃ (SO₂+ $\frac{1}{2}$ O₂) の可逆反応を高温ガスフロー-DTA により研究した。逆反応については前報で報告した。

(1) MgSO₄-Al₂O₃ 系 MgSO₄ の分解 (MgSO₄→MgO+SO₃) と MgAl₂O₄ の生成 (MgO+Al₂O₃→MgAl₂O₄) が同時に生じ、これらの反応に相当する DTA の吸熱ピークは MgSO₄- η -Al₂O₃, MgSO₄- α -Al₂O₃ 系に対し、それぞれ 1045, 1090°C に現われた。等温実験によると、MgSO₄- η -Al₂O₃ 系は MgSO₄- α -Al₂O₃ 系より反応速度は速かった。以上から MgSO₄ の分解は共存する Al₂O₃ により促進され、MgSO₄ 単独試料の分解温度より低温で分解がはじまり、促進効果は η -Al₂O₃> α -Al₂O₃ であることがわかった。

(2) CaSO₄-Al₂O₃ 系 CaSO₄ の分解 (CaSO₄→CaO+SO₃) とアルミン酸カルシウムの生成が同時に生じ、これらの反応に相当する DTA の吸熱ピークは CaSO₄- η -Al₂O₃, CaSO₄- α -Al₂O₃ 系に対しそれぞれ 1140, 1190°C に現われた。生成するアルミン酸カルシウムは CaO·Al₂O₃, 12 CaO·7 Al₂O₃, 3 CaO·5 Al₂O₃, 3 CaO·Al₂O₃, CaO·6 Al₂O₃, xCaO·yAl₂O₃ などであり、どのアルミン酸塩が生成するかは CaO または Al₂O₃ の活性の相違および反応状態下での系の組成に依存した。xCaO·yAl₂O₃ は新しい未知のものであり、x<y と考えられる。以上の結果から CaSO₄ の分解は共存する Al₂O₃ により促進され、CaSO₄ 単独試料の分解温度より低温で開始し、その促進効果は η -Al₂O₃> α -Al₂O₃ であった。

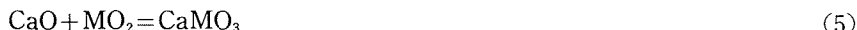
2-11 CaSO₄-金属酸化物系, CaCO₃-金属酸化物系²¹⁾

高温ガスフロー-DTA により、CaSO₄ 単独, CaSO₄-[oxide]_I 系, CaSO₄-[oxide]_{II} 系の挙動を 25~1400°C の範囲で N₂ (100 ml/min) の雰囲気中で追跡した。ここで [oxide]_I は MgO, CaO, ZnO, Co₃O₄, NiO, CuO であり、[oxide]_{II} は Al₂O₃(η , α), SiO₂(amorphous, quartz), TiO₂(anatase, rutile), Cr₂O₃, MnO₂, α -Fe₂O₃ である。[oxide]_I を添加した系は、CaSO₄ 単独の熱分解挙動と同一であり、[oxide]_I の影響は見られなかった。一方、CaSO₄-[oxide]_{II} 系では、複酸化物が生成し、CaSO₄ の分解は単独の場合より促進された。この促進機構を、反応過程において CaSO₄ と [oxide]_{II} が中間生成物 (MO₂·CaO·SO₃) を作ることによると推定した。



つぎに、CaCO₃-[oxide]_{II} 系の反応を同様に追跡した。CaSO₄ の場合と異なり、CaCO₃ の分解

に $[\text{oxide}]_{\text{II}}$ は影響せず反応は次のように進行することがわかった。



これらの反応をさらに詳細に検討する意味で等温反応による速度論的研究を行なった。CaSO₄ 単独, CaSO₄-ZnO, CaSO₄-TiO₂ 系などは界面反応律速に基づく Mampel の式が適合した。一方 CaCO₃-TiO₂ 系は拡散律速の Jander の式が適合することがわかった。しかしながら 900℃ 以上では直線は原点に向わず, 反応の初期における CaO と TiO₂ の速い反応が起こることが推定できる。また CaSO₄-[oxide]_{II} 系の反応過程における SEM 観察を行なった結果, 反応により生成する複酸化物の大きさ, 形などは共存する酸化物に依存していることがわかった。

この反応系と関連して CoSO₄-Al₂O₃ 系の反応を同様の方法で研究した。結果は CaSO₄-[oxide]_{II} 系と同様に考察できた。²²⁾

2-12 TiO₂-CaSO₄ 系²³⁾

調製履歴の異なる TiO₂ の反応性を CaSO₄ との固相反応により検討した。TiO₂ は TiCl₄, Ti(SO₄)₂ から加水分解によって得た含水酸化チタンを焼成して調製したものと, 市販品のアナターゼとルチルを用いた。反応はスプリング式天秤により 900~1000℃ における等温反応による重量減少から追跡した。雰囲気は N₂ 150 Torr を用いた。CaSO₄ の分解率と, CaTiO₃ の生成率は一致することがわかった。

CaSO₄ の分解率-時間曲線を測定した結果, 出発 TiO₂ がアナターゼ型である系が, ルチル型である場合より反応初期における立ち上がりが著しく反応率が全体的に高い。TiO₂ の反応性の差は反応初期に著しく現われ, この原因が出発 TiO₂ の結晶型にあり, 準安定型であるアナターゼ型 TiO₂ が反応性が高いと考えられる。またルチル型への転移温度が高い程反応性が高くなる傾向が認められた。

2-13 固相反応における初期反応過程

既に多くの例で示してきたように, 固相反応における初期反応過程が固体の反応性の考察上極めて重要であることがわかる。しかしながら一般に高温反応であるこの系では, 初期反応過程の追求は実験上多くの困難が伴い, 詳細な検討が不可能の場合が多い。初期の反応過程を追跡する意味で 1, 2 の試みを行なった。

(1) 初期反応における表面層の厚さ²⁴⁾ すでにのべたように, MgO-Al₂O₃, MgO-Cr₂O₃, その他多くの反応系において, 反応データは Jander の速度式に基づく直線関係が得られたが, この直線は原点に向わず, t=0 において縦軸を正の位置で切る結果が得られた。この現象を初期反応段階で速い表面反応が起こり, 続いて生成した表面層を反応物が拡散する過程を律速とする Jander の式が成立するものと考えてきた。Fe₂O₃+V₂O₅=2FeVO₄ の固相間反応でもこのような結果が得られたので, この反応に対し Jander の速度式を用いて表面層の厚さを推定してみた。今, 反応初期に生成する表面層は薄く格子の乱れが著しいため反応物の拡散抵抗は無視できると考えると, Jander の式の反応率 α を $(\alpha_m - \alpha_s)/(1 - \alpha_s)$ でおきかえることができる。ここで α_m は測定された反応率, α_s は初期表面反応に対応する反応率である。 α_s を試行錯誤法により求め表面層の厚さ x_s を計算すると, 反応温度 550~650℃ の範囲で, FeVO₄ の表面層の厚さ x_s は温度の上昇と共に 300 Å より 2,400 Å に増大することがわかった。

(2) 混合金属酸化物の反応性^{25,26)} 固相間反応の初期反応過程を考察する目的で, 混合金属酸化物の反応性に対する熱処理効果を研究した。SO₂+2CO=S+2CO₂ の反応において, 熱処理

温度 600°C, 1 hr における $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系および $\text{MgO-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では, 反応率に極大が Fe_2O_3 の 87, 45 mol% において現われ, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系では Fe_2O_3 80 mol% 以下ではほとんど反応が起こらなかったが, これ以上の混合比では急激に起こる現象が認められた。次に活性アルミナー- Fe_2O_3 系において熱処理温度を 360, 600, 700°C で変化させ, SO_2 と CO の接触反応挙動を検討した。混合酸化物の熱処理温度が高い程全混合比にわたり反応率は低下し, また熱処理温度 700°C において, 混合比 80% で反応率が極大を示す興味ある曲線が得られた。 Fe_2O_3 は共存する Al_2O_3 との表面反応により著しくその反応性が影響されることが推論される。

3. 固体触媒反応性

固体の反応性を考える上で最も興味あるものの一つはその触媒作用に関する性質である。従来から触媒性能の研究は, 等温反応系における特定条件下での反応率の大小の比較により行われている。著者はすでに工業触媒の性能試験に対する工学的考察を行い²⁷⁾, 工業反応装置までを考慮に入れた最適操作条件下での比較を行う考え方をのべたが, このためには広範囲の反応条件下での検討が必要となる。そのうえ工業触媒のおかれる環境は複雑であるため, 新しい触媒の選択開発は決して容易でなく, 数多くの試行錯誤の繰返しと幸運にめぐまれた発見に基づくものが多い。また, 従来の方法では何ゆえそのような反応条件で触媒が活性を示すようになるのか, その反応条件に達するまで触媒はいかなる物理, 化学的变化を経過するのかといった, いわゆる作用状態下における触媒自体の固体化学的变化については知見が得られない。

著者らは, できるだけ実際に近い環境および状態での触媒および触媒反応の研究に, 熱分析を適用してきたのでその結果をとりまとめた。この場合, 対象とする反応系により DTA 装置などに種々の工夫が必要であり, 密閉系 DTA 装置による有機物質の高圧下の水添反応と, 気体流通系 DTA 装置による V_2O_5 , Fe_2O_3 などの触媒反応性の研究を実施してきたが, 前者についてはすでに総括報告したので²⁸⁾, ここでは気体流通系 DTA および TG による結果をとりまとめた。

3-1 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{SO}_4$ ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$) 系^{29,30)}

種々のアルカリ金属塩を添加した工業用バナジウム触媒(硫酸製造用)の焼成過程, 活性化現象, 反応状態における助触媒の役割などを, 反応ガス ($7\%\text{SO}_2 + \text{空気}$) 流通系の DTA 装置により研究した。用いた触媒は V_2O_5 , $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5(\text{Li})$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5(\text{Na})$, $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5(\text{K})$, $\text{KOH-V}_2\text{O}_5(\text{K}_1)$, $\text{KHSO}_4\text{-V}_2\text{O}_5(\text{K}_2)$, $\text{Cs}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5(\text{Cs})$ で, $\text{M}/\text{V}=2.7$ を標準とした。新しい触媒の DTA 曲線には $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3\text{-V}_2\text{O}_{5-x}$ 系の生成(活性化過程)に対応する 400°C 付近の発熱ピークと, $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ の反応熱に対応する 500°C 付近のピークが現われる。活性化した触媒を同一の雰囲気でもり返して得た DTA 曲線では 400°C 付近のピークは消失した。再現性よく現われる 500°C 付近のピーク温度から触媒活性は $(\text{Cs})_{487^\circ\text{C}} > (\text{K})_{509^\circ\text{C}} = (\text{K}_1)_{503^\circ\text{C}} > (\text{K}_2)_{548^\circ\text{C}} = (\text{Na})_{546^\circ\text{C}} > (\text{Li})_{613^\circ\text{C}}$ であった。DTA 曲線から測定した触媒活性物質の融点は $(\text{Cs}) : 305^\circ\text{C}$, $(\text{K}) : 407^\circ\text{C}$, $(\text{K}_1) : 420^\circ\text{C}$, $(\text{K}_2) : 370^\circ\text{C}$, $(\text{Na}) : 410^\circ\text{C}$, $(\text{Li}) : 508^\circ\text{C}$ であり, 500°C 付近の発熱曲線の開始温度と一致している。これから, 活性化過程で生成した $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-SO}_3\text{-V}_2\text{O}_{5-x}$ 系物質が融解しはじめると同時に SO_2 の酸化反応に対する触媒活性が顕著になることがわかった。さらに $\text{KOH-V}_2\text{O}_5$ 系触媒活性の経時変化を 600°C で 0~23 hr の種々の時間反応を行なったときの DTA 曲線の変化から検討した。活性化過程を経た触媒は安定し, 以後は再現性のよい曲線が得られた。

つぎに, $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$, $\text{M}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_4$ 系 ($\text{M}=\text{Li, Na, K, Cs}$) を SO_2 , 空気, $\text{SO}_3\text{-SO}_2\text{-O}_2$

雰囲気 (7%SO₂+93%空気より調製, 転化率 90%) などの雰囲気中で処理したときの変化を DTA, IR, X線, 化学分析などにより測定し, 触媒活性との関係を考察した。SO₂ による M₂SO₄-V₂O₅ 系の還元, 空気による M₂SO₄-V₂O₄ 系の酸化は V₂O₅, V₂O₄ 単独の場合にくらべて添加 M₂SO₄ により (Cs)>(K)>(Na)>(Li) の順で促進された。SO₃-SO₂-O₂ 雰囲気中で M₂SO₄-V₂O₅ 系を 450°C, 7 時間処理して雰囲気と平衡状態にしたときの結果は, Li₂SO₄-V₂O₅ 系を除いて M₂SO₄/V₂O₅=0.3~1.0 の範囲で V⁴⁺/V_{total} の最大値が得られた。同様の処理条件において, M₂SO₄ に吸収される SO₃ 量, SO₃/M₂SO₄ (モル比) は (Cs)=4.02>(K)=1.50>(Na)=0.86>(Li)=0.20 であり, また 2 M₂SO₄-V₂O₅, 2 M₂SO₄-V₂O₄ 系両者とも同一の V⁴⁺/V_{total} 値, (Cs)=0.2, (K)=0.3~0.37, (Na)=0.4, (Li)=1.0 が得られた。これらの結果から, M₂SO₄ は V₂O₅ の還元, V₂O₄ の酸化を促進し, M₂SO₄ に吸収した SO₃ はバナジウムを (Cs)>(K)>(Na)>(Li) の順で 5 価に安定にたもつ効果があると推論できた。この効果の順序は上述の DTA 実験から得られた M₂SO₄-V₂O₅ 系の触媒活性の順序に対応する。Li₂SO₄ は V₂O₅ 系触媒を活性による効果を示さなかった。

以上のべたように, SO₂ 酸化反応状態下での M₂SO₄-V₂O₅, M₂SO₄-V₂O₄ 系工業触媒の挙動は, M の種類, M/V の比, 雰囲気とくに SO₃ の有無, 触媒中に含有される SO₃ 量など多くの因子に影響され, さらに対象とする系を固体系と融体系の両者を考える必要があったりして大変複雑である。工業触媒に対してはできるだけ実際の環境条件下での考察が重要である。

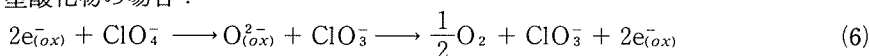
3-2 金属酸化物 (過塩素酸塩, シュウ酸塩, 水酸化物の熱分解)^{31,32)}

ガスフロー-DTA, スプリング式熱天秤により, 過塩素酸塩, シュウ酸塩, 水酸化物の熱分解に対する α-Fe₂O₃, α-Al₂O₃ の添加効果を研究した。NaClO₄, KClO₄, Mg(ClO₄)₂ などの熱分解に対してはこれらの酸化物は促進効果を示し, 分解開始温度 T_i を低下させた。しかし FeC₂O₄, CuC₂O₄, Mg(OH)₂, Al(OH)₃ などの熱分解には効果がなかった。

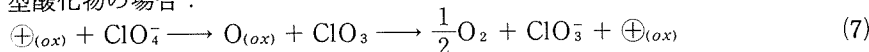
そこで, KClO₄ の熱分解に対する 12 種の金属酸化物, Group 1=Cr₂O₃, MnO₂, α-Fe₂O₃, Fe₃O₄, CuO, Group 2=CaO, MgO, PbO₂, α-Al₂O₃, ZnO, SiO₂, B₂O₃ の触媒効果をしらべた。その結果 Group 1 に属する酸化物は分解を著しく促進し, T_i を無添加の場合の 100~200°C 低下させ, KClO₄ の融解前の固相分解を起こさせることがわかった。一方, Group 2 に属する酸化物は KClO₄ の融触温度をわずかに低下させ, 融液相での分解は幾分促進するが, 固相分解を起こさせる程の大きな効果はなかった。

これらの結果から, 酸化物による KClO₄ の分解促進作用は, ClO₄⁻ と酸化物との間の電荷移動および ClO₄⁻ からの酸素引抜きによると考え以下の反応モデルを推定した。

n 型酸化物の場合:



P 型酸化物の場合:



e_(ox)⁻: 酸化物の伝導電子, O_(ox)²⁻: 酸化物に移動した酸素イオン, ⊕_(ox): 酸化物の正孔, O_(ox): 酸化物に移動した酸素原子, ClO₃⁻: 遊離基

また α-Fe₂O₃ 存在下における種々のハロゲン酸塩の熱分解挙動を SEM 観察により追跡し, 固相熱分解の状態を知ることができた。

3-3 α-Fe₂O₃ (KClO₄ の熱分解)^{33,34)}

KClO₄ の熱分解に対する, 調製履歴の異なる α-Fe₂O₃ の触媒活性を前節と同様の方法で研究

した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $\text{Fe}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ から空気中で $500\sim 1200^\circ\text{C}$ における種々の温度で焼成して得た。調製温度が低い程 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の比表面積は増大し、逆に結晶子径は小さくなった。

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を添加しない場合は KClO_4 は 530°C 付近で融解と分解が同時にはじまる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を添加すると KClO_4 の分解は促進され、分解開始温度 T_i は $30\sim 110^\circ\text{C}$ 低下し、固相分解が起こった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の触媒活性に対する調製履歴の影響は、調製温度に大きく関係し、調製温度が高い程 T_i は高温になった。出発物質の差には殆んど影響がなかった。この場合は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を n-型酸化物と考えると、触媒作用は (6) 式で説明できる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の調製温度の相違によって電子供与体である Fe^{2+} の濃度およびイオン化エネルギーが変化するため T_i も変化するものと考えられる。

3-4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -金属イオン系 (KClO_4 の熱分解)³⁵⁾

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の調製雰囲気と添加物を変化させたときの KClO_4 の熱分解に対する触媒活性を検討した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を調製する際の雰囲気に酸素、空気、窒素の三種を用い、添加物として、 Li^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ti^{3+} , B^{3+} , Si^{4+} を用いた。 T_i を尺度とする触媒活性は、酸素雰囲気の場合他と比較して高かった。また Li^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} の添加により高くなったが、3 価イオンは添加効果を示さず、 Si^{4+} は活性を低下させた。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の比表面積や、結晶子径は T_i に無関係であった。酸素雰囲気での調製および低原子価イオンの添加による $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の触媒活性の増加は、この時の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が P-型酸化物として (7) 式により説明できる。

4. おわりに

当講座創設以来一貫して実施してきた研究を表題のもとに 2 編に分けてとりまとめた。この間の経過は第六講座創設十周年記念誌「遊子」³⁶⁾ に詳しい。

近年、固体の反応性なる言葉が次第に多くの人々の関心をひくようになってきたが、この言葉の受取り方は必ずしも一致していない。ヒトがある環境におかれた場合それぞれ個性ある行動をとるように、固体も不思議な反応挙動を示す。この固体の反応挙動を支配しているものは何か?。ここに著者らの興味がある。粉体を含む反応系は工業的に広く用いられている重要なものであるが、粉体の反応性に影響する諸因子は互に複雑に関係し合い、しかもこれら因子は必ずしも加成性をもたない。さらに、測定が困難である初期反応過程が、固体の反応性を左右している場合が多い。これらのことが、固体の反応性の探究を困難にしている大きな原因であろう。理想系における反応性の理論的考察とともに、実際の複雑系における固体の反応性に関する知識の集積と、反応挙動——特に初期反応過程における挙動——を解明する新しい研究手法の開発が当面最も必要とされるところである。

謝 辞

本報告をまとめるに当たり、共同研究者である古市隆三郎助教授、土田猛助手、清水晃助手の諸氏に、また固体の反応性の追求に青春の一刻を過ごしてくれた多くの卒業生および現在研究に従事されている学生諸君に心から謝意を表します。本研究には文部省科学研究費補助金、および旭硝子工業技術奨励会研究補助金を使用した。併せて謝意を表す。

参 考 文 献

- 1) 石井忠雄：北大工学部研究報告 (応用化学科創立四十周年記念号), (1978), 91, p. 103
- 2) 島田志郎, 石井忠雄：日化 (1972), 7, p. 1234
- 3) Shimada, S., Furuichi, R., Ishii, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 47, (1974), 8, p. 2026
- 4) Shimada, S., Furuichi, R., Ishii, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 47, (1974), 8, p. 2031
- 5) 島田志郎, 古市隆三郎, 石井忠雄：北大工学部研究報告, (1973), 69, p. 213
- 6) Shimada, S., Furuichi, R., Ishii, T.: Bull. Chem. Soc. Japan, 49, (1976), 5, p. 1289
- 7) Ishii, T., Furuichi, R., Hara, Y.: J. Thermal Anal., 11, (1977), p. 71
- 8) Ishii, T., Furuichi, R., Hara, Y.: J. Thermal Anal., in press
- 9) 土田猛, 近藤雅昭, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1974), 8, p. 1443
- 10) Tsuchida, T., Furuichi, R., Ishii, T.: Chemistry Letters (Chem. Soc. Japan), (1975), p. 1191
- 11) 坂田昭博, 土田猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会北海道支部1978年冬期研究発表会講演 (1978)
- 12) Tsuchida, T., Furuichi, R., Ishii, T.: Z. Anorg. Allg. Chem., (1975), 415, p. 175
- 13) Tsuchida, T., Furuichi, R., Ishii, T.: Z. Anorg. Allg. Chem., (1976), 423, p. 180
- 14) 清水晃, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会第37春季年会講演, (1978)
- 15) 清水晃, 古市隆三郎, 石井忠雄：北大工学部研究報告, (1975), 78, p. 77
- 16) 武井康一, 清水晃, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会第38秋季年会講演, (1978)
- 17) 古市隆三郎, 石井忠雄, 牧野光弘：北大工学部研究報告, (1973), 67, p. 147
- 18) 下川部雅英, 古市隆三郎, 石井忠雄：第13回熱測定討論会講演, (1977)
- 19) 奥谷猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1975), 7, p. 1153
- 20) 奥谷猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化, (1975), 9, p. 1485
- 21) Ishii, T., Furuichi, R., Matsusato, H.: J. Appl. Chem. Biotechnol., 28, (1978), p. 157
- 22) 石井忠雄, 古市隆三郎, 松里広昭, 奥谷猛：北大工学部研究報告, (1978), 89, p. 119
- 23) 大島裕, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会北海道支部1978年冬季研究発表会講演, (1978)
- 24) Furuichi, R., Ishii, T., Banba, S.: Z. Anorg. Allg. Chem., (1977), 437, p. 293
- 25) 高松克己, 奥谷猛, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会第32春季年会講演, (1975)
- 26) 鹿野弘二, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会北海道支部1977年夏季研究発表会講演, (1977)
- 27) 石井忠雄：触媒, 8, (1966), p. 143
- 28) 前報, 文献2)~9)
- 29) 石井忠雄, 荒又幹夫, 古市隆三郎, 日化, (1972), 2, p. 266
- 30) 石井忠雄, 荒又幹夫, 古市隆三郎：日化, (1972), 6, p. 1068
- 31) Shimokawabe, M., Furuichi, R., Ishii, T.: Thermochemica Acta, (1977), 20, p. 347
- 32) 山中善三, 下川部雅英, 古市隆三郎, 石井忠雄：日化会北海道支部1978年冬季研究発表会講演, (1978)
- 33) Furuichi, R., Ishii, T., Kobayashi, K.: J. Thermal Anal. 6, (1974) p. 305
- 34) Shimokawabe, M., Furuichi, R., Ishii, T.: Thermochemica Acta, (1977), 21, p. 273
- 35) Shimokawabe, M., Furuichi, R., Ishii, T.: Thermochemica Acta, (1978), 24, p. 69
- 36) 北大工学部応用化学科第六講座創設十周年記念誌「遊子」, (1978)