ニッケル陰極面へのリチウムイオンの放電およびニッケル基板表面の活物質化^{*1,*2}

(昭和 46 年 3 月 20 日 受理)

山下 大二郎・大 秦 勲^{*3}

焼結式アルカリ蓄電池のニッケル基板にたいするリチウムイオンの影響を検討するために、金属ニッケルを水酸化リチウム水溶液および水酸化カリウム水溶液で電解還元し、表面に生成した化合物について電位走査法および発光分光分析により検討し、つぎのような結果を得た。

- 1) リチウムイオンは電解還元により放電し、ニッケル・リチウム化合物を生成する。
- 2) 電位走査法により得られる電流-電位曲線で -0.85 V (対 HgO 電極) 付近のピークは $\text{Ni} \sim \text{Li} \longrightarrow \text{Ni} + \text{Li}^+ + \text{e}^-$ に基づく酸化電流と思われる。
- 3) ニッケル基板の活物質化は NiH の生成とその酸化により促進されるが、多量のリチウムイオンが存在しニッケル・リチウム化合物を生成する場合にはニッケルの酸化 (活物質化) は妨げられる。
- 4) 水酸化カリウム水溶液中のリチウムイオン濃度が大なるほど酸素発生電位が貴に移行する。
- 5) 水酸化リチウム水溶液中では NiH を生成するような還元条件になると酸素発生電位は卑に移行する。
- 6) ニッケルをくり返し電解酸化還元することによる活物質化は水酸化リチウム水溶液中よりも水酸化カリウム水溶液中の方がより進む、しかし少量の水酸化リチウムを含む水酸化カリウム水溶液中では最も促進される。

1 緒 言

著者らは焼結式アルカリ蓄電池のニッケル基板が水酸化カリウム水溶液中でくり返し電解酸化還元を受けると、ニッケル表面が次第に活物質化することを見出し¹⁾、この現象を利用した陽極板の製造方法について報告した²⁾。さらに、上述の活物質化機構を明らかにするため、X線回折、電子線回折、発光分光分析および電位走査法などによって検討した結果^{3),*2}、電解還元によって水素化ニッケル (NiH) およびニッケル・カリウム化合物が生成し、電解酸化において水素化ニッケルの分解により活性ニッケル (Ni^*) を生ずると同時に水酸イオンの酸化作用によって充電物質 ($\text{Ni} \cdot \text{OOH}$) の生成を促進し、次の電解還元で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ となりこれが残留する。さらに、電解酸化還元をくり返すと $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が次第に蓄積されていくものと推定した。なおニッケル・カリウム化合物の生成は活物質化にはほとんど影響しないことを認めた。

従来、アルカリ蓄電池陽極活物質におよぼすリチウムの効果については多くの研究がなされている⁴⁾が、ニッケル基板に対するリチウムイオンの影響についてはまだ報告されていないので、本研究では前報^{*2}と同様ニッケル電極について電位走査を行ない、水酸化リチウムを添加した水酸化カリウム溶液中で得られる電流・電位曲線についてリチウムイオンの影響を検討し、併せて水酸化リチウム水溶液中で電解還元処理したニッケル箔について発光分光分析を試みた。

2 実験方法

2.1 電流-電位曲線の測定

試験極としては清浄化した $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ の平滑ニッケル板を用い、電解ソウ、測定装置および方法なども前報^{*2}と同様である。水酸化カリウムおよび水酸化リチウムは試薬特級のものをを用い、これらを蒸留水に溶かし 4 規定の水酸化カリウム溶液と 4 規定の水酸化リチウム溶液をそれぞれ調製し、この両液を種々の割合に混合し全体としてアルカリ濃度が 4 規定となるようにしたものを電解液とした。

2.2 発光分光分析

2.2.1 試料の調製 試料中のリチウムの濃度を高めるため前報^{*2}と同様に作成したニッケル箔を用いた。このニッケル箔を 4 規定の水酸化リチウム水溶液中で電流 0.2 A/cm^2 に 45 時間および 22 時間電解還元したのち充分に水洗して試料とした。

2.2.2 分析方法 試料を電極用炭素棒に固くつめ込み発光方法としてホイースナースパーク放電 (出力: 15 kV , 電流: 2 A) を用い分光写真を撮影した。得られた乾板上の $2741.31\text{ \AA}$ ^{*4} のスペクトル線濃度によりリチウムの半定量分析を行なった。

3 実験結果

3.1 電解還元した後の電流-電位曲線

4 N-LiOH 中で 30 分, 60 分, 90 分および 120 分の各時間 -1.30 V の一定電位に保持したのち、それぞれ 2500 mV/min の速度でアノードックに走査して得られた電流-電位曲線では前報^{*2}において KOH 溶液中で得られたものとはほぼ同様の曲線が得られた。これによると 4 N-LiOH 中では 90 分以上の還元により -0.85 V 付近に酸化ピークが現われるが、1 N-LiOH 中では同じ時間保持してもこのピークは認められず、 -0.55 V に NiH の酸化によるものと思われるピークが認められるにすぎなかった。また、4 N-LiOH 中で 0.3 A/cm^2 の電流にて 48 時間電解

*1 この報文を「焼結式アルカリ蓄電池に関する研究 (第 13 報)」とする。

*2 前報 (第 12 報), 山下大二郎, 大秦 勲, 工化, 73, 1964 (1970)。

*3 Daijiro YAMASHITA, Isao ÔHATA 立命館大学理工学部化学科: 京都市北区等持院北町。

1) 山下大二郎, 立石修一, 電気化学, 34, 974 (1966)。

2) 山下大二郎, 大秦 勲, 工化, 71, 1618 (1968)。

3) 山下大二郎, 大秦 勲, 工化, 72, 1986 (1969)。

4) たとえば, E. J. Casey et. al., *J. Electrochem. Soc.*, 112, 371 (1965); 岡田, 白石, 保原, 工化, 53, 378 (1950), 54, 16 (1951); 山下, 山本, 電気化学, 32, 684 (1965); 山下, 立石, 電化, 34, 974 (1966); 吉沢, 竹原, 加藤, 電気化学, 35, 559 (1967)。

*4 富士プロセス乾板を使用したのち、リチウムの分光スペクトルとしては $3232.7\text{ \AA}$ を使用するのが普通である。しかしこのスペクトルは Ni のスペクトルで妨害されるので、感度の低い $2741.31\text{ \AA}$ を使用して分析した。

還元したのち、4 N-LiOH 中で -1.2 V から 250 mV/min で走査して得られた電流-電位曲線では -0.85 V に非常にシャープで大きい酸化ピークが現われた。

図1の電流-電位曲線は4 N-KOH と4 N-LiOH を種々の割合に混合した溶液中で -1.3 V に60分保持した後アノディックに走査したものである。これによると -0.85 V 付近の酸化ピークは60分と短い還元処理であるためにLiOH のみの場合には認められないが、カリウムイオン濃度が増加するにつれてこのピークは増加する。したがって、この場合の酸化ピークは $\text{Ni} \sim \text{K} \rightarrow \text{Ni} + \text{K}^+ + e^-$ に基づくものと思われ、また60分の電解還元で -0.85 V 付近の酸化ピークが認められないことからLiOH 中の場合はKOH 中に比べてこの酸化ピークは現われにくい。

図1 4 N-KOH と4 N-LiOH の混合溶液における電流-電位曲線
 —: Li^+ 0 mol%, $-\cdot-: Li^+ 33 mol%, $-x-x-$: Li^+ 50 mol%,
 $---$: Li^+ 66 mol%, $—$: Li^+ 100 mol% 中で -1.3 V に60 min 保持$

3・2 発光分光分析

次に、上記実験結果からニッケル電極表面に生成する物質がリチウム化合物であることが予想されるので、長時間電解還元したニッケル箔について発光分光分析を試みた。未処理のニッケル箔、4 N-LiOH 中で22時間および45時間電解還元したニッケル箔、および炭酸リチウムについて高圧スパーク放電によって得られたスペクトルを写真1に、乾板上の 2741.31 Å^{*4} のスペクトル線濃度で分析した結果を表1に示した。また、試料表面に付着した電解液の洗浄を確かめる目的で同じ4 N-LiOH 中に45時間単に浸漬したニッケル箔を他の試料と同様に水洗した試料についても分析した。写真1および表1の結果から明らかに電解還元処理時間が長いほどリチウムが多く含まれていることがわかる。また、LiOH 中で単に浸漬したものについては還元処理した試料と比較して極く微量のリチウムが検出されたにすぎない。

3・3 ニッケルの酸化域における電流-電位曲線

図2の電流-電位曲線は図1と同じく4 N-KOH と4 N-LiOH の混合溶液中で -1.3 V に5分保持したのち $+1.0$ V までアノ

表1 ニッケル箔のリチウム半定量分析結果

乾板上の スペクトル No.	試料	2741.31 Å より Li の 半定量分析	備考
1	A 45時間電解還元	≡ (多い)	60秒露光
2	B 22時間電解還元	≡	
3	C 45時間浸せき	+ (わずか)	
4	D 未処理	- (なし)	
5	A 45時間電解還元	≡ (多い)	30秒露光
6	B 22時間電解還元	≡	
7	C 45時間浸せき	+ (わずか)	
8	D 未処理	- (なし)	

写真1 ニッケル箔の発光分光分析によるスペクトル線
 (1),(5): 45 hr 電解還元, (2),(6): 22 hr 電解還元, (3),(7): 4 N-LiOH 中に45 hr 浸せき, (4),(8): 未処理, (9): Li_2CO_3 (Li の標準スペクトル), (1)~(4), 60 sec 露光, (5)~(9): 30 sec 露光

図2 酸素発生電位におよぼす Li^+ の影響

$-x-x-$: Li^+ 0 mol%, $-\cdot-: Li^+ 33 mol%, $-\Delta-: Li^+ 50 mol%,
 $---$: Li^+ 66 mol%, $---$: Li^+ 100 mol% 中で -1.3 V に5 min 保持$$

ディックに走査したもので、酸素が発生する電位はリチウムイオン濃度が大なるほど貴に移行している。また、酸素発生前の $+0.48$ V にいずれも酸化ピークがみられる。また、 $+0.6 \sim 0$ V に現われる還元波はKOH 中のLiOH の増加にともない増大し、 Li^+ 33 mol% で最大となり、それ以上ではかえって減少している。

図2にみられる $+0.48$ V の酸化ピークを調べるために次の実

図3 電流-電位曲線：酸素発生直前の酸化ピークの検討

4N-LiOH 中で -1.3 V に 5 min 保持後、——：0.4 V，
—x—：0.47 V，---：0.50 V，— · —：0.70 V まで走査

験を行なった。4N-LiOH 中で -1.3 V に 5 分保持したのち酸化ピーク立上りの $+0.45\text{ V}$ ，立上り途中の $+0.47\text{ V}$ ，ピーク完了後の $+0.50\text{ V}$ および酸素発生直前の $+0.70\text{ V}$ までそれぞれアノードに、続いて直ちにカソードに走査した電流-電位曲線を図3に示した。図によるとこの酸化ピークは $+0.55\text{ V}$ で完成するが、 $+0.45\text{ V}$ までの電位走査では還元波がみられず、 $+0.46\text{ V}$ 以上にすると $+0.42\text{ V}$ に還元ピークが生じ、走査電位が貴になるにつれてそのピークは大になっている。また、酸素発生直前まで酸化すると $+0.2\sim 0.4\text{ V}$ の還元波は大になる。

一方、4N-LiOH 中に -0.5 V ， -1.2 V および -1.3 V にそれぞれ 5 分および 30 分保持したのち $+0.7\text{ V}$ まで図3と同様に走査した電流-電位曲線では、還元電位が卑であるほどまた、還元時間が長いほど酸素の発生する電位は卑になり、 $+0.42\text{ V}$ の還元ピークおよび $+0.2\sim 0.4\text{ V}$ の還元波は大になることを認めた。また、図4に示すように -0.85 V 付近に酸化ピークがみられる場合と -0.65 V に NiH の酸化に基づくピークのみがみられる場合とを比較すると、前者の方が $+0.40\text{ V}$ 付近の酸化ピークは貴に移動し小さく、 $+0.42\text{ V}$ 付近の還元ピークもかなり小さい。

次に、金属ニッケルをアルカリ水溶液中で電解酸化還元してその表面を活物質化するとき、水酸化リチウムがどのような影響をおよぼすかをみるために (a) 4N-LiOH 溶液、(b) 4N-LiOH と 4N-KOH 溶液との混合比が 1:9 の溶液および (c) 4N-

図4 電流-電位曲線：活物質化におよぼす Li^+ の影響

4N-LiOH 中で (1) ——： -1.3 V に 120 min，
(2) ——： -1.2 V に 30 min 保持

図5 電解酸化還元サイクルによるニッケルの活物質化

(a)：4N-LiOH，(b)： Li^+ 10 mol%，(c)：4N-KOH 中で -1.3 V に 2 min， $+1.0\text{ V}$ に 1 min のサイクル 1, 2, 5, 10 回目の i-V 曲線

KOH 中でポテンショスタットを用いてそれぞれ次のような処理を行なった。すなわち -1.3 V に 2 分間保持したのちアノードに走査し、 $+1.0\text{ V}$ に 1 分間保持したのちカソードに走査する。このようなサイクルをそれぞれ 10 回くり返したときの電流-電位曲線のうち 0 V 以上の領域について、1, 2, 5, 10 回目のサイクルを図5に示した。1 回目のサイクルでは $+0.48\text{ V}$ の酸化ピークおよび $+0.4\text{ V}$ の還元ピークは (a)，(b)，(c) いずれの場合も同様な曲線を示すが、2 回以上くり返すと LiOH のみの場合 (a) は他の場合に比較してこれらのピークはかなり小さく、また混合溶液の場合 (b) は最も大きい。

3.4 酸素発生電位および活物質化に及ぼす還元電位の影響

図6は電解還元を 0 V および -1.3 V で 5 分行った後アノードに走査したときの酸素発生電位^{*5}と水酸化リチウム濃度との関係を示すもので、いずれも LiOH 濃度が大なるほど酸素発生電位が貴になっているが、 -1.3 V で電解還元したものの方が低い値を示している。図7は 4N-LiOH 中において種々の電位に各 30 分間電解還元した後アノードに走査したときの

図6 酸素発生電位と Li^+ 濃度^{*5} の関係

(1)： 0 V に 5 min，(2)： -1.3 V に 5 min 保持

*5 電極表面上でガスが肉眼で観察される直前の電位の値について示したものである。

図 7 酸素発生電位と電解還元電位および時間の関係

4 N-LiOH 中で (a) : 各電位に 30 min, (b) : -1.3 V に各時間保持

酸素発生電位の変化と、-1.3 V に各時間電解還元した後アノードに走査したときの酸素発生電位の変化を示す。これによると還元電位が -1.0 V より卑になると酸素発生電位は急激に低下する。また -1.3 V の一定電位における還元では 60 分までの場合は酸素発生電位は低下するがそれ以上では変化しない。

図 8 は図 5 と同様 4 N-LiOH, 4 N-KOH および 4 N-LiOH 10% と 4 N-KOH 90% の混合溶液中で (a) -1.3 V に 2 分間保持後アノードに走査し、+1.0 V に 1 分間保持後カソードに走査のサイクル (b) 0 V に 2 分間保持後アノードに走査し、+1.0 V に 1 分間保持後カソードに走査のサイクルを行なったときの 0.48 V の酸化ピークと +0.4 V の還元ピークの電流値^{*6}を示す。(a) のサイクルでは 4 N-LiOH は最も小さく (b) のサイクルではいずれも (a) よりも小さいが、やはり 4 N-LiOH のとき最も小さい。

図 8 活物質化におよぼす電解液および還元電位の影響

—: -1.3 V に 2 min, +1.0 V に 1 min, ---: 0 V に 2 min, +1.0 V に 1 min のサイクル

...: 4 N-LiOH, $\triangle\triangle\triangle$: 4 N-KOH, $\bullet\bullet\bullet$: Li^+ 10 mol%

*6 -1.3 V ~ +1.0 V のサイクルの場合は図 5 のピークの高さについて示したものであり、ピークの幅については考慮していない。

4 考 察

3・1 にのべたように 4 N-LiOH 中で 90 分以上電解還元した金属ニッケルをアノードに走査するとき -0.85 V に観測される酸化ピークはリチウムイオンに基づくと思われる、また表 1 の発光分光分析結果から電解還元によりリチウムが電着しているものと思われる。したがって前報^{*2}でカリウムについて考察したように、リチウムイオンは電解還元によってニッケル電極面に放電し、ニッケル・リチウム化合物を生成するものと考えられ、この化合物は -0.85 V 付近で酸化をうけ、したがって電流-電位曲線における -0.85 V 付近の酸化ピークは $\text{Ni} \sim \text{Li} \rightarrow \text{Ni} + \text{Li}^+ + e^-$ に基づく酸化電流と思われる。

アルカリ水溶液におけるニッケルの電流-電位曲線では +0.48 V に酸化ピーク^{*7}を生ずるが、これは図 3 に示した結果より +0.45 V までは $\text{Ni} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2e^-$ にとどまり、それ以上では $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + e^-$ の充電状態にまで酸化され、酸化反応の完結と同時に酸素発生が起こるものと思われる。

図 7 (a) によると還元電位が -1.0 V より卑になると急激に酸素発生電位が卑に移行するが、この -1.0 V は電流-電位曲線で水素の放電による NiH の酸化に基づくピークが現われ始める還元電位である。また、図 7 (b) では -1.3 V に保持した場合還元時間が 30 分までは酸素発生電位が急激に低下し、60 分以上ではこの電位は一定となる。これは 3・1 で述べたように電析したリチウムの酸化によると思われる電流が 60 分以下の還元ではほとんど認められず、それ以上ではわずかに認められ、90 分以上でピークとして観測されることと関連がある。また図 6 においても水素が放電する条件の方が酸素発生電位が卑になっている。したがって酸素発生電位が卑に移行するのは水素イオンの放電による NiH の生成によるものと思われる。また、図 4 のアノード的な走査曲線において -0.85 V 付近にピークがみられると (リチウムが放電すると) -0.65 V のピークのみの場合 (水素のみ放電すると) に比べて酸素発生前の酸化ピークは貴に移行しかつ低下しており、+0.40 V 付近の還元波は小さい。また 3・3 で述べたようにリチウムイオンが放電しない条件では還元電位が卑なほど、また還元時間が長いほど酸素の発生する電位は卑になり、+0.4 V 付近の還元ピークおよび還元波は大 (活物質化大) となる。図 8 では同じ電解液でも NiH が生成する -1.3 V ~ +1.0 V のサイクルの方が NiH が生成しない 0 V ~ +1.0 V のサイクルよりも活物質化が進んでいる。以上のことより NiH の生成とその分解により活性ニッケルが生じ、金属ニッケルの酸化反応が容易となり、酸化反応が早期に完結するため酸素発生電位が卑に移行するものと考えられる。したがって LiOH 溶液中においても金属ニッケルの酸化は NiH の生成とその酸化により促進されるがニッケル・リチウム化合物が生成するようになるとニッケルの酸化はかえって抑制されるものと思われる。

一方、図 2 によるとリチウムイオンの少量がカセイカリ水溶液に添加された場合活物質化が最も進んでおり、図 5 (b) に示すように酸化還元サイクルを行なった場合も同様である。リチウム添

*7 ピークを形成するのはニッケル表面に生成する酸化被膜により金属ニッケルの酸化速度が急激に低下するためと思われる。

加の効果については吉沢ら⁴⁾は充放電時に電極上で酸素の発生する電位が貴になり(酸素過電圧の増大)容量増加するが、これは充電されうる水酸化ニッケルの量が多くなるためとしている。図5および図6でもリチウムイオン濃度が大きなるほど酸素発生電位が貴になっているが、リチウムイオン濃度が低いときは活物質化した水酸化ニッケルにリチウムが作用するため容量増加が起こっているものと思われる。しかし、図5の結果からリチウムイオン濃度が非常に増大してくるとイオン半径の小さい Li^+ が活物質化した水酸化ニッケルの結晶格子中に多量に入るため結晶構造がぐずれ、活物質の脱落^{*8}がおこるため見かけ上の活物質化があまり

進まないものと思われる。

5 結 言

水酸化リチウム水溶液中で金属ニッケルを電解酸化還元すると、電解還元によりリチウムイオンはニッケル面に放電してニッケル・リチウム化合物を生成し、電解酸化ではニッケルの酸化を抑制し、むしろ活物質化は低下することを認めた。しかし少量のリチウムを添加した水酸化カリウム水溶液中では活物質化は却って促進される。また、水酸化リチウム水溶液中においてもニッケル基板の活物質化は NiH の生成とその酸化により促進される。

(昭和 45 年 11 月, 第 11 回電池討論会講演)

発光分光分析は京都大学工学部冶金学教室村上陽太郎教授のご好意によるものでここに深く感謝します。

*8 多量の水酸化リチウムを含む KOH 水溶液または LiOH 水溶液中で金属ニッケルについて電解酸化還元をくり返すと脱落が著しいことをみとめた。

カフジ原油残油の水素化脱硫活性に及ぼす触媒調製条件の影響^{*1}

(昭和 45 年 7 月 25 日 受理)

栗 田 学・渡 辺 孝・高 山 直 樹^{*2}

本研究は固定触媒床型流通反応装置(反応管の内径 30 mm×長さ 70 mm)において、コバルト・モリブデン・アルミナまたはシリカアルミナ触媒を用い、温度 430°C、ゲージ圧力 100 kg/cm²、液空間速度 1.0 hr⁻¹、 H_2/oil 容積比 1000 Vol/Vol でカフジ常圧蒸留残油の水素化脱硫反応を行ない、触媒の金属組成 Co/Mo 原子比、触媒の焼成温度およびシリカを添加した場合の脱硫活性に及ぼす影響について検討した。

1. コバルト・モリブデン・アルミナ触媒の水素化脱硫活性は Co/Mo 原子比、硫化度及び炭素質析出量の影響をうけ、これらの要因は相互に密接に関連している。本脱硫活性は Co/Mo 原子比 0.5~0.8 の領域で最高を示し、この領域で触媒の炭素質析出量は最少となり、硫化度は 73~79% を示した。
2. この領域で 650°C 焼成触媒が最高を示した。
3. シリカ入り触媒では脱硫活性の低下がみられた。

1 緒 言

コバルト・モリブデン・アルミナ触媒を用いたカフジ残油の水素化脱硫反応において、この反応におよぼす温度、圧力、触媒粒径、液油の線速度の影響については前報¹⁾で報告した。ところで触媒の金属組成 Co/Mo の原子比がこれらの水素化脱硫活性に大きな影響をおよぼすことが多数報告されている²⁾。しかしその最適組成比はまちまちである。例えば Beuther ら³⁾は Co/Mo 原子比 0.35 のところに、また、Richardson ら⁴⁾は磁気的研究から(活性 Co)/Mo 原子比 0.18 のところに最適比があるとしている。そこで本論文では、カフジ残油の水素化脱硫活性におよぼ

す Co/Mo 原子比の影響について検討し、あわせて焼成温度およびシリカの影響について調べた。

2 実 験 方 法

2・1 実験装置

実験装置は前報¹⁾と同じく通常の固定触媒式流通反応装置を使用した。

2・2 原料油と水素

原料油、水素は前報¹⁾と同一のものを使用した。

2・3 触 媒

Co/Mo 原子比の異なる触媒 (2.5 mmφ×3~4 mm) は前報¹⁾に述べた調製法に準じ、550, 650, 750°C の各温度で空気を通気しながら焼成して、表 1 に示すような組成比を有する触媒を調製した。パラモリブデン酸アンモニウムおよび硝酸コバルトの仕込量から求めた触媒の Co, Mo の組成(仕込み組成)は原子吸光分析法によって測定して求めた組成(分析組成)と良く一致した。そこで実験結果は仕込み組成をもって整理した。

シリカ入り触媒は所定量のアルミナゲルとシリカゲル(テトラエトキシシランを加水分解して得た)を混練り器にとり混練りしながらパラモリブデン酸アンモニウムの所定量に硝酸コバルトの所定量を添加し一昼夜混練りして押出器にて押出し、110°C で乾

*1 この報文を「カフジ原油残油の水素化脱硫に関する研究(第2報)」とする。

*2 Manabu KURITA, Takashi WATANABE, Naoki TAKAYAMA 石川島播磨重工業株式会社技術研究所: 東京都江東区豊州。

1) 渡辺 孝, 西崎進治, 栗田 学, 工化, 73, 461 (1970)。

2) Joseph B. McKinley, Paul H. Emmett, *Catalysis*, 5, 468 (1957)。

3) H. Beuther, R. A. Flinn, J. B. McKinley, *Ind. Eng. Chem.*, 51, 1349 (1959)。

4) J. T. Richardson, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 3, 154 (1964)。