論 文

α -アルミナ微粉末の出発原料としてのアンモニウム アルミニウム炭酸塩 (AACH) の最適作製条件

林 浩一・豊田 誠司*・中島 邦彦**・森 永健次**

(株) 東陶機器基礎研究所, 802 北九州市小倉北区中島 2-1-1
* 九州大学大学院, 816 春日市春日公園 6-1
** 九州大学大学院総合理工学研究科材料開発工学専攻, 816 春日市春日公園 6-1

Optimum Synthetic Conditions of Ammonium Aluminum Carbonate Hydroxide (AACH) as Starting Material for α -Alumina Fine Powders

Koichi HAYASHI, Seiji TOYODA*, Kunihiko NAKASHIMA** and Kenji MORINAGA**

R & D Division, TOTO Ltd., 2-1-1, Nakashima, Kokurakita-ku, Kitakyushu-shi, Fukuoka 802
* Graduate School, Kyushu University, 6-1, Kasugakoen, Kasuga-shi, Fukuoka 816
** Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering Sciences,
Kyushu University, 6-1, Kasugakoen, Kasuga-shi, Fukuoka 816

Ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH) as starting material to obtain α -alumina fine powders was synthesized between aqueous solutions of ammonium hydrogen carbonate (AHC) and ammonium alum (AA). The effects of pH of the AHC aqueous solution and reaction temperature on the formation of AACH were discussed. Three products, amorphous aluminum hydroxide, pseudoboehmite (= low crystalline boehmite) and AACH were formed depending on pH. AACH was mainly formed in alkaline aqueous solutions. The optimum synthetic condition of AACH was discussed in terms of the relation between pH and concentration of species calculated by the master variable technique of ionic equilibrium in AHC and AA aqueous solutions. NH_4^+ , $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ and HCO_3^- species were necessary to form AACH. Crystallite size of AACH decreased with increasing concentrations of ionic species, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{AlO}(\text{OH})_2^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]$ and decreasing reaction temperature. Homogeneous, spherical α -alumina particles with a particle size of $0.2 \mu\text{m}$ were obtained by firing at 1050°C for 6h from the AACH with a crystallite size of $50 \text{ \AA}$ synthesized at a pH of 10.0 at 5°C .

[Received September 29, 1989; Accepted January 25, 1990]

Key-words : Ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH), Synthesis, pH, Master variable technique, Crystallite size, α -alumina

1. 緒 言

透光性セラミックスやレーザー素子用単結晶等の特殊な用途に用いられるアルミナは、高純度であり、しかも微細で均一な粒子であるという特徴を持っている^{1),2)}。そのアルミナの製法には、アンモニウムミョウバンの熱分解法、有機金属の加水分解法、エチレンクロロヒドリン法、水中火花放電法、アンモニウムアルミニウム炭酸塩の熱分解法、改良バイヤー法等がある³⁾。これらの製法は、母塩を焼成することにより α -アルミナを得る方法である。加藤によれば、 α -アルミナの焼結性は母塩の化学組成等の相違により支配され⁴⁾、アンモニウム炭酸塩の熱分解法により得られる α -アルミナの焼結性が一般に最もよいとされている。著者らは先に多結晶人造ルビーの作製法について報告したが⁵⁾、その原料としてもアンモニウム炭酸塩の熱分解法による Cr_2O_3 を 1.2

wt% 固溶させた $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粉末が適当であった。

アンモニウム炭酸塩の熱分解法とは、炭酸水素アンモニウム (NH_4HCO_3) 水溶液とアンモニウムミョウバン ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$) 水溶液との反応によりアンモニウムアルミニウム炭酸塩 ($\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$) を作製し、これを熱分解することにより α -アルミナを得る方法である⁶⁾。ここで、アンモニウムアルミニウム炭酸塩の作製条件として反応液の pH や反応液中のイオン種及びその濃度が重要と考えられる⁷⁾。しかし、これらの点に関する詳細な報告はなく、アンモニウムアルミニウム炭酸塩の生成条件は十分に明らかでない。

そこで、本研究では微細で均一形状を持つ α -アルミナを得ることを最終目的として、その原料としてのアンモニウムアルミニウム炭酸塩の生成に及ぼす反応液の pH 及び反応温度の影響について調べた。更に反応液中

に存在するイオン種よりアンモニウムアルミニウム炭酸塩の生成条件について考察した。また、アンモニウムアルミニウム炭酸塩の作製条件が α -アルミナ転移温度に及ぼす影響についても検討した。

2. 実験方法

2.1 アンモニウムアルミニウム炭酸塩の作製

アンモニウムアルミニウム炭酸塩 ($\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$, 以後 AACH と記す) 作製のための原料は炭酸水素アンモニウム (NH_4HCO_3 , 和光純薬工業製, 一級) 及びアンモニウムミョウバン ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 和光純薬工業製, 特級) を用いた。

AACH は 1.5 mol/l の炭酸水素アンモニウム水溶液中に 0.1 mol/l のアンモニウムミョウバン水溶液を滴下することにより作製した⁶⁾。以下では炭酸水素アンモニウム及びアンモニウムミョウバン水溶液をそれぞれ AHC 及び AA 水溶液と記す。AHC 水溶液の pH は 1 mol/l の HCl 又は 4 mol/l の NH_4OH の添加により 7.0 ~ 12.0 の範囲で調整し、反応温度は 5° ~ 60°C とした。なお、AHC 及び AA 水溶液の濃度は、加藤ら⁸⁾が焼結性の良い α -アルミナを得るための AACH の作製条件として最適な AHC と AA のモル比を 10 ~ 15 としていること、及び 5°C において溶解度を越えないことを考慮して決定している。

AACH の作製は以下の手順で行った。所定の pH に調整した AHC 水溶液 100 ml を所定の温度に保持した水浴中のビーカーに入れ、この溶液をマグネティックス

ターラーを用いてかくはんしながら AA 水溶液 100 ml を 8.3 ml/min の速度で滴下し、沈殿物を生成させた。AA 水溶液の滴下終了後、沈殿物は 30 分間熟成させた。得られた沈殿物は吸引ろ過を用い、AA 水溶液を滴下する前の AHC 水溶液と同じ pH に調整したアンモニア水で洗浄した後、室温において 24 時間真空乾燥させた。

乾燥後に得られた粉末は X 線回折装置 (フィリップス社製, PW 1730, ディフラクトメーター) を用いて同定した。また AACH 粉末については Scherrer の式⁹⁾に従い (110) の結晶子径を求め、更に走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製, S-800) により形状を観察した。

2.2 AACH の熱分解法による α - Al_2O_3 の作製

AACH の熱分解により α -アルミナを作製する際の α -アルミナ転移温度を調べるために、種々の条件で作製した AACH 粉末を大気中において所定温度 (1000°, 1050°, 1100°, 1150°C) で 6 時間焼成した。昇温速度は 1000°C までは 200°C/h, 1000°C 以上では 100°C/h とした。熱処理後の粉末は X 線回折により同定し、完全に α - Al_2O_3 へ転移した粉末については SEM により形状を観察した。

3. 結果

3.1 AACH の作製条件の検討

AHC 水溶液と AA 水溶液の反応による生成物は X 線回折によれば図 1 に示すような無定形物、結晶性の低いいわゆる擬ペーマイト¹⁰⁾、アンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH)⁶⁾のいずれかであった。ここで無定形物は反応温度にかかわらず AHC 水溶液の pH が中性付近のときに得られた。AA 水溶液の pH は 3.0 であり、この水溶液中には 4 章に後述するように酸側ではヘキサアクア・アルミニウムイオン [$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$]³⁺ (以後慣習に従い Al^{3+} と略記する) が存在している。 Al^{3+} は水溶液の pH が中性域になると、すなわち AA 水溶液を中性の AHC 水溶液に滴下すると、水酸化アルミニウム、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ を形成すると考えられる¹¹⁾。このことから無定形物は無定形水酸化アルミニウムと判断した。

図 2 に AHC 水溶液の pH を 7.0 ~ 12.0 及び反応温度を 5° ~ 60°C の範囲で変えたときの AACH の生成領域を無定形水酸化アルミニウム、擬ペーマイトの生成領域と合わせて示す。図より AHC 水溶液の pH が 7.6 ~ 8.5 においては反応温度が高いほど AACH は生成しやすく、pH が 9.0 以上のときには反応温度が 5° ~ 60°C のいずれの場合でも AACH は生成することが読み取れる。

図 3 に作製した AACH 粉末の一例として、AHC 水溶液の pH を 10.0、反応温度を 5°C として作製した AACH 粉末の SEM 像を示す。図 3 より AACH は粒径約 0.2 μm の微細な粒子であることが分かる。なお

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of products, (a) amorphous product, (b) pseudoboehmite (=low crystalline boehmite), (c) ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH).

Fig. 2. Forming region of amorphous aluminum hydroxide, pseudoboehmite (=low crystalline boehmite) and ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH) of as a function of reaction temperature and the pH of AHC aqueous solution.

Fig. 3. SEM photograph of AACH powder synthesized at a pH of 10.0 at 5°C.

AACH の粒径及び形状は AACH の作製条件, すなわち AHC 水溶液の pH 及び反応温度には依存せず, すべての場合においてほぼ同じであった。

3.2 AACH の熱分解法による α - Al_2O_3 の作製

表 1 に種々の条件で作製した AACH を所定温度で 6 時間熱処理した場合に完全に α - Al_2O_3 に転移したときの温度を示す。表より反応温度を 20°C と一定にした場合, AHC 水溶液の pH が 10.0 のときに最も低温である 1050°C で完全に α - Al_2O_3 に転移していることが分かる。また pH を 10.0 と一定にした場合, 60°C では α - Al_2O_3 転移温度が 1100°C と高くなる傾向を示している。

Table 1. α -alumina transformation-temperature of synthesized AACH powders.

Synthetic conditions of ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH)		α -alumina transformation temperature (°C) x6h.
pH of ammonium hydrogen carbonate (AHC) aqueous solution	Reaction temperature (°C)	
8.1	20	1100
10.0	5	1050
10.0	20	1050
10.0	60	1100
12.0	20	1100

図 4 に表 1 に示した各条件で作製した AACH 粉末を焼成することにより得られた α - Al_2O_3 の SEM 像を示す。なお, それぞれの粉末の熱処理温度と保持時間は表 1 に示した完全に α - Al_2O_3 に転移したときの温度及び保持時間と同じである。図より反応温度を 20°C と一定にし AHC 水溶液の pH を変化させた場合 (図 4(a), (c), (e)), pH 10.0 で作製した AACH を 1050°C で 6 時間熱処理することにより得られた α - Al_2O_3 が最も微細であることが分かる (図 4(c))。また AHC 水溶液の pH を 10.0 と一定にし反応温度を変えた場合 (図 4(b), (c), (d)), 60°C で作製した AACH を 1100°C で 6 時間熱処理して得られた α - Al_2O_3 の粒径は最も大きく, かつ粒子の連結が起こっていることが認められる (図 4(e))。すなわち, 本研究では AHC 水溶液の pH を 10.0, 反応温度を 5°C として作製した AACH を 1050°C で 6 時間熱処理することにより, 粒径が約 0.2 μm と最も微細で, かつ粒子の連結のない均一形状をした α - Al_2O_3 が得られた。

4. 考 察

3.1 節で述べたように AACH は AHC 水溶液の pH が 7.6~8.5 においては反応温度が高いほど生成しやすく, pH が 9.0 以上の場合には反応温度が 5°~60°C の全範囲において生成した。この結果をもとに AACH の生成条件について水溶液中におけるイオン平衡の主変数法¹²⁾により考察する。AHC 水溶液と AA 水溶液の反応により AACH が生成する場合, 塩である AHC 及び AA の解離は pH に依存される⁷⁾, そこで主変数としては pH を選んだ。

まず, AHC 水溶液中におけるイオン平衡の主変数図として AHC 水溶液中に存在する化学種の濃度と pH の関係を描くための手順を記述する。AHC は水溶液中では NH_4^+ と HCO_3^- に解離し, AHC 水溶液中では (1)~(4) 式で表される平衡定数¹³⁾ (25°C) の式が成立する。なお, [] は各化学種の濃度を表す。

Fig. 4. SEM photographs of α - Al_2O_3 powders obtained by firing from synthesized ammonium aluminum carbonate hydroxide (AACH) powders. The pH of ammonium hydrogen carbonate (AHC) aqueous solution, reaction temperature : (a) 8.1, 20°C, (b) 10.0, 5 °C, (c) 10.0, 20°C, (d) 10.0, 60°C and (e) 12.0, 20°C.

$$=10^{-9.24} \text{ (mol/l)} \quad (1)$$

$$K = [\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 10^{-6.35} \text{ (mol/l)} \quad (2)$$

$$K = [\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 10^{-10.33} \text{ (mol/l)} \quad (3)$$

$$K = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (mol}^2\text{/l}^2\text{)} \quad (4)$$

更に本研究で用いた AHC 水溶液の濃度が 1.5 mol/l であることから、物質収支の条件として (5), (6) 式が成り立つ。

$$[\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_3] = 1.5 \text{ (mol/l)} \quad (5)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 1.5 \text{ (mol/l)} \quad (6)$$

(1)~(6) 式より各 pH に対する各化学種の濃度 $[\text{NH}_3]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$ を表すと図 5 のような AHC 水溶液におけるイオン平衡の主変数図が描ける。

また、図 6 に AA 水溶液におけるイオン平衡の主変数図を示す。なお図中には AACH の生成に関係がある

Fig. 5. Relation between pH and concentration of species calculated by the master variable technique of ionic equilibrium in 1.5 mol/l AHC aqueous solution.

と思われる Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ についてのみ示している。AA 水溶液におけるイオン平衡の主変数図も AHC 水溶液の場合と同様に以下の手順で求めた。AA は水溶液中では NH_4^+ , Al^{3+} , SO_4^{2-} に解離し、AA

Fig. 6. Relation between pH and concentration of species calculated by the master variable technique of ionic equilibrium in 0.1 mol/l AA aqueous solution.

水溶液中では (4) 式に加えて (7), (8) 式で表される平衡定数¹⁴⁾の式が成立する.

$$\begin{aligned} \text{Al(OH)}_3 &\rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3\text{OH}^-, \\ K &= [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \\ &= 10^{-32.3} \text{ (mol}^4/\text{l}^4) \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \text{Al(OH)}_3 &\rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{AlO(OH)}_2^-, \\ K &= [\text{H}^+] \cdot [\text{AlO(OH)}_2^-] \\ &= 10^{-11.2} \text{ (mol}^2/\text{l}^2) \end{aligned} \quad (8)$$

また本研究で用いた AA 溶液の濃度が 0.1 mol/l であることから物質収支の条件として (9), (10) 式が成り立つ.

$$[\text{Al}^{3+}] \leq 0.1 \text{ (mol/l)} \quad (9)$$

$$[\text{AlO(OH)}_2^-] \leq 0.1 \text{ (mol/l)} \quad (10)$$

(4) 及び (7)~(10) 式より各 pH に対する各化学種の濃度 $[\text{Al}^{3+}]$, $[\text{AlO(OH)}_2^-]$ 変化を表すと図 6 のようになる.

次に, 図 5, 6 に示した AHC 及び AA 水溶液におけるイオン平衡の主変数図と, 無定形水酸化アルミニウム, 擬ペーマイト及び AACH の生成領域の pH 依存性より, AACH の生成条件を考察する.

図 5 より AACH が生成する領域は NH_4^+ , HCO_3^- イオンのシステムポイント¹²⁾付近であることが分かる. 加藤ら⁶⁾は AACH の合成には HCO_3^- の存在が必要であると報告している. また, 権ら¹⁵⁾の報告でも AACH と同じ結晶構造をもつドーンサイト (NaAlO(OH)HCO_3) は溶液内に HCO_3^- が存在するときに生成している. しかし, 図 5 より pH 7.0 付近では pH 12.0 付近に比べて多量の HCO_3^- が存在しているにもかかわらず, 擬ペーマイトが生成していることが分かる. このことから AACH の生成には, NH_4^+ , HCO_3^- イオンが必要と考えられる.

更に, 図 6 より pH 3.0 の AA 水溶液を pH 7.0 付近の AHC 水溶液中に滴下した場合には滴下前の AA 水溶液に存在した Al^{3+} は Al(OH)_3 に変化することが読み取れる. このときは 3.1 節に記述したように無定形水酸化アルミニウムが生成する. 更に pH が高くなるに従い, 水溶液中のアルミン酸イオン (AlO(OH)_2^-) の濃度が増加していることが分かる. 権ら¹⁵⁾は擬ペーマイトが生成するときの溶液においては AlO(OH)_2^- が存在すると報告している. 本研究においても AlO(OH)_2^- が存在すると考えられる pH 7.6 において擬ペーマイトが生成した. また AACH が生成する領域では AlO(OH)_2^- の量は更に増加していることから, AACH の生成にも AlO(OH)_2^- が必要であると考えられる.

AACH 生成の化学反応式は加藤ら⁶⁾によればペーマイトの場合と併せて次のように提案されている.

(11), (12) 式より AACH の生成条件として反応液の影響が読み取れる⁶⁾. しかし, これらの式では反応液の pH 及び反応に関与するイオン種の影響を読み取ることができない.

AACH の生成には, 図 5, 6 に示した AHC, AA 水溶液におけるイオン平衡の主変数図より, イオン種 NH_4^+ , HCO_3^- , AlO(OH)_2^- が必要である. 更に図 2 より AACH はアルカリ性の AHC 水溶液において生成したことから OH^- の影響を考慮しなければならない. 以上の点より本研究では AACH 生成の反応式を擬ペーマイトと併せて新たに (13), (14) 式のように提案する.

(13), (14) 式より AACH は AlO(OH)_2^- , NH_4^+ 及び HCO_3^- との結合により生成し, 一方, 擬ペーマイトは AlO(OH)_2^- からの OH^- の放出により生成すると考えられる.

次にアンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH) の結晶性に及ぼす AACH の生成条件の影響について検討する. 図 7 に種々の条件により作製した AACH の結晶子径の AHC 水溶液の pH に対する変化を示す. また, 図中には図 5, 6 より求めた AACH の生成に関係する NH_4^+ , AlO(OH)_2^- , HCO_3^- イオンの各 pH での濃度の積を合わせて示している. 図より AACH の生成に必要なイオンの濃度の積, $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{AlO(OH)}_2^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]$ が極大のとき結晶子径が極小となり, AHC 水溶液の

Fig. 7. Changes of crystallite size of synthesized AACH and $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{AlO}(\text{OH})_2^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]$ calculated by the master variable technique of ionic equilibrium in AHC and AA aqueous solutions as a function of pH of AHC aqueous solution.

pH が 10.0 で反応温度 5°C において作製した AACH の結晶子径が、約 50 Å と最も小さいことが分かる。

AACH は沈殿反応により生成した沈殿物であることから、AACH の生成に必要なイオンの濃度の積、 $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{AlO}(\text{OH})_2^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]$ が大きくなるほど反応液中での AACH の過飽和度が增大すると考えられる。また一般に固体の溶解度は温度の低下とともに減少するので、AHC 水溶液の pH が一定の条件では反応温度が低くなるほど過飽和度は増大すると考えられる。したがって、図 7 に示すように AACH の結晶子径は過飽和度が大きくなるほど微細な結晶核が多く発生するため、小さくなっている。

更に、表 1 より結晶子径が小さいアンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH) は低温で α - Al_2O_3 に転移する傾向にある。微細な結晶子からなる AACH は粒子内には構造不整の位置が多数存在するため、熱分解反応における分解核¹⁵⁾が発生しやすく、より低温で α - Al_2O_3 へ転移すると考えられる。

以上のように AACH の最適作製条件を検討した結果、AACH の熱分解法によって粒径が約 0.2 μm と微細で均一形状の α - Al_2O_3 が得られることが明らかとなった。

5. 結 言

アンモニウムアルミニウム炭酸塩 (AACH) の熱分解法により α -アルミナ微粉末を作製するために、炭酸

水素アンモニウム (AHC) 水溶液とアンモニウムミョウバン (AA) 水溶液の反応による AACH の作製条件として、AHC 水溶液の pH と反応温度について検討した結果、次のことが明らかとなった。

(1) AHC 水溶液の pH の違いにより無定形水酸化アルミニウム、擬ペーマイト、AACH が生成し、主としてアルカリ性るとき AACH が得られた。

(2) AHC 水溶液と AA 水溶液の反応による AACH の生成条件について、水溶液中におけるイオン平衡の主変数法¹²⁾を適用し考察した。AHC 及び AA 水溶液におけるイオン平衡の主変数図より、AACH の生成には NH_4^+ 、 HCO_3^- 、 $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ イオンの存在が必要であると考えられた。更に AACH が AHC 水溶液が主としてアルカリ性るときに生成することから OH^- を考慮して、新たな AACH 生成の反応式を提案した。AACH は $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ が NH_4^+ 及び HCO_3^- と結合することにより生成すると考えられた。

(3) AACH の生成に必要な水溶液中のイオン、 NH_4^+ 、 $\text{AlO}(\text{OH})_2^-$ 、 HCO_3^- の濃度の積、 $[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{AlO}(\text{OH})_2^-] \cdot [\text{HCO}_3^-]$ が大きいほど、また低温になるほど、反応液中での AACH の過飽和度が大きくなるために微細な結晶核が多く発生し、その結果微細な結晶子からなる AACH が生成すると考えられた。

(4) 微細な結晶子からなる AACH は低温で α - Al_2O_3 に転移する傾向にあった。AHC 水溶液の pH が 10.0 で、反応温度 5°C において作製した 50 Å の結晶子からなる AACH を 1050°C で 6 時間熱処理することにより得られた α - Al_2O_3 は、粒径が約 0.2 μm と微細で均一形状をした粒子であった。

文 献

- 1) 小田幸男, 渋谷 奨, FC REPORT, 4, 17-22 (1986).
- 2) 堀切尚三, FC REPORT, 3, 9-17 (1985).
- 3) 浜 正明, 梅崎 博, 化学総説, 48, 173-78 (1985).
- 4) 加藤修三, セラミックス, 11, 1101-08 (1976).
- 5) 林 浩一, 森永健次, セラミックス論文誌, 97, 868-71 (1989).
- 6) 加藤修三, 伊賀武雄, 幡野昭五, 伊沢雄一, 窯協, 84, 215-20 (1976).
- 7) 尾崎義治, “ニューセラミック粉体ハンドブック”, サイエンスフォーラム (1983) pp. 79-87.
- 8) 加藤修三, 伊賀武雄, 幡野昭五, 伊沢雄一, 窯協, 84, 255-58 (1976).
- 9) 江口浩一, 荒井弘道, 触媒, 28, 218-23 (1986).
- 10) 舟木好右衛門, 清水義勝, 電気化学, 28, 302-12 (1960).
- 11) 高木誠司, “定性分析化学 中巻”, 南江堂 (1964) pp. 104-12.
- 12) A. J. Bard, “溶液中イオン平衡”, 松田好晴, 小倉興太郎共訳, 化学同人 (1980) pp. 113-42.
- 13) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編 II”, 丸善 (1984) p. 338.
- 14) 水谷惟恭, セラミックス, 16, 774-80 (1981).
- 15) 権 相旭, 金 炳鳳, 石川平七, 工化, 74, 2411-15 (1971).
- 16) 橋本栄久, 化学総説, 9, 209-36 (1975).