総説

水溶液からの貴金属微粉末の還元生成*

—特に水素の利用—

木内 弘道¹

Production of Fine Precious Metal Powder by Reduction of Aqueous Solution

- mainly use of hydrogen -

by Hiromichi KIUCHI¹

1. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060-8628

Metal powder is one of the specific materials in the metal utilization.

Powder metallurgy is wellknown since early times in the field of metallurgical processes. The particle size of the metal powder is approximately 0.1 mm.

Recently, ultra fine powder and submicron powder have been used in various industries. Precious metal powders play an important role as electric conductive materials in the electronic industry. It is desirable for metal particles to be submicron in size and spherical in shape.

This paper is a review of studies on the production of metal powder by the reduction of an aqueous solution with emphasis on hydrogen as the reductant.

The production methods discussed include reductions by other gas (SO_2) and reducible solutions as well as a disproportionation reaction that do not require a reduction agent. This review focuses on the formation of submicron spherical particles. The formation of crystallic particles and thin film particles as well as the reduction mechanisms based on kinetic considerations are also discussed.

It can be expected that hydrogen is a clean reducing agent which does not remain in the produced powder. In relation to use of hydrogen, the future of hydrogen as secondary energy was also discussed. Technical development of the use of hydrogen will be promote the realization of idea of 「Hydrogen Economy」. And the technique using hydrogen will be placed under an obligation of 「Hydrogen Economy」.

KEY WORDS: Fine Precious Metal Powder, Aqueous Solution, Reduction, Submicron Particle, Hydrogen, Disproportionation

1. 緒 言

金属の特殊用途の一つに粉末の利用を挙げることができる。金属の分野での粉末の利用という点では以前から高融点金属が粉末冶金によって加工されていることがよく知られている¹⁾。ところが近年各種電子部品において微粉末、それも超微粉末に近いサブミクロンとよばれる大きさの粒子の利用が普及している²⁾。粉末冶金の原料となる粉末の粒径は通常 0.1 mm 前後であり、この種の粉末は機械的な粉碎によっても製造される。しかし、そのような方法で 0.01 mm 位の粒子をつくることは容易ではない。数 mm 位までのものであれば熔融金属の噴霧法によってつくられるが、もっと微小な粒子になると水溶液の還元が主要な方法になっている。このような粒子の粒径とその製造および利用等については行政の総説に詳しくまとめられている³⁾。なお、さらに微小な超微粒子になると研究状況も単なる微粒子とはだいぶ異なる様相になる⁴⁾。また、水溶液からの微粉末製造では磁性材料やセラミックス素材などに関連した化合物製造という観点から整理されて

いることが多い^{4) 8)}。このような状況下でここではサブミクロンの金属単体粒子領域としてのまとめをした。

水溶液からの金属微粉末の生成にはまず金属イオン (M^{n+}) を金属 (M) に還元する反応が必要である。還元剤 (R) としてどのようなものを使用しても、金属側の観点からは式 (1) のカソード反応の進行が不可欠である。

ある特定の還元剤にたいする式 (1) の反応の進みやすさは M を具体化すれば、それによる式 (1) の反応の標準電極電位の大きさによって判定することができる。(1) の反応の標準電極電位が大きいほど式 (2) の標準電極電位との差が大きくなり、反応の駆動力が大きくなるから反応はしやすくなる。一般的には標準電極電位の大きい金属が貴金属である。実際、通常の場合に水溶液から還元生成することは非常に難しい。

2. 水溶液からの化学還元

上述のように化学的な方法とは異なるものとして、機械的粉碎法や熔融金属の噴霧法等があり、さらに水溶液等の電解法がある。最近、非水溶液すなわち有機溶媒に含まれる金属の還元法もみられる⁹⁾。ここでは、水溶液から金属イオンを化学的に還元して金属微粉末を生成する方法を固体あるいは液体還元剤を用い

* 2000 年 1 月 5 日受付 3 月 7 日受理

1. 正会員 工博 北海道大学助教授 大学院工学研究科物質工学専攻
[著者連絡先] TEL&FAX 011-706-6336 (北大・物質工学)

キーワード: 貴金属微粉末, 水溶液, 還元, サブミクロン粒子, 水素, 不均化反応

た方法とガス還元とに分け、そしてちょっと奇異な印象を与える還元剤不要な方法も含めて整理した。

2・1 固体あるいは液体還元剤の利用

水溶液中のイオンはその金属よりも卑な金属によって還元されて金属になり得る。この方法は例えば式 (3) の反応で表され、置換還元法あるいはセメンテーションと呼ばれて古くから水溶液中の金属イオンの除去や金属の回収法として普及している方法である。

生成金属は通常粉末であるが、微粉末の生成に利用された例は見当たらない。その主たる理由は生成粉末の純度が悪いことであろう。しかしこの場合には還元剤として、とにかく目的金属よりも卑な金属を用いればよいことから、貴金属以外の金属に対しても適用可能な点が特徴的である。

還元剤には上記のように卑な金属ばかりでなく、卑な金属の低原子価イオンの利用 (例えば Fe^{2+} の Fe^{3+} への酸化反応) も可能だが、微粉末生成反応としての利用例は見当たらない。

さらに、還元剤としてよく知られている無機化合物に、ヒドラジン、水素化ほう素、水素化ほう素ナトリウム、過酸化水素、ホスフィン酸等がある。それらの中にはコロイド生成に利用されているものもあり、微粉末製造の利用例もあるものと思われるが、研究報告は少ない^{2) 25)}。

最近、水素化ほう素を用いた研究がかなり報告されている^{10) 14)}。これは H.J.Schlesinger らによる水素化ほう素の還元作用の発見が割合新しいことと還元対象がニッケルやコバルト等のそれほど標準電極電位が大きくない金属にも及んでいるためであろうと思われる。この場合、例えばコバルトイオンの還元は次式のように表されることもあるが、実際にはさらに詳しく Co_2B の生成や水素化ほう素の加水分解など種々の反応進行の可能性が議論されていて複雑である^{12) 14)}。

そのためニッケルやコバルトの微粉末製造の実用的プロセスに利用されるには到っていない。また、この還元で生成する粒子は非常に微細になりやすく、Jianming ら¹⁰⁾ の研究結果における生成粒子は 20 ~ 100 nm である。したがって超微粒子製造に利用する研究も盛んに行われている¹⁵⁾。

一方、有機還元剤の類としては以下の物質がよく知られている。すなわち、ヒドロキノン、ギ酸、ギ酸ナトリウム、ホルムアルデヒド、ぶどう糖、アスコルビン酸、蔞酸等である。電子部品素材としての微粉末を生成している業界ではこういった類の還元剤が用いられていることは衆知である²⁾。しかし、それらを用いての特許^{16) 20)} は数多く見いだされるものの微粉末生成に関する研究報告はほとんどない。

還元剤に関しては特に水素の利用にこだわってきた当研究室であるが、硝酸銀水溶液に各種還元剤の水溶液を混合して球状銀微粉末を生成する研究も行った²¹⁾。多くの還元剤の中ではヒドロキノンが生成銀粒径や粒子の分散性のうえから最適であった。また、硝酸銀溶液はあらかじめアルカリ性に調整した方がはるかによい結果を与えた。その球状銀粒子は凝集した 2 次粒子であり、1 次粒子の生成速度は非常に大きいために 1 分以下の反応時間で反応が完結する状況にあった。球状の 2 次粒子の生成については、1 次粒子の分散密度に応じて分布するものと想定した凝集中心への 1 次粒子の凝集機構が考察された。Fig. 1 に硝酸銀溶液を酸性あるいはアルカリ性に調整してヒドロキノン還元をしたときに生成する銀微粉末の違いを示した。

銀に関しては最近、渡辺²²⁾ がアスコルビン酸の還元でさまざま

Fig.1 Comparison of silver particles.
a) crystalline particle from acidic solution.
b) spherical particle from ammoniacal solution.

Fig.2 Artistic charm of silver particles.

な形状の銀粒子を生成し得る報告をしている。その研究には球状粒子の生成成果も得られているが、それらの形状を見ていると工業的素材という目標から離れてミクロな世界の貴金属の芸術品を追求したくなる思いがする。その一例を Fig. 2 に掲げた。

先に列挙した還元剤の中には無電解メッキで用いられているものが数多く見られる。無電解メッキの基礎反応に関する研究は古くから行われている²³⁾。

本稿が主な対象とする導電ペースト用の微粉末の生成に関して、無電解メッキに用いられている還元剤によって、還元条件と生成粒子の形状の関係をかなり詳細に明らかにした論文は G. G. Ferrier らによるパラジウム微粉末製造の報告である²⁴⁾。この報告では厚膜ペースト素材として要求される貴金属粒子の形状に言及し、反応物質や還元剤の濃度、金属塩や錯体の種類、還元剤の種類、反応温度、攪拌方法、溶液の粘性、界面活性剤の添加等によっ

て生成パラジウム粒子形状が変わり得ることが述べられている。しかし、無電解メッキの還元条件が基礎になっているという以外に還元剤その他反応条件等の具体的なことは明らかではない。この業界ではその類の情報はノーハウの部類なので明示されなくとも当然のことと了解されている。この論文では反応条件によっていかにさまざまな形状の粒子が生成するかということと、それらの粒子が導電ペースト用の導電素材としてどのような評価を受けるかという点を詳細に述べている。この評価は導電ペースト用の金属微粉末の製造に関わるものにとってはまさに鮮明なゴールの映像を見せられたようなものであった。

最近、川上らは塩化ロジウム酸水溶液のヒドラジン還元の研究を報告した²⁵⁾。ヒドラジン還元の場合には溶液をアルカリ性にする必要がある。塩化ロジウム酸水溶液に NaOH を加えると鮮明な X 線回折線を示す沈殿物が生成するものの、それは同定できない化合物であった。そして金属ロジウムの生成は水溶液中でのこの沈殿の還元によることが明らかになった。後の水素還元において固体還元のように見えて実は固体の解離反応を経由していた例⁵⁰⁾を示すが、ロジウムの場合にはこれとは異なり、固体の還元という珍しい反応例であることがわかった。Fig. 3 にその沈殿が金属ロジウムになる状況の X 線回折像の変化を示した。生成するロジウム粒子は非常に微細(0.1 μm 以下)であり、これは還元前の沈殿の形とほとんど同じように思われた。したがって、この場合のロジウムの形状制御には化合物沈殿に関する検討が重要である。なお、ロジウムの場合には他の貴金属のような球状粒子の特徴的利用等は見当たらないので、目標とする形状自体が明らかではない。

2・2 水素ガスの利用

水素の将来性についてもそれは水素の利用に関連することから後述しているが、当研究室では古くから金属製錬への水素の利用を提案して研究を進めてきた。水素製錬の実用性に関しては常に一番大きな問題として水素が高価なことが指摘されていた。そのため、水素の製造に関してまでも研究を行った経緯があり、水素の利用には特にこだわりを持つゆえである。

しかし水素を還元剤として水溶液の金属イオンを還元する方法は、非鉄製錬分野の技術を知るものには何ら珍しいことではない。カナダ、シェリット・ゴードン社のニッケル水溶液の加圧水素還元によるニッケル粉末の製造プロセスはあまりに有名である^{26) 28)}。Fig. 4 は銀と水に関する pH-Eh ダイアグラムである²⁹⁾。ただし、この図では溶液中の銀の全濃度は $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ である。なおこの種の図作成の基本データは Pourbaix の著書³⁰⁾に詳しく整理されている。この図中 a および b の線は下記の反応 (5) および (7) に対

Fig.3 Relationship between X-ray diffraction patterns of products and reduction ratios.

Fig.4 pH-potential Diagram for Ag-H₂O system²⁹⁾.

応している。a と b の線の間が水の安定領域である。a の下側では水素が安定である。

$$E = 0.0591\text{pH} - 0.0295\log P_{\text{H}_2} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$E = 0.0591\text{pH} + 1.228 + 0.0148\log P_{\text{O}_2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

この図において水素よりも水そして金属イオンよりも金属の方が安定な領域で金属イオンの水素還元が可能なが示される。したがって、いわゆる貴金属のように標準電極電位が大きいものほど水素還元が可能なが反応領域が大きいことがわかる。一方、ニッケルや銅等になると還元可能な条件は非常に限定されてくる。このような障害は加圧水素の利用や溶液中の目的イオンを錯イオンとすることで程度回避することが可能である。ニッケルの場合には数十気圧の水素、200℃以上の反応温度そしてニッケルのアンミン錯イオンの形成による改善がなされている³¹⁾³²⁾。

いわゆる貴金属が他金属に比べて水素還元されやすいことは Fig. 1 から容易に予想されることであるが、実際に貴金属の水素還元の研究は以前にいくつもなされている^{32) 37)}。しかし、それらの研究はあまりに古い時代に行われたものであって、還元反応の進行挙動を明らかにすることに努力がなされている。それ以後のだいぶ最近のものであっても反応機構の解明を目的として研究されており、電子部品製造の素材を背景にした微粉末製造という目的は全く意識されていない³⁸⁾。これらの研究を見ると多くの貴金属の場合には常圧水素、100℃以下、そして特殊な錯イオン形成の必要もなく、還元反応を進め得ることがわかる。

Arrowsmith らは後述するように、塩化硝酸溶液の Na_2SO_3 還元の研究報告をしているが⁵⁷⁾、はじめに多くの還元剤による反応挙動を調べている。その中で水素は反応性が悪く生成粒子が凝集しやすいとして研究対象から外している。

当研究室では特に導電ペーストの導電素材に適合する微粉末の製造を目的として貴金属含有水溶液の水素還元の研究を行ってきた。これには後述するように以前から水素製錬の実現を目標として水素製造から水素の利用に及ぶ研究を行い、水素経済社会⁹¹⁾の確立への寄与を目指していた経緯があった。はじめに金、銀、白金、パラジウムの各溶液の水素還元をオートクレープで行い、その場合に生成する特徴的な微粒子形状を明らかにし、その微粒子

形状に及ぼす水素還元条件の影響を比較して報告した³⁹⁾。この研究は国際的にもこの分野での水素利用に関する先駆的な提案として評価された⁴⁰⁾。

特に、塩化金酸溶液の水素還元で生成する結晶性微粒子³⁹⁾⁴⁰⁾には多くの注目が寄せられた。通常貴金属に限らず金属の単分散性サブミクロン粒子は球状粒子として得られている。その粒子はナノメーターオーダーの1次粒子が凝集して生成した2次粒子である⁴⁹⁾。しかし先の金微粒子は反応条件によってFig. 5に示するような単分散性のよい1次粒子となる。その粒子には写真中央辺りに5角柱の上下を5角錐でおおった形の15面体結晶、写真の数個所に正3角形の結晶面でおおわれた正20面体を見ることができる。すなわちこれらの粒子は結晶面がかなり発達している。これらは例えばKossel-Stranskiモデルとして有名な結晶成長理論のkink motionによって生成したように考えるべき類のものである。水溶液からの単分散粒子の生成に関しては、古くからLaMerの提唱した理論⁴¹⁾が有名である。超微粒子の分野では核発生とその後の成長速度の制御がその理論に基づいて行われることが普遍的である。しかし、サブミクロンの大きさになると結晶の2次成長としての凝集現象が伴ってくる。したがって上記の例のような凝集現象の回避と結晶面の発達が進行する例は珍しいとされた。またこのような結晶性のサブミクロン金粒子の生成は今まで知られていなかったもので、新しい用途開発が注目されたが残念ながら未だその実用例は聞いていない。

上記の研究において塩化白金酸水溶液の水素還元は条件によって非常にきれいな球状粒子を生成することが報告された。なおこの研究と同じように塩化白金酸水溶液の希釈液(酸性)を試料溶液として水素還元を行った研究はいくつか見いだされる^{42) 45)}。しかし、溶液をアルカリ側(pH 12.5)に調整すると、白金が塩化物イオン配位から水酸化イオン配位へと錯イオン形態を変えることに原因すると考えられる奇妙な現象が多発した⁴⁶⁾。従来、アルカリ側での研究はなかったためこの種の挙動の報告は見当たらなかったが、結局溶液の加熱処理をすることによって白金のイオン状態が安定し、奇妙な挙動は起きなくなった。微粉末の形状には他の反応条件が変わっても水素圧には大きく依存し、1~7気圧において球状粒子の粒径は0.2~3μmに制御された。

イオンの安定化をはかるために溶液の加熱熟成処理を必要とする反応系はパラジウムの場合にも現れている。安田ら⁴⁷⁾によれば、塩化パラジウム酸水溶液の希釈液に塩酸を加えてpHを1.1に調整した溶液を用いた場合、パラジウムの水素還元の反応性には再現性を見いだすことが困難だった。しかし、種類の検討の結果、80℃で8時間の加熱熟成処理を行うと反応性は安定することが判

明した。貴金属の水素還元は他の金属に比較すれば容易であるはずなのに割合研究報告がないのはこのパラジウムや上記の白金のようにイオンの不安定性が影響しているのかも知れない。この熟成処理後の溶液を用いて還元反応の速度論的研究がさらに展開された⁴⁸⁾。還元反応は前半と後半ではパラジウム濃度に関して0次と1次の異なる依存性を示し、前半は水素、後半はパラジウムの拡散が律速になることが考察された。それらの拡散係数がArnoldの推算式によって算出され、それぞれの拡散速度が比較された。その結果をFig. 6に示す。また、種類の還元条件での生成パラジウムのSEM観察が行われた。粒子は非常に細かい(0.3~0.5μm)もので、それはいずれの条件においても激しく凝集していた。それは反応律速が異なる反応の前半と後半でもほとんど同じであるが、後半においては凝集粒子の表面にデンドライトの析出が見られた。

水素還元によるパラジウム微粉末の形状制御を目的とした研究が報告された⁴⁹⁾。酸性溶液における生成パラジウム粒子に関してはその凝集回避に種類の検討がなされたものの効果的改善はできなかった。溶液をアンモニア添加でアルカリ性に調整するとpH 2付近でパラジウムのアンミン錯体の沈殿を生じた。その量はアンモニア添加量とともに増加するが、pH 7付近から再溶解した。この錯体の挙動は貴金属業界では経験的に知られていたことであるが、そのことは後述の研究⁵⁰⁾により定量的に明らかにされている。そのように調整されたpH 11の溶液の水素還元によって凝集しない分散性のよい粒子が得られた。さらに、界面活性剤の添加によって表面が滑らかな0.5μm前後の球状粒子が生成された。それをFig. 7に示すが、これも含んで生成粒子のペースト素材としての適合性のマッピングがFig. 8として整理されている⁴⁹⁾。

Fig.6 Relationship between J_i (J_{H_2} , J_{Pd}) and $[Pd^{2+}]$ at various temperatures.
 J_i : diffusion rate of i component
 $[Pd^{2+}]$: concentration of Pd^{2+}

Fig.5 Gold particles obtained from chloroaurate acid solution by hydrogen reduction.

Fig.7 Palladium particles reduced from ammoniacal solution.

Fig.8 Schematic diagram of evaluation of palladium powers for thick film application.

Fig.9 Relationship between extent of reduction (X_R) and reduction time (t_R) for acid solution (PdCl_4^{2-}) and ammoniacal solution ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$)
 C_{Pd} : initial concentration of Pd, P_{H_2} : partial pressure of H_2

パラジウムを含む溶液の酸性とアルカリ性による反応挙動のこの大きな違いには、律速段階が異なっていることが説明されている⁵¹⁾。酸性溶液では上述のように反応物質の拡散律速であるが、アンモニア性アルカリ溶液では、Langmuir-Hindeshelwood 機構によって実験結果を考察し、律速段階が生成パラジウム固体表面からの反応生成物である NH_3 の脱離過程であると考察した。その特徴の比較として Fig. 9 に両溶液の水素還元における反応曲線を示した。

上述のアンモニア添加によるパラジウム錯体の生成と溶解挙動は貴金属業界では経験的に知られていたことであるが、安田らによって定量的に明らかにされた⁵⁰⁾。その挙動と沈殿生成および沈殿解の反応を Fig. 10 と次式に示す。

沈殿生成反応

沈殿溶解反応

業界ではパラジウムの回収としてこの沈殿の濾過・分離後の熱分解あるいは水素による還元が行われている。しかし、この沈殿に関しては溶液中での水素還元が可能であることが明らかにされた。反応機構としては沈殿の固体還元ではなく、以下の解離で生成する Pd^{2+} の還元によるものと結論された。

Fig.10 Variation of pH and Pd content in precipitation of $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ with NH_4OH addition.

Fig.11 X-ray diffraction patterns of products by reduction of (a) silver (b) copper (c) gold.

しかし反応後期には pH が高くなるので、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ は溶解してしまうため下記で生成する Pd^{2+} の還元となる。

比較の乾式水素還元ではパラジウムの生成微粉末は元の結晶形を保ったままの多孔質粒子である。溶液中での還元では上記の pH 11 のときと全く同様の結果が得られている。それだけでなく、界面活性剤の添加により Fig. 7 と同じような粒子も得られている。

パラジウムが水素を容易に吸蔵し、その量はパラジウム自体の体積の 800 倍にものぼることが知られている⁵²⁾。その吸蔵水素によってパラジウム微粒子表面に他の金属をコーティングし得る可能性が示された⁵³⁾。Fig. 11 にコーティングした複合微粉末の X 線回折線、Fig. 12 に銅被覆粒子の EPMA による元素分布状況を示した。複合粒子生成実験では約 0.5 mm のパラジウム粒子が seed として使われたが、図の EPMA 試料には分析しやすいように特別大きい粒子が用いられている。

以上、水素還元によるサブミクロン粒子の生成に関する研究を紹介したが、いずれの場合でも球状粒子は非常に細かい(ナノメートルオーダー)1 次粒子の凝集で生成した 2 次粒子である。超微粒子の生成機構では 2 次粒子への凝集は回避さるべき挙動になる。サブミクロンの球状粒子では反応を律速するものではないが、2

Fig.12 (i) (a) SEM photograph of the cross section of products by reduction of copper and element mapping for (b) palladium (c) copper.
(ii) (d) SEM photograph of the cross section of products by reduction of silver and element mapping for (e) palladium (f) silver.

次粒子生成に関わる凝集挙動が重要である。なお、水素還元のリットには、還元物質としての水素が簡単に反応系から除去できると、生成微粒子への還元剤の残留が回避できることが評価されている。当研究室では生成微粒子形状の制御における水素圧の影響を重視してきた。そのひとつには水素が気体であることから反応条件を微妙に調整しやすいということがあげられる。このような観点から形状制御にはさまざまな影響を与え得る界面活性剤の利用は幾分避けてきたが、その効果は文献⁴⁹⁾に見られるように非常に大きい。界面活性剤を用いた場合の反応挙動の解明には今後多くの研究を必要とすることだろう。この種の成果は特許にもしづらいためなかなか公表されない問題をはらんでいるので、情報不足が懸念されることである。

2・3 他のガスの利用

水素以外のガスとしてCOやSO₂が用いられることも可能である^{31) 54) 56)}。CO還元に関しては還元性が弱いので、あまり実用的ではないことが報告されている。亜硫酸ガスによる還元は常圧ガス吹き込みでは水素や一酸化炭素よりも反応の進行が認められることもあるが、液体亜硫酸ガスを扱うことから水素のように高圧条件下にもちこめない点不利である。なお上記の研究は水溶液からの金属の還元回収として行われたものであり、特に微粉末の生成に関する研究を報告したものではない。

微粉末生成を目的としたSO₂利用の研究論文としてはSO₂が5%溶解した溶液による金微粉末生成のD. J. Arrowsmith報告が知られている⁵⁷⁾。生成する微粉末は0.5 ~ 10 μmの大きさのわりあい球状な粒子であるが、その表面が樹枝状の結晶で覆われた粗雑な粒子になるとしている。その粒子形状の改善はなされておらず、この研究は亜硫酸ソーダ(Na₂SO₃)の利用に力点がおかれている。この種

の亜硫酸塩は次式のように酸によってSO₂ガスを生成することが知られている。

したがって、SO₂ガス吹き込みの反応挙動とは非常に関連深いはずである。Arrowsmithは塩化金酸溶液の亜硫酸ソーダ還元におけるpHの生成粒子粒径に及ぼす影響を綿密に調べた。また速度論的実験挙動は示されていないので定性的なことではあるが、生成速度と粒子形状の関係を整理している。それをFig. 13に掲げた。さまざまな形状の金微粒子が生成しているが、論文にはsmooth spheresの類の写真が掲載されているだけなのでその詳細は不明である。ただsmooth spheresの生成する条件下でもpHによってその粒径が異なり、pH 1.7では粒径が1 ~ 2 μm、pH 1.2では2 ~ 3 μmになっている。

当研究室では塩化金酸溶液のSO₂ガス還元に関する研究を行った⁵⁹⁾。既にArrowsmithらの研究も報告されていたので亜硫酸ソーダによる還元も比較して行った。なお、その研究に先立って含銀水溶液のSO₂還元に関する研究結果を報告⁵⁸⁾しているので、その成果を先に紹介する。

100℃以下の硝酸銀溶液にSO₂ガスを吹き込んで、銀の還元反応挙動とともに銀微粉末の生成挙動が調べられた。銀生成反応は溶液がアルカリ性でなければ進行しない。またSO₂吹き込み時に亜硫酸銀(Ag₂SO₃)が生成し、続いて銀が生成する。そこでこの反応は銀が以下の変遷を辿る不可逆逐次反応であるとして速度論的解析が行われた。

それぞれの反応過程の速度定数を k_1 、 k_2 とすれば不可逆反応速度式からそれぞれの濃度(C)は次式で表される。なお $C_{\text{Ag}(0)}$ は銀初期濃度である。

$$C_{\text{Ag}^+} = C_{\text{Ag}(0)} \exp(-k_1 t) \quad (14)$$

$$C_{\text{Ag}_2\text{SO}_3} = C_{\text{Ag}(0)} k_1 \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \} / (k_2 - k_1) \quad (15)$$

$$C_{\text{Ag}} = C_{\text{Ag}(0)} \{ k_1 k_2 + k_2 \exp(-k_1 t) - k_1 \exp(-k_2 t) \} / (k_1 - k_2) \quad (16)$$

アンモニア水の多量添加によってpHが11になると Ag^+ はアンミン錯体 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ となる。この場合には Ag_2SO_3 の生成が認められないので k_1 に比して k_2 が非常に大きいことが考えられた。

なお、生成銀は凝集する傾向が強過ぎて、導電ペーストの導電素材にふさわしい微粉末は得られなかった。ペースト素材の微粉末は特許^{16) 20)}や先に紹介した研究報告²¹⁾に見られるようにホルマリンやヒドロキノンのような有機還元剤によって得られることが多いようである。

Fig.13 Relationship between gold particle shape and reaction speed⁵⁷⁾.

塩化金酸溶液の SO_2 還元の場合にも銀と同様に下記の不可逆逐次一次反応が考察された。

上記同様の反応速度式において、 k_1 と k_2 の値による計算値と実測値の適合性を検討した結果を Fig. 14 に示した。

金の場合にも生成する金は微小粒子となり、それは激しく凝集して不定形になった。 Na_2SO_3 の還元ではその凝集がかなり回避され、その濃度、pH、温度、反応率等によって形状制御がなされた。球状粒子が生成する条件でオレイン酸ナトリウムを添加するとさらに分散性のよい粒子が得られている (Fig. 15)。

3. 不均化反応の利用

非常に特殊な反応例であるが、何ら還元剤を使用せずに金属イオンを還元して微粉末を生成する方法がある。それは不均化反応を利用した方法である。不均化反応 (disproportionation) とは次式のように“原子価をいくつかとることのできる元素の化合物が高原子価と低原子価のものに分解する反応”である⁶⁰⁾。イオン M に関して次式のように表されることもある。

水溶液からの金属生成反応例としては古くから赤銅鉱の硫酸浸出における次式が知られている⁶¹⁾。

この反応の本質的なことは次式の不均化反応によって生成した Cu^+ による赤銅鉱の溶解と金属銅の析出であるとされている。

銅の不均化反応に関しては以前から多くの研究がなされている^{62) 64)}。しかし、いずれも銅の回収を目的としたいわば製錬反応

に関連している研究である。Peters らの研究は硫酸銅水溶液の水素還元において、はじめに Cu^{2+} から Cu^+ が生成し、金属銅はその還元と還元後の冷却時に残留していた Cu^+ の不均化反応によって生成することを示唆した。

当研究室では Fig. 16 に示す装置によって、硫酸銅の水素還元で生成する金属銅粉末を水素還元によるものと不均化反応によるものとに分離して採取した⁶⁵⁾。すなわち、反応溶液を反応温度のままフィルターを通して抜き出せば既に水素還元で生成した粒子が得られるし、その濾液を冷却すれば不均化反応によって銅粒子が生成する。Fig. 17 はそれらの粒子である。

次で、不均化反応だけを利用して洋白のような銅合金スクラップからの銅の回収を行い、亜鉛やニッケル等の共存下でも銅微粉末生成に支障がないことを明らかにし⁶⁶⁾、銅のリサイクル技術の観点からの整理を行って報告した⁶⁷⁾。

2 つ以上の原子価をとり得る金属であれば不均化反応の可能性を否定することはできない。しかし貴金属において、不均化反応挙動が明示された例は見当たらない。ただ金に関しては、ごく一般的な教科書の類に以下の不均化反応の記述を見受けることがある^{68) 70)}。

ごく最近、その反応挙動は明らかにされた⁷¹⁾。金線と塩化金酸溶液をオートクレーブにて高温 (175℃ 以下) に保持し、その後常温に冷却することで金線は微粉末に変わることが明らかになった。その反応履歴を示すと以下ようになる。

「金線 + 塩化金酸溶液 175℃ 25℃ 金微粉末 + 塩化金酸溶液」

Fig.14 Comparison between experimental results and calculations at $k_2 = 0.025 \text{ s}^{-1}$. (C: concentration of component, $\bullet$: deposited gold, $\square$: AuCl_4^- , $\triangle$: $\text{Au}(\text{SO}_3)_4^{5-}$)

Fig.16 Schematic diagram of apparatus.

Fig.15 Gold particles reduced by Na_2SO_4 and addition of oreic acid sodium salt.

Fig.17 Comparison of copper particles.
a) Particles on filter (produced by hydrogen) and b) fine particles under filter (produced by disproportionation).

すなわち高温において式 (20) の逆反応によって金線が溶解して Au^+ となる。その溶液を常温に冷却すると式 (20) の正反応によって金属金が析出するが、そのときの形状は微粉末である。その微粉末形状は溶液の冷却速度によって制御することが可能である。この処理の工業的利用には高温時の Au^{3+} の濃度が重要である。この反応の平衡論的考察から反応系に Cl を添加することで Au^{3+} の平衡濃度が高められることが予想された。実際に NaCl や HCl の僅かな添加によって Au^{3+} 濃度が 2 オーダーも高まった。

生成する金微粉末の形状は溶液が保持された高温から常温までの冷却速度によって制御が可能であった。すなわち、1 mm 前後の球状粒子が得られたり、薄片粒子が得られたりした。前者はいわゆる導電ペーストの導電素材粒子製造の指針を与え、後者は特殊な美術工芸塗料素材として注目された。Fig. 18 には重なりあっている結晶の下部の結晶が透けて見えている超薄片を示した。

他の貴金属に関する不均化反応挙動はいまだ報告されていない。この反応挙動は還元剤を必要としないという点で非常に興味深い現象である。今後種類の反応例が明らかになることを期待していきたい。

4. 水素の将来性

現在、水素は主としてアンモニアやメタノール等の合成原料や水素化脱硫や水素化分解等いわゆる水素化に利用されている。一方、将来の重要な 2 次エネルギーの観点からの水素関連技術は太田らによってまとめられている⁷²⁾。しかし金属分野に限れば還元剤としての特徴が重視されている。先に金属粉末の従来の利用技術として粉末冶金をあげたが、その方法が主たる加工プロセスとなっているモリブデンやタングステンの粉末はそれらの化合物の水素還元によって製造されている⁷³⁾⁷⁴⁾。それらは乾式水素還元であるが、湿式水素還元としてはやはり先に引用したシェリット・ゴードン法によるニッケル粉末の製造があげられる^{26) 28), 31)32)}

Fig.18 Ultra thin flake particles of gold.

当研究室では古くから硫化鉱石の水素による直接乾式製錬の可能性を研究してきた^{75) 77)}。その実現には水素があまりにも高価であることが障害であった。そのため水素の安価な製造法の確立を目指した研究も行われた。上記製錬法の関連においては生成する硫化水素からの水素の製造が水素の再生として直接的である。したがって、下記の反応による水素製造法の研究に着手した⁷⁸⁾。溶融鉛の硫化反応を利用した場合には H_2S から H_2 への転換率が 90 % 以上になること、その場合に Cu の微量添加が顕著な触媒効果を有すること等を報告した⁷⁹⁾。

硫化水素は石油の水素添加脱硫において多量に生成しており、某石油会社の特許に固体銅の硫化を利用したプロセスがあることが知られている。固体の硫化が速度論的反応障害を受けやすいのに対して、この研究は融体の硫化反応を利用することに特徴があるのでむしろ石油業界において注目された⁸⁰⁾⁸¹⁾。非鉄製錬分野ではかつて硫酸供給過剰から、本来の製錬を縮小する事態にまで発展したことがある。その解決策として鉱石の硫黄分を単体硫黄とする検討を学・協会あげて取り組んだという回収イオウ問題⁸²⁾の経験がある。したがって水素生成とともにできることならイオウ分を単体イオウとすることが要望された。そのため以下の反応による水素製造プロセスも研究された⁸³⁾。

一方、水素の製造に関しては無尽蔵に存在する水を原料にすることが理想的である。水からの水素製造は電気分解によって容易に行われるが、電気というのは非常に高価な 2 次エネルギーである。なお、より安価な水素の製造は石炭から得られる水性ガスあるいは天然ガスや石油等の炭化水素の変成によって製造されている。水からの水素製造において水から水素を分離するためのエネルギーには 1 次エネルギーを直接的に利用することが望ましい。通常 1 次エネルギーは熱エネルギーとして利用されている。

水からは熱分解によって水素を生成することも可能である。Table 1 に水生成の標準自由エネルギー変化等を示した。水を 5,000 K 近くまで加熱すれば実用性のある水素濃度が得られるはずである。この加熱に電気エネルギーを想定することは上記のように本末転倒になる。かつてヨーロッパ特にフランスのエネルギー関係者はいくつかの高層ビルの壁面を太陽光の反射板で覆い一点に集光して数千℃の加熱を行う構想を提案したことがある。実際、フランスのピレーネ山麓には 4,000 K の高温が得られる太陽炉が設置された。太陽熱による水の熱分解もあながち夢とばかりに言い切れないものがあるが、より現実的方法是 J. E. Funk と R. M. Reinstrom(1964) によって提案されたハロゲンベースの熱化学分解サイクルである。その方法を Table 1 に示した。この提案はその後の水の熱化学分解法の研究に契機を与えた画期的なものである。この場合には 4 つの反応を組み合わせることによって総括的に水の分解を行うサイクルになっている。ここでの反応温度は高くて

Table 1 Thermal decomposition and thermochemical decomposition of water.

Thermal decomposition of water	
$2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
$\Delta G^\circ(\text{J}) = -492,880 + 109.62\text{T}$	
$K = [\text{H}_2\text{O}]^2/[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]$	
$K=1$ at $\text{T}=4496.3\text{K}$	
Thermochemical decomposition of water	
(1) Halogen base cycle	
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$ (727°C)	
$2\text{HCl} + 2\text{VCl}_2 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{H}_2$ (25°C)	
$4\text{VCl}_3 \rightarrow 2\text{VCl}_4 + 2\text{VCl}_2$ (727°C)	
$2\text{VCl}_4 \rightarrow 2\text{VCl}_3 + \text{Cl}_2$ (250°C)	
(2) Mark 1 cycle	
$\text{CaBr}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HBr}$ (750°C)	
$2\text{HBr} + \text{Hg} \rightarrow \text{HgBr}_2 + \text{H}_2$ (200°C)	
$\text{HgBr}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaBr}_2 + \text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ (200°C)	
$\text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + 1/2\text{O}_2$ (600°C)	
(3) Mark 4 cycle	
$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + 1/2\text{O}_2$ (800°C)	
$2\text{HCl} + \text{S} + 2\text{FeCl}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{FeCl}_3$ (100°C)	
$\text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{S}_2$ (800°C)	
$2\text{FeCl}_3 \rightarrow 2\text{FeCl}_2 + \text{Cl}_2$ (400°C)	

も 727℃であり、安価な 1 次エネルギーの燃焼や設立容易な高温ガス炉の利用が可能である。

その後この種のサイクルは数え切れないほど多数の提案がなされている。なかには実験を伴っていない熱力学的データのみで提案されたものもある。Table 1 にはヨーロッパ原子力共同体の Ispra 研究所 (伊) の C. Marchetti と De Beni(1967) により提案されたサイクル (Mark 1 cycle) も示した。このサイクルは水の熱化学分解法の研究に拍車をかけたものであり、その功績に敬意を表して引用した。彼らの提案するサイクルは通常 Mark 何番 と名付けられている。Table 1 には Mark 4 サイクルも引用した。この種のサイクルにおいては水素を生成する反応が主目的の反応であり、それはこのサイクルの Key Reaction ともいべきものである。その Key Reaction の反応物質としてどのような水素の化合物を持ち込むかが重要になっている。Mark 4 にはその反応物質として硫化水素が選ばれていることから、それを特に引用した。このサイクルは世界的にもかなり注目され、Key Reaction に関する研究もかなり行われている^{83) 91)}。

このような経緯から上述の反応 (22) の研究は水からの水素生成サイクルの Key Reaction として多くの注目を浴びた⁸⁵⁾。

将来的に水素の製造は水素の原料と反応に必要なエネルギーとがいずれも無限に近いと想定できる水と太陽の組み合わせで行うことが究極の目標である。その場合、太陽エネルギーの利用には水素製造反応の熱源と電気分解用の太陽電池が考えられる。他の方法としては、本田らによって発見された光半導体電極法と細菌や藻類によるバイオマス法等の光化学反応の利用に注目しておきたい⁹²⁾。前者は太陽電池と水の電気分解を同時にしているようなことになる。後者はいわゆる光合成とそれで生成した炭水化物からの水素生成である。

水素が世界的に重視されたのは1973年のオイルショックの影響で代替エネルギーの開発が重視されてからである。それ以前にも電気エネルギー支配の社会システムに反省を込めた「水素経済」の構想はあった⁹³⁾。オイルショックと「成長の限界」でのローマ

クラブの警鐘はその構想を理想的なものとして支持するに充分であった。その構想が実現すれば、水素は現状よりもはるかに多量に生産そして利用され、高価なものではなくなると思われる。したがって、水素を利用した技術は飛躍的に普及するはずである。かつての石油問題が陰を潜めた現在、「代替エネルギー」も死語になりかけているが、最近水素はエコエネルギーとして注目を浴びている。以前のオイルショックのように、ほとんど全世界をあげて激しくエネルギーシステムの変革に指向する契機は現れないかもしれない。しかし資源の涸渇はいずれ直面する問題である。水素経済を念頭にいた技術開発はその構想を推進するし、同時にその技術は水素経済の恩恵にあずかるものと考えられる。

5. あ と が き

金属微粉末の特に貴金属のサブミクロンの大きさの微粉末に関して、水溶液からの化学的還元生成を水素還元を主体に整理した。サブミクロン粒子の成長にはかなり凝集現象が重要になっている。そのため 1 次粒子の生成に加えて複雑な様相を呈することも多い。関連する研究は粒子の成長ばかりでなくその化学反応の平衡論あるいは速度論的検討にも及ぶので、本稿はそれらを含めて明快な整理にならなかったきらいもある。しかし、この関連分野で一つの試金石になればと願う次第である。

水素は 2 次エネルギーの分野で電気が圧倒的主体であるのに対して、電気とともに 2 次エネルギーの双壁になり得るものとして評価されたことがある。その変革の勢いはエネルギー資源涸渇の危機感が薄れるとともに弱まりはした。しかし最近ではクリーンエネルギーとして、環境問題からも注目されている。水素がクリーンであることは水溶液の還元による金属微粉末の製造においても不純物の混入を回避しやすい方法として特徴的である。そのプロセスの普及と水素経済社会の到来を期待していきたい。

引 用 文 献

- 1) 吾妻潔他編集：粉末冶金，朝倉書店（東京），(1983)
- 2) ASM Powder Metallurgy Committee: Metals Handbook 9th Edition Vol. 7 Powder Metallurgy, Amer. Soc. for Met.(Ohio) p. 147 151, (1998)
- 3) 行政敬秋：金属粉体の製造について，資源と素材，Vol. 105, No.2, p. 102 106, (1989)
- 4) 斎藤進六監修：超微粒子ハンドブック，フジテクノシステム（東京），(1990)
- 5) 神保元二他編集，微粒子ハンドブック，朝倉書店（東京），(1991)
- 6) 高橋純一：粉体工学会誌，Vol. 29, p. 286 292, (1992)
- 7) 桑原好孝：同上誌，Vol. 30, p. 38 40, (1993)
- 8) 杉本忠夫：同上誌，Vol. 29, p. 912 918, (1992)
- 9) 例えば Demopoulos, G. P. and Pouskouleli, G.: JOM, June, p. 46 50, (1998)
- 10) Jianming Lu, Dreisinger, D. B. and Cooper, W. C.: Cobalt Precipitation by Reduction with Sodium Borohydride, Hydrometallurgy, Vol. 45, p. 305 322, (1997)
- 11) Schlesinger, H. J. and Brown, H. C.: J. Am. Chem. Soc., Vol. 75, p. 186 190, (1953)
- 12) Polyakov, M. L., Samsonova, O. M. and Polyakova, E. M.: Izv. Vyssh. Ucheb. n. Zaved. Tsvetn. Metall., Vol. 6, p. 47 51, (1988)
- 13) Awadalla, F. T., Yin Z. and Pesic, B.: Topical Symp. Innovations Materials Processing Using Aqueous Colloid. and Surface Chemistry, TMS Annu. Meet., (Las Vegas), p. 273 286, (1989)
- 14) Lahoz, G. G., Herruzo, F. G., Maroto, J. M. R. and Rodriguez, J. J.: Wat. Res., Vol. 27, p. 985 992, (1993)
- 15) 例えば Saidia, J., Inoue, A. and Masumoto, T.: Met. Trans. A, Vol. 22A, p. 2125 2132, (1991)
- 16) 牧野 洋：銀微粒子の製造法，公開特許公報，昭 63 179012 (1988)
- 17) 金属微粒子製造法，公開特許公報，昭 63 109106 (1988)
- 18) 金属微粒子製造法，公開特許公報，昭 63 125605 (1988)
- 19) U. S. Patent 3771996, Duch Patent 7114639 (1972), Deutschs Patent 2329352 (1973), British Patent 1420549 (1974) 等。
- 20) 銀微粉の製造方法，公開特許公報，特開平 8 134513 (1996)
- 21) 佐々木仁・木内弘道・小林千香子・黒田洋光・永井忠雄：液相還元法による導体回路用銀微粉末製造法の研究，資源と素材，Vol. 110, p. 1121 1126, (1994)

- 22) 渡辺嘉伸：日本化学会第 76 春季年会講演予稿集 I, p. 556, (1999)
- 23) 金属表面技術協会編：無電解メッキ，朝倉書店（東京），(1968)
- 24) Ferrier, G. G., Berzins, A. R. and Davey, N. M.: Platinum Metals Review, Vol. 29, p. 175 178, (1985)
- 25) 川上和寿・河崎 実・木内弘道・井口 学：資源と素材，Vol. 115, p. 543 546, (1999)
- 26) Forward, F. A.: The Can. Min. Met. Bulletin, Vol. 56, p. 677 684, (1953)
- 27) Mackiw, V. N., Lin, W. C. and Kunda, W.: J. of Metals, June, p. 786 793, (1957)
- 28) 中沢元一：日本鉱業会誌，Vol. 75, p. 42 46, (1959)
- 29) 電気化学便覧，丸善（東京），p. 122, (1985)
- 30) Pourbaix, M.: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, p. 399 402, Pergamon Press (London)
- 31) 中沢元一：電気化学，Vol. 28, p. 246 254, (1960)
- 32) Meddings, B. and Mackiw, V. N.: Unit Process in Hydrometallurgy, Gordon & Breach Sci. Pub. (New York), p. 345 384, (1963)
- 33) Ipatieff, V. N. and Andreevskii, A.: Bull. Soc. Chim., Vol. 39, p. 1405 1408, (1926)
- 34) Jr., Ipatieff, V. N. and Tronev, V. G.: Compt. Rend. Acad. Sci. (USSR), Vol. 1, p. 622 624, (1935)
- 35) Ipatieff, Jr., V. N. and Tronev, V. G.: Compt. Rend. Acad. Sci. (USSR), Vol. 2, p. 29 32, (1935)
- 36) Tronev, V. G.: Compt. Rend. Acad. Sci. (USSR), Vol. 16, p. 317 320, (1937)
- 37) Tronev, V. G. and Bondin, S. M.: Izvest. Sektora Platiny i Drugikh Blagorod. Metal., Inst. Obshchei i Neorg. Khim., Akad. Nauk USSR, Vol. 22, p. 187 193, (1948)
- 38) 例えば Webster, A. H. and Halpern, J.: J. Phys. Chem., Vol. 61, p. 1239 1245 & 1245 1248, (1957)
- 39) 木内弘道・為政博史・牧野 洋・永井忠雄：昭和 61 年度地下資源関係学協会合同秋季大会分科研究会資料 [O], p. 37 40, (1986)
- 40) Sasaki, H., Murakami, T., Kiuchi, H., Nagai, T., Tamemasa, H. and Kawaguchi, S.: Proc. of Int. Sym. on the Production and Processing of Fine Particles, p. 681 690, (Montreal), (1988)
- 41) LaMer, V. K. and Dinegar, R. H.: J. Am. Chem. Soc., Vol. 72, p. 4847 4854, (1950)
- 42) Demopoulos, G. P. and Pouskoulleli, G.: J. of Metals, June, p. 46 50, (1988)
- 43) Demopoulos, G. P. and Pouskoulleli, G.: Proc. the Int. Symp. on Processing and Production of Fine Particles, p. 673 680, (Montreal), (1988)
- 44) M. I. El Guindy, Pergamon Press, p. 477 501, (1983)
- 45) 宮下 昇・安田拓夫・木内弘道：資源と素材，Vol. 110, p. 1089 1093, (1994)
- 46) 木内弘道・坂下浩明・安田拓夫：北海道大学工学部研究報告，162 号，p. 231 240, (1992)
- 47) 安田拓夫・木内弘道・永井忠雄：資源と素材，Vol. 109, p. 523 528, (1993)
- 48) Yasuda, T., Kiuchi, H. and Nagai, T.: Metallurgical Review of MMIJ, vol. 10, p. 46 60, (1993)
- 49) 安田拓夫・木内弘道・永井忠雄：資源と素材，Vol. 109, p. 847 852, (1993)
- 50) 安田拓夫・木内弘道：資源と素材，Vol. 110, p. 221 226, (1994)
- 51) 安田拓夫・木内弘道：資源と素材，Vol. 110, p. 1191 1196, (1994)
- 52) 大角泰章：金属，Vol. 60, p. 7 12, (1990)
- 53) 安田拓夫・木内弘道：資源と素材，Vol. 110, p. 251 252, (1994)
- 54) Knacke, O. and Pawlek, F., & E. Sussmuth: ERZMETALL, Bd. IX, p. 566 575, (1956)
- 55) Bauch, V. G., Pawlek, P. and Plieth, K.: ERZMETALL, Bd. XI, p. 520 527, (1958)
- 56) Knacke, O., Pawlek, F. and Rahmel, W.: ERZMETALL, Bd. XIII, p. 424 429, (1960)
- 57) Arrowsmith, D. J. and Lodge, K. J.: Trans. of the Inst. of Metal Finishing, Vol. 65, p. 120 126, (1987)
- 58) 松岡浩一・木内弘道：資源と素材，Vol. 111, p. 125 130, (1995)
- 59) 相川芳和・木内弘道：資源と素材，Vol. 111, p. 1022 1026, (1995)
- 60) 非鉄金属製錬：講座 現代の金属学，日本金属学会（仙台），p. 138, (1980)
- 61) 同上誌，p. 170
- 62) Unit Process in Hydrometallurgy: Gordon & Breach Science Pub. (New York), p. 204 226, (1964)
- 63) Parker, A. J., Muir, D. M., Amart, Y. C. and Avraamides, J. A.: Hydrometallurgy, Vol. 7, p. 213 233, (1981)
- 64) Klyain, S. E., Naboichenko, S. S., Shumailooa, L. N. and Khudyakov, I. F.: Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., TsvetMet., Vol. 17, p. 27 32, (1974)
- 65) 佐々木仁・辻野二郎・木内弘道・永井忠雄：資源・素材関係学協会合同秋季大会分科研究会資料，S, p. 1 4, (1987)
- 66) 笹田祐司・辻野二郎・木内弘道・永井忠雄：北海道大学工学部研究報告，143号，p. 89 104, (1988)
- 67) 佐々木仁・木内弘道・永井忠雄：金属，Vol. 61, p. 26 29, (1991)
- 68) 木村健二郎・白井俊明：無機化学概論，p. 275, 有斐閣（東京），(1963)
- 69) 田中清一郎監修：貴金属の科学，基礎編，田中貴金属工業（東京），p. 162, (1985)
- 70) 岩波理化学辞典，p. 152, 岩波書店（東京），(1995)
- 71) 木内弘道・牧野 洋・村上孝志・本郷成人：資源と素材，Vol. 115, p. 466 470, (1999)
- 72) 太田時夫監修：水素エネルギー最先端技術，アートワタナベ（東京），(1995)
- 73) 山口 悟・伊藤正美：資源と素材，Vol. 109, p. 1146 1149, (1993)
- 74) 土井博司：同上誌，p. 1150 1153, (1993)
- 75) 例えば，木内弘道・田中時昭：日本鉱業会誌，Vol. 97, p. 113 118（その他多数，当論文引用文献参照），(1981)
- 76) Tanaka, T., Shibayama, R. and Kiuchi, H.: Journal of Metal, Vol. 27, p. 6 15, (1975)
- 77) 田中時昭・木内弘道・芝山良二：日本金属学会誌，Vol. 18, p. 356 361, (1979)
- 78) Kiuchi, H. and Tanaka, T.: Trans. Soc. Min. Eng. AIME, Vol. 262, p. 248 254, (1977)
- 79) 木内弘道・岩崎徹夫・田中時昭：日本鉱業会誌，Vol. 94, p. 479 484, (1978)
- 80) Krishnan, G. N., Marynowski, C. W., Wing, S. S. and Hildenbrand, D. L.: Proc. of the 4th WHEC, 2, p. 533 541, (1982)
- 81) Zaman, J. and Chakma, A.: Fuel Processing Technology, Vol. 41, p. 159 198, (1995)
- 82) 日本鉱業会新しい硫黄固定法研究委員：製錬硫黄の新しい固定法，日本鉱業会（東京），(1981)
- 83) 木内弘道・岩崎徹夫・田中時昭：日本鉱業会誌，Vol. 98, p. 523 528, (1982)
- 84) 木内弘道・中村公・田中時昭：同上誌，Vol. 99, p. 401 406, (1983)
- 89) Kiuchi, H., Nakamura, T., Funaki, K. and Tanaka, T.: Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 7, p. 477 482, (1984)
- 85) 木内弘道：日本鉱業会誌，Vol. 99, p. 593 594 & 598, (1983)
- 86) Raymont, M. E. D.: Hydrocarbon Process, Vol. 54, p. 139 142, (1975)
- 87) Kameyama, T. and Kotera, Y.: Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 17, p. 243 248, (1978)
- 88) Chivers, T., Hyne, J. B. and Lau, C.: Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 5, p. 499 506, (1980)
- 90) Kiuchi, H., Funaki, K. and Tanaka, T.: Thermochemical Decomposition of Hydrogen Sulfide with Nickel Sulfide, Met. Trans., 14B Sept., p. 347 352, (1983)
- 91) Kiuchi, H., Funaki, K., Nakai, Y. and Tanaka, T.: Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 9, p. 701 705, (1984)
- 92) 太田時男監修：水素エネルギー最先端技術，エヌ・ティイー・エス（東京），p. 113 138, (1995)
- 93) J. and L. Bockris 著，魚崎浩平，不破勝訳：石油に変わるエネルギー，講談社（東京），(1978)