

粉体の関与する不均一系反応の工学的研究

石 井 忠 雄*

Technological study on the heterogeneous reactions bearing powdery materials

Tadao ISHII

要 旨

1947～1992にわたって工業反応速度論と熱分析的手法により展開されてきた著者の研究成果を、「粉体の関与する不均一系反応の工学的研究」の表題のもとにとりまとめた。このまとめにおける総数179の研究論文等は次の4章に分類された。(a)総説、解説、著書、(b)研究論文(Ⅰ)粉体の関与する工業反応、(c)研究論文(Ⅱ)酸化物粉体の反応性に関する熱分析的研究、(d)特許。

Abstract

Technological study on the heterogeneous reactions bearing powdery materials have been reviewed on the basis of the author's work between 1947 ~ 1992, which was developed by means of both applied kinetics and thermal analysis. In the review, the 179 research papers were divided into four chapters, (a) review, commentary, or book, (b) research (I) industrial reactions bearing powdery materials, (c) research (II) thermoanalytical studies on the reactivity of oxide powders, and (d) patent.

1. はじめに

粉体の関与する化学反応は、熱分解、転移などの単一粉体の反応、粉体と気体、粉体と液体、粉体と粉体の反応、および粉体触媒の存在下で進行する接触反応、さらにこれらの反応が複合する反応など、工業的に広く行われている極めて重要な不均一系反応である。一方、粉体の反応性は、表面及び内部構造と関係して多くの因子により複雑に影響するため、化学反応の中でも最も困難な研究課題の一つになっている。

著者は、粉体が関与する多くの反応の研究を、工業的応用の観点に立ち、その一部は工業反応装置の設計も考慮にいれて実施してきた。本報告は、著書らの1947～1992年にわたる研究成果を表題のもとにまとめたものである。

第2章は、不均一系粉体反応の特徴と、その研究方法を説明した。まず、等温系実験による反応速度論において、反応を界面反応律速過程と拡散

律速過程の2つの過程にわけ、粉体反応、特に微粉体に対しては界面反応の重要性を説明した。

次に、反応初期に進行する界面反応の研究にたいして、非等温系実験手法である熱分析の有効性を論じた。また、粉体表面にラベルした放射性物質の熱的挙動を追跡するエマネーション熱分析(ETA)を新たに開発し、種々の粉体反応に応用し、反応初期の界面反応性の追究に興味ある方法であることを示した。

第3章は、著者らの研究報告(第4、5章)に基づいてまとめた総説、解説、著書等を年代順に整理し、本研究における著者の考え方を要約した。それらの大部分が粉体反応研究にたいする熱分析法の開発と応用に関するものであり、触媒反応を含めた広範囲の反応に対する研究成果を示している。特に後半はETAの応用に関するものであり、酸化物粉体表面層のキャラクタリゼーションと表面反応性に対するETAによる研究結果である。

第4章は、研究論文(Ⅰ)であり、等温系実験による工業反応速度論に基づいて研究した、種々の粉体の関与する工業反応(酸化バナジウムに

* 校長

よる SO_2 の接触酸化反応，木材糖化反応，石炭及び石炭類の高圧水添反応，シクロプロパンの異性化反応等）の結果である。これらの工業反応は、粉体触媒として関与する場合も含めて、気体、液体、固体などが色々の反応形態で複雑に反応に関与する。工業反応速度論の大きな目的は、それぞれの反応を工業的に最適条件下で進行させるには、どのような装置で、如何なる条件が適当かを検討するための基礎資料としての反応速度の数値の測定にある。この意味から本章では、それぞれの反応の工業反応装置の開発に言及している。

第5章は、研究論文（Ⅱ）であり、酸化物を中心にした粉体の反応性を熱分析的に追究した成果である。先ず、反応系の種類や研究目的に適した熱分析装置（高圧 DTA，ガスフロー DTA，エマネーション熱分析等）の開発を行い、反応系を、単一反応，気－固反応，液－固反応，固－固反応，粉体触媒反応に分けて整理を行った。最後に、エマネーション熱分析により研究した粉体の表面反応性の結果をまとめた。

第6章は、特許であり、主として木材糖化法と高圧 DTA 装置に関するものである。

第7章は、謝辞である。また参考までに、研究の行われた場所及び参加した国際会議を年代順に整理して付記した。

第8章は、第3～6章に記載した研究論文等に対する全文献であり、その番号は各章の研究番号と対応させてある。

2. 不均一系粉体反応の研究

粉体の反応性を追究する目的で実施した工学的研究方法は、等温系実験による工業反応速度論的研究と、非等温系実験に基づく熱分析的研究の二つの分野に大別できる。以下、両者の説明を行うが、詳細は次章の総説、解説等を参照されたい。

2. 1 粉体反応の速度論

以後の理解を容易にするため、粉体が気体または他の粉体などと反応するような典型的な不均一系粉体反応の場合を考え、その反応が次のような簡単なモデルに基づいて進行するものとする。反応系を所定の温度に加熱すると、まず、(i)異相間の界面に於て界面反応が開始し新たな生成物層が形成され、次に、(ii)その生成物層内を反応物が拡散して新たな界面に到達し、再び界面反応により生成物が作られ、次第に生成物層が厚くなっていく。

この2つの化学的と物理的な過程を連続的に繰り返し最終的に反応が完結する。(単一反応の熱分析や、粉体触媒の存在下での接触反応では、一般に界面反応に注目されることが多いが、これらが不均一反応系である限り、何らかの拡散過程にも十分な考慮が必要である)。

いま界面に於ける反応物の濃度を C_i ，その界面反応速度定数を k ，反応物の拡散する拡散層の厚さを x ，拡散定数を D とし、単位面積当りの反応速度 r_R ，および拡散速度 r_D を次のように表す。

$$r_R = kC_i \quad (1)$$

$$r_D = \frac{D}{x} (C - C_i) \quad (2)$$

定常状態に於て、(1)=(2)であるから

$$C_i = \frac{(D/x)C}{k + (D/x)} \quad (3)$$

式(3)を(1)または(2)に代入すると総括反応速度 r_0 は、

$$r_0 = \frac{k(D/x)C}{k + (D/x)} \quad (4)$$

いま、 $D/x \gg k$ のとき、

$$r_0 = kC \quad (5)$$

$D/x \ll k$ のとき、

$$r_0 = \frac{D}{x} C \quad (6)$$

実際に測定している反応速度は r_0 で表され、式(5)、(6)の場合、それぞれ界面反応律速、拡散律速であるという。いま、ある一定の温度で反応を進行させたとき、 k 及び D が一定であるという仮定では、 x が極端に小さいとき、即ち反応の初期段階では(5)式が成立し、実際に測定している反応速度 r_0 は界面反応速度に相当することになる。これまで等温系実験による速度論に基づき広く研究されてきたのは、後期反応段階の(6)式に対応する拡散律速過程であり、初期段階の研究は極めて少ない。この理由は、一般に界面反応段階は迅速に進行するため、等温実験ではその過程を追跡することが困難であるという実験技術的問題が大きいため、粒子全体の反応に対して初期段階の占める割合が小さく無視できると考えられたためと思われる。しかしながら、微粉体になるほど初期界面反応段階の役割は著しく増大し無視できなくなるばかりか、粉体の反応性を支配する場合も生じてくることに注意しなければならない。

2. 2 粉体反応における界面反応

不均一反応において界面反応の重要性を述べたが、その典型的な例として粉体間反応における界面反応過程を考察する。A, B 2種の粉体間反応において、まず反応はA-B間の接触点(接触面)で開始するであろう。しかしながら、この接点のみで反応が起こるとすると次の2つの理由から実際に観察されている反応進行状態を理解することが困難になる。その第1は粉体混合物の接触面は粉体の全表面積と比較して極めて小さいことが知られている。いま粒子間の距離が0.1 nm以下の場合には相互に化学的作用が働くとは仮定してこれを化学的接触面とする。直径1 mmおよび0.1 mmの球状粒子を1 m³の体積に充填したときの接触面の計算値は全粒子面積のわずか $\sim 10^{-6}$ となる。さらに球状でない実際の粉体混合物の電子顕微鏡観察では一般にこの理想的接触面より小さいことは容易に推測できる。その第2はこの接触面の間に生成物層が存在すると粉体間の界面反応はさらに困難となるであろう。このことから迅速な界面反応過程をA-Bの接触面のみにおける反応からは説明できない。

一般に物質の表面拡散は体積拡散より低温で容易に起こりうるから、粒子間の接触面で反応が開始すると共に、一方の反応物が他の粒子表面上に移動するかまたは気相を拡散して、他の粒子全面にわたって界面反応が進行する表面拡散モデルを導入する必要がある。実際に反応途中の試料のSEM観察で、このモデルを裏付けるように生成物層が粒子表面をとりまいている状態をよく見ることができる。気体、液体などの流体と粉体との反応、または気体の接触反応などでは粉体表面上で界面反応が進行することは容易に理解できる。

粉体間反応の動力学的研究に、古くから用いられてきたJanderの速度式(7)は、一方の粒子の全表面が生成物層に覆われると仮定し、その層内を反応物が拡散する拡散律速過程に注目して展開された式である。 α は反応率、 t は時間、 k は速度定数である。

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = kt \quad (7)$$

この式が実際の粉体反応によく適用できることは、反応初期に於て上述の表面拡散モデルが現実に行きっていることを示唆するであろう。

著者も多くの粉体間反応にJanderの式を適用し、反応率と時間の関係が直線関係で表されることを示してきたが、多くの場合この直線は原点に向かわず正側で縦軸を切り、反応初期に於ける迅

速な界面反応律速過程の存在が推察された。

しかしながら、粉体反応における界面反応の研究は、理論的にも実験的にも多くの困難が伴い現在までこの分野の研究は極めて少ない。

Schmalzriedらは巧みな実験装置により、 $AO(g) + B_2O_3(s) = AB_2O_4(s)$ の多くの高温反応系において、等温実験に基づく初期反応過程の速度論的研究を行い、生成物層の厚さが、0.5 μm 程度以下の場合には界面反応律速の直線則が成立する結果を報告している。さらに $AO(s) + B_2O_3(s)$ 型の固相間反応に対し、界面反応による層境界の進行速度の理論的計算を試みている。今、反応中の界面で酸素格子は変化しないと仮定し、BイオンのAO中における移動度 D ($10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$)と緩和時間 τ (1 s)の関数として計算すると、界面の進行速度は1~10 nm/s程度となり、実験結果とオーダーは一致するが、実際の反応には理論計算に用いた単純モデルは適用できないことなど考えると正確な理論計算は不可能に近いと結論している。

著者らは、粉体間反応において、界面反応が極めて速く進行すると仮定し、界面反応律速過程における反応率を α_s として、式(7)の α に $(\alpha - \alpha_s) / (1 - \alpha)$ を代入し、Janderプロットの直線が原点に向かうように試行錯誤法で α_s を算出した。その結果、粉体反応 $Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2 FeVO_4$ において、原料粉体を粒径6 μm の球状として、反応初期の界面反応過程により生成した $FeVO_4$ の厚さ x_s を算出すると、575~650℃において40~240 nmであり、 x_s は反応温度の上昇と共に増大することを示した¹⁵⁴⁾。

また、900℃における $ZnO - Fe_2O_3$ 系粉体反応で粒径の異なるA, B, C, D 4種の Fe_2O_3 を使用し反応率に対する粒径の影響を検討した¹⁴⁷⁾。A, Bは粉碎処理したもの、C, Dは未粉碎で、粒径はそれぞれ1.2, 16.8, 19.2, 73.5 μm である。反応試料を900℃に保持した電気炉に挿入し、試料が所定の温度になった時を反応時間0分とした。結果は粒径の影響が大きく現れ、1.2 μm のA試料では反応時間0分、即ち900℃に昇温する過程で反応率が90%近くにまで達した。これらのデータはすべてJanderの式で整理されたが、得られた直線は原点に向かわず縦軸を正の位置で切る。これから前述の方法で、反応初期の界面反応律速過程により生成した生成物層の厚さを推定すると、試料B, C, Dで約1.1 μm の予想以上の厚さが算出された。試料A

はこれらよりはるかに大きい正確な計算は困難であった。これらの結果は、粒径が小さくなると初期の界面反応過程の役割が増大し、粉体の反応性に及ぼす初期過程の重要性を明確に示している。試料 B, C は粒径がほぼ等しい試料であり、粉碎によるメカノケミカル効果は、高温反応では粒径の影響と比較すると極めて小さいことがわかる。

近年の粉体工学の発展により $1\ \mu\text{m}$ 前後の粉体を実際によく使用される。いま $1\ \mu\text{m}$ 粒径の粉体を考えると、単純計算により粒径の10% (100 nm) の厚さの生成物層は反応率50%に相当する。また $0.1\ \mu\text{m}$ 粒径の超微粒子になると10 nm の表面生成物層が反応率50%に相当し、この薄層の生成過程が粉体の反応性に重要な意味をもつことになる。すでに述べたように、実際の粉体反応において界面反応律速過程で生成する表面生成物層の厚さは、粉体物質、反応温度などにより異なるから簡単には結論できないが、著者らのこれまでの研究では反応初期に於ける数10 nm の表面反応層の形成過程は迅速であり、速度論的に拡散律速として取り扱えない場合がしばしば生じた。

2. 3 粉体反応の熱分析

前節では粉体の反応性研究にたいして初期反応段階における界面反応挙動の追跡が重要であり、とくに微粉体になるほどその役割が増大するが、等温系実験による動力学的手法では実験上多くの困難に当面することを述べた。これに対して、熱分析は等温実験とは本質的に異なる非等温実験に基づく技法である。この代表的な熱重量測定(TG)、示差熱分析(DTA)は、それぞれ反応過程における重量および熱的变化の測定であるから、それらの変化が大きく現れるような粉体反応では初期反応過程を追跡するための興味ある方法となる。一般に酸化、還元、分解を伴う反応系では有効であるが、酸化物粉体間の加成反応には無力の場合が多い。高温 X 線解析法も熱分析の一種であり、結晶化度の熱的变化を追跡する特徴ある方法であるが、反応初期におけるアモルファス状態の観測はできない。さらに熱分析結果はバルクの熱挙動を示すことが多く、粉体の表面層の変化を追跡する目的に対しては得られた結果の考察に注意する必要がある。著者の研究例では $\text{CaSO}_4 + \text{TiO}_2 = \text{CaTiO}_3 + \text{SO}_3$ のような熱分解が共存するような反応に対しては有効に適用された¹³⁷⁾。

2. 4 粉体反応のエマネーション熱分析 (ETA)¹⁸⁾

微粉体の反応性に対する初期界面反応の解明が重要となるが、等温系の動力学的研究ではこの過程の追跡は困難であり、また従来の熱分析も表面反応挙動の研究には不満足が多い。そこで著者は新たに ETA 法の開発を行い、種々の粉体反応に応用し初期過程の研究を行った。ETA 法が非等温系実験の熱分析の特徴をもつと同時に、粉体の数10 nm 厚さの表面層の変化挙動を高温反応状態下で追跡できるからである。

ETA は調節されたプログラムにしたがって物質の温度を変化させながら、その物質から放出される放射性気体を温度の関数として測定する技法である。一般にラドン (エマナチオン) のような放射性気体で固体物質をラベルし、温度の変化に伴うその気体の放出量または放出速度を測定することにより、温度変化に対応する固体のキャラクタリゼーションまたは反応挙動を追跡する目的で用いられている。以下著者が実際に採用した方法に基づいて簡単に説明する。ETA 曲線の測定に使用した装置は、西ドイツ Netzsch 社の ETA 403 - STA 409 型で、ETA - TG - DTA が同時に自動的に測定できる。この装置ではラドンの放出速度 (cpm 単位) が温度の関数として記録される。

粉体表面層にラドンをラベルするため、微量の ^{226}Ra を含有する水溶液 (数 $\mu\text{Ci}/\text{ml}$) に粉体を浸した後に乾燥すると ^{226}Ra が粉体表面に均一に吸着する。この状態で約1ヶ月間保持すると α 壊変に伴う反跳エネルギーにより ^{222}Rn が50 nm 以下の表面層の格子間に飛び込み、 ^{226}Ra との間に放射平衡が成立する。ETA 実験とはこの状態にしたラベル試料を一定速度で昇温しながら ^{222}Rn の放出挙動を温度の関数として測定することである。粉体の表面からの ^{222}Rn の放出挙動は原理的に次の2つに分けて考えることができる。E_r : 粉体表面に吸着されている親核種 ^{226}Ra から、反跳エネルギーにより ^{222}Rn が直接外部に放出する過程。E_d : 粉体表面層の格子内に存在する ^{222}Rn の体積拡散により外部に放出する過程。しかしながら多結晶体微粒子の集合体としての粉体では複雑であり、一度放出したラドンが隣接する粒子により二次的に影響されたり、粒子間の間隙や解放型の細孔中の拡散過程等が新たに起こり、粒子の分散度、形態などにも依存することになる。いまこの項を E_p とすると全放出量 E は

$$E = E_r + E_p + E_d \quad (8)$$

室温での E_d は無視できるから、室温での全放出量 E_{25} は

$$E_{25} = E_r + (E_p)_{25} \quad (9)$$

一個の単結晶のような単純系では $(E_p)_{25}$ は無視できる。

いまラベル試料を昇温したとき各温度における E_T を考えてみよう。反跳エネルギーと比較して熱エネルギーは無視できるほど小さいから、 E_r は温度により事実上変化しない。したがって

$$E_T = E_r + (E_p)_T + (E_d)_T \quad (10)$$

固体の融点 T_m (K) の40~50%より低温域では経験的に E_d は無視できることがわかっているから、この低温域での E_T の変化は $(E_p)_T$ に対応する。これに対して $(0.4 \sim 0.5) T_m$ 以上の温度域では $(E_d)_T$ が重要となる。単結晶のような単純系では、昇温過程で転移、分解などの変化がない場合には E_d に起因する単一の ETA ピークが期待され、ピークの理論的考察が可能となる。

一方、実際の粉体系では、粒界、空孔、欠陥、不純物などを含み、また、粒子の形状、粒径も不均一であり、ラドンの放出挙動は複雑で ETA 曲線は各温度域に複数のピークとして現れることが多い。Matzke は多数のイオン性結晶に対して実測し、ラドンの体積拡散による放出 E_d は固体の融点 T_m (K) の40~50%の温度で開始することを見出している。この温度がそれらの固体の格子原子の自己拡散の始まる温度 T_{sd} とほぼ一致することは興味深い。

著者はこの ETA ピークの挙動から多くの酸化物粉体表面層の熱的キャラクタリゼーションを行った。また2種の粉体、A、Bの一方をラドンでラベルし、この両者を混合して反応させたときの ETA 曲線の解析から粉体の表面反応性を追究した。この場合、(a)ラベルした物質 A * とラベルしない他の物質 B を常温で混合して調製した反応試料 A * - B において、原理的に B は A * から放出するラドンにより部分的にラベルされることになるが、実際上はその量は小さく、反応時における混合体の ETA 曲線は A * の変化挙動として測定された。この事実は混合系の表面反応挙動を考察する上で極めて好都合であり、反応中の粉体の挙動を A または B の個別の挙動として考察することができた。(b)ラドンの体積拡散の開始する温度 T_{sd} で開始する ETA ピークは表面反応性の考察に重要であり、したがって反応物質の融点 T_m が重要な物性値である。(c) T_{sd} より低温域のピークは高温域での粉体反応には直接的に

は関係しないが、表面のキャラクタリゼーションや吸着や触媒反応性等には重要な意味をもつ。

3. 総説、解説、著書等

この章では、著者の研究論文(第4、5章)に基づいて記述した総説、解説および著書などをまとめた。以下、文献番号、表題、発表年、基礎となる著者の研究論文番号、内容の概略などを示す。

1. 森林資源による化学工業(1955)。

野口研究所では塩酸法木材糖化の工業化試験を計画中であり、製品の予想原価を示した。この結果、主製品(結晶ぶどう糖)、副製品(フフラール、酢酸、精製糖蜜)を日本の市価の半分にしてアメリカの市価より安くしても採算はとれる。従って木材糖化工業を確立し、大規模に発展させれば、日本の眠れる森林資源を開発し、食料問題の解決、合成繊維の発展に寄与することが大きく、国際収支に余裕を与え、日本の経済自立に確固たる基礎を与えるであろう。また未開発資源の高度加工工業の発展は失業問題を解決する途を拓くであろう(1992年の日本の現状と比較し興味深い)。

2. 非等温測定データの反応速度の求め方(1966). 32, 33, 38, 52, 56, 57, 59.

反応速度論は化学反応が温度、圧力、組成などの反応条件にどの様に影響されるかを追究するものであるが、化学技術者にとっては、実際にその反応を進行させる反応装置の操作設計の基礎となる反応速度の数値を求める目的で工業反応速度論が興味の対象となる。反応速度論的研究は、一定温度における組成変化を追跡するのが通常とられる方法であるが、特に高温反応においては、等温条件を満足させることは容易ではない。そこで等温測定に代わって、非等温実験により反応速度を求める方法を考えてみた。その1は、反応時における反応装置の温度分布より反応速度の数値を推測する試みであり、第2は熱分析による反応速度の測定である。

3. 工業反応速度論的研究に対する示差熱解析の応用(1967). 2, 57, 59, 60.

広範囲に空気流量を変化させたガスフロー DTA 装置による $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ の脱水反応、 UO_2 の空気酸化反応、および 200 kg/cm^2 , 500°C まで使用できる高圧 DTA 装置によるベンゼン、ジフェニルエーテルの高圧液相水添反応の DTA 曲線を測定し、Kissinger の方法により速度論的データを求め、従来の等温測定の結果と比較して、こ

の方法の適用範囲、結果の精度などを検討した。

4. 石炭化学における工業反応速度論的研究 (1968). 2, 57, 60, 61, 86.

反応工学のめざましい発展により、合理的な反応装置の解析が広範囲にわたって実施されている。近年石炭化学の分野でも速度論的研究が盛んになりつつある。著者らの研究室で実施されている、石炭の高圧水素化分解反応、抽出反応などの工業反応速度論的研究、および速度論的研究に対する示差熱分析法の応用などについて論じた。

5. 工業反応における Macrokinetics (1969). 2, 3, 4, 32, 33, 36, 37, 38, 40, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 57, 60, 61, 62, 63, 64, 66, 67, 86, 148, 149.

Macrokinetics は、所望の物質を生産するための工業条件下での反応速度論を意味し、microkinetics の目的とする反応機構の解明より、むしろ実際の反応装置内でおこる広範囲の物理的および化学的条件下での反応速度の数値をうるのがまず興味の対象となる場合が多い。この意味から、亜硫酸ガスの接触酸化反応、木材糖化反応、シクロプロパンの異性化反応、石炭の高圧水素化分解反応、石炭の溶媒抽出など種々の工業反応の速度論的研究を行い、また示差熱分析法で多くの工業反応を追跡した。これらの結果をまとめ、工業反応速度論の意義と、その結果から発展した反応工学的な知見をのべた。

6. 固体触媒反応の研究に対する熱分析の応用 (1970). 2, 3, 40, 60, 61, 86, 148, 149.

工業触媒はそのおかれる複雑な環境状態下における性能が問題となるため、新しい触媒を選択、開発することは容易な仕事ではなく、多くの試行錯誤の繰り返しと、好運に恵まれた発見に基づくものが多い。しかも、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如何なる物理、化学的変化を経過するのかといった、所謂 working state における触媒自体の固体物性論的変化については何らの知識も得られない。著者は、広範囲の温度領域にわたって迅速に変化を追跡できる DTA による方法が、単なる迅速な触媒の評価方法であるにとどまらず、working state における触媒自体の変化に対する何からの知識をうることができると考え、多くの触媒反応に熱分析を応用した。

7. 触媒の研究に対する熱分析 (高圧 DTA およびガスフロー DTA) の応用 (1972). 2, 3,

57, 60, 61, 86, 87, 88, 91, 148, 149, 150, 151, 152.

高圧下の雰囲気中で測定できる DTA 装置、および腐食性ガスも含めて任意の気体を流通しつつ測定できる DTA 装置を試作し、単に精度などにとらわれず、対象とする反応系と研究目的に応じて多くの化学反応の研究に適用した。その中で触媒反応に焦点を絞りまとめたものであり、触媒の working state における挙動を追跡できる点で、新しい触媒研究方法として特色あることを示した。

8. 反応状態下における固体の反応活性に関する研究 (1972). 3, 86, 87, 88, 89, 120, 151, 152.

固体の反応活性を論ずる場合、その反応に関与する固体が実際の反応状態下にある時の知見にもとづきことが最も望ましいことである。著者らが開発したガスフロー DTA はこの目的にたいして極めて有力な手段であり、これを粉体の熱分解反応、転移反応、加成反応、粉体触媒反応などに適用した結果をまとめた。

9. Studies on catalysts and catalytic reactions by gas-flow DTA and high-pressure DTA (1974). 60, 61, 86, 87, 88, 90, 91, 92, 107, 148, 149, 151, 152.

ガスフロー DTA と高圧 DTA を新たに開発し、装置の性能と特徴を検討し、 SO_2 の酸化反応にたいする V_2O_5 触媒、 KClO_4 の熱分析にたいする Fe_2O_3 触媒、芳香族化合物および石炭の高圧水添反応にたいする種々の触媒作用を反応状態下において考察した。

10. 固相熱分解反応に対する酸化鉄の添加効果 (1975). 86, 91, 93, 121, 126, 128.

固体の熱分解反応は、(i)核生成、(ii)生成核と反応物の界面における反応による核の成長と反応界面の増大、(iii)核が互いに重なり合い反応界面が縮小、の3段階を経て進行すると考えられている。したがって、熱分解反応には(ii)の界面の性質が重要な因子となる。いま、この固体に別の固体を添加すれば、反応固体と添加物との接触界面ができるので分解反応速度が影響される。 $\text{KClO}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ 系について、 KClO_4 の分解開始温度と Fe_2O_3 の調製温度との関係について考察した。

11. 熱分析の工業化学的応用 (1975). 7, 60, 61, 86, 87, 88, 91, 107, 148, 149, 150, 151, 152.

熱分析は反応状態における化学反応の研究に魅力ある手法である。研究対象の反応や、研究目的

に応じて最も適する装置を試作して試みる事が重要である。この意味で、気体流通系 DTA（ガスフロー DTA）と密閉系 DTA（高圧 DTA）装置を試作し、多くの反応の研究に適用した。

12. 酸化鉄，酸化アルミニウムの反応性に対する調製履歴，不純物の影響（1977）. 91, 107, 128, 129, 130.

酸化鉄，酸化アルミニウム粉体は，その調製方法の相違により粒子の大きさ，表面積のみならず化学的な反応性に極めて大きな変化が生じる。反応性に影響する因子は複雑で，現在は反応性の制御や反応性の異なる粉体の調製が経験的に行われている。 Fe_2O_3 については KClO_4 の熱分解反応の触媒活性， Al_2O_3 については ZnAl_2O_4 の生成反応性を検討した。

13. 固体の反応性に関する熱分析的研究（Ⅰ）
単一固体反応および固体－気体反応（1978）. 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 86, 87, 88, 89, 90, 92, 93, 94, 107, 108, 109, 110, 111, 112, 113.

14. 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触媒反応（1978）. 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 40, 91, 93, 96, 97, 98, 111, 112, 120, 121, 122, 123, 124, 125, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 133, 151, 152, 154.

北大工学部応用化学第六講座創設（1967）以来10年にわたる研究成果を表題のもとに2編にわけて整理したものである。

15. 粉体の反応性－初期反応過程の重要性－（1980）. 9, 11, 13, 14, 88, 120, 123, 124, 127, 131, 132, 134, 137, 138, 154.

粉体の反応性に対する初期反応過程の重要性に注目し，著者らの研究の粉体間反応結果に基づき考察した。特に微粉体を使用する場合は，反応性に対する初期界面反応の役割は増大するため，粉体反応における界面反応過程を解明する新しい研究手法の開発が必要である。

16. 熱分解により生成した酸化物粉体の反応性－反応性に対する調製履歴の影響と熱分析の応用について－（1981）. 6, 7, 8, 9, 11, 13, 14, 15, 88, 93, 96, 97, 99, 114, 115, 116, 122, 128, 132, 137, 138.

粉体の反応性はその表面および内部構造と関連して多くの因子が複雑に関連するため，粉体の調製履歴に大きく影響されると同時に，反応時の雰囲気，混合条件，温度などの反応環境により著し

く変化する。著者らの研究結果に基づき，種々の条件で各種塩類または水和物などの熱分解により調製した種々の金属酸化物粉体（ MgO ， Al_2O_3 ， CaO ， BaO ， TiO_2 ， Fe_2O_3 ， UO_2 ， V_2O_5 ）の反応性を熱分析的に研究し，その調製条件と関連してまとめた。複雑な因子の総合されたものとしての反応挙動を，「ありのままに見る」意味からも熱分析が見直されてよいと思う。

17. 粉体の反応性－金属酸化物粉体の研究方法を中心として－（1982）.

「粉体の反応性とは何か」を解決する研究手法を中心に筆者の考え方を述べた。初期反応過程の重要性と，この追究に対する熱分析，特に1983に北大に設置予定の ETA 装置による界面反応過程の研究に対する期待を述べた。今世紀の始めまではギリシャの哲学者 Aristoteles の昔から，

“Corpora non agunt nisi liquida”（液体が関与しないかぎり，固体だけでは化学反応は起こらない）と信じられてきた。固体と固体との間に反応が起こりうることを始めて実証したのは，スウェーデンの物理化学者 J. A. Hedvall が CoO-ZnO 系粉体反応の論文を *Berichte* 誌（1912）に発表した時であり，これが固体の反応性についての歴史的原点であるといわれる（谷口，巻頭言，1975）。しかしながら，粉体の反応性に対する粒子表面層の2次元融体の役割の重要性に注目するとき，筆者は再び紀元前に遡る Aristoteles の dogma の昔へ迷い込む誘惑をしきりに感じる。

18. エマネーション熱分析（ETA）（1984）. 15, 155.

V. Balek は ETA 法の詳細な解説と応用に関する総説を報告している（1978）。Impregnation 法により親核種として ^{226}Ra （一部 ^{228}Th ）を用いて実施した著者の経験をもとに，Balek の解説に基づき，粉体の反応性研究を目的として ETA 法の解説を行った。これまで極めて困難であった高温状態下における粉体表面層の挙動の追跡に興味ある方法であることを示した。

19. 反応状態下における金属酸化物粉体の初期反応性に対する熱分析的研究－ $\text{TiO}_2-\text{BaSO}_4$ ， $\text{TiO}_2-\text{BaCO}_3$ 系－（1984）. 18, 132, 138, 155.

粉体反応性にたいする界面反応の重要性に注目し，DTA，TG，高温 X 線回折，ETA などの熱分析を使用し，粉体反応の初期反応性の測定を行った。初期反応段階における界面反応は， BaSO_4 または BaCO_3 が TiO_2 と共存する中間相を経過して複酸化物を生成する化学反応と関連する

ように思われる。

20. 固体化学反応研究における最近の進展
— 酸化物粉体反応における界面反応の役割 —
(1984). 15, 18, 132, 135, 154, 155.

酸化物粉体反応研究の歴史的背景を説明し、粉体間反応における界面反応の役割の重要性を指摘し、その研究方法として熱分析、とくに ETA 法による研究成果の展望を行った。第10回固体の反応性に関する国際会議 (Dijon, 1984) の招待講演10件の半数が、固体の表面、界面、粒界の挙動に焦点を合わせていることを紹介した。

21. エマネーション熱分析。エマネーション熱分析の無機材料への応用 (1985). 18, 155.

熱分析の解説書。文献27はこの改訂版。

22. 高温反応状態下における金属酸化物粉体の反応性とその表面反応挙動の熱分析的研究 (1989).

昭和57～59年度科研費 (21,300千円) にたいする研究成果報告書。Netsch 社製、ETA-TG-DTA 同時測定装置 (ETA 403 - STA 409 型, 25～1600℃) の北海道大学アイソトープ総合センターへの設置と研究成果 (1983～1985の講演および論文)。

23. ソ連のメカノケミストリー研究 — 粉体の反応性とメカノケミストリー — (1987). 18, 155, 157, 158, 159.

1986年8月21日～23日、ソ連ノボシビルスク市で開催された、「メカノケミストリーに関する日ソセミナー」の報告と、著者の発表論文「酸化物表面層の ETA」の解説。メカノケミストリーは、粉碎といった機械的操作による物質の変化を追究する領域と思われるが、著者のような化学屋にとっては、ソ連のメカノケミストリーには鉄と力のもと打ち砕く強力なパワーを感じる。

24. エマネーション熱分析と微粉体の表面反応性 (1987). 18, 21, 159, 163.

ETA 法による微粉体の表面反応性に関する著者の研究を紹介した。製品としての ETA 装置は高価であるが、気体流通型の TG-DTA 装置にラドン検出装置を付加すれば、手製の ETA 装置ができる。わが国でも研究目的に適応した ETA 装置の開発と、これによる研究の発展を期待する。

25. The role of near-surface on the reactivity of metal oxide powders in solid-solid reactions — Applications of emanation thermal analysis — . (1988). 123, 131, 132, 135, 137, 138, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161.

固体—固体反応における酸化物粉体の反応性に

関しての表面層の役割は、粒子径の減少と共に増大する。親核種に²²⁶Raを使用する ETA 法が、異なる調製履歴をもつ種々の粉体の表面層の熱的キャラクタリゼーションの研究に応用された。さらに、これらの物質の表面反応性を考察するために、ETA 法により粉体の混合物におけるラベル試料の高温状態下における熱挙動が追跡された。単一粉体として Al₂O₃および Fe₂O₃が、混合系として Fe₂O₃—ZnO, BaCO₃—TiO₂および Fe₂O₃—Al₂O₃が代表例として示された。これらの結果、ETA は粉体の表面のキャラクタリゼーションや、初期反応過程に於ける界面反応過程にたいして有益な知見を与えることを示した。

26. 高温反応状態下における微粉体表面層の評価に対するエマネーション熱分析法の開発 (1988).

昭和61, 62年度科研費 (8,900千円) にたいする研究成果報告書。ETA による、1985～1988の論文、口頭発表、出版物など。

27. エマネーション熱分析。エマネーション熱分析の無機材料への応用 (1989). 18, 155.

文献21の改訂版。

28. 粉体の表面反応性とキャラクタリゼーション (1989). 16, 18, 21, 25, 132, 154, 157, 158, 159, 163, 164, 165, 166, 167.

粉体の界面反応は微粉体の反応性に重要な役割を持つ。ETA 法を使用して、種々の固体—固体反応系における表面反応性を、その反応に関与する粉体の熱的キャラクタリゼーションに基づいて研究された。ETA 法を初期反応段階で進行する界面反応過程に関する有益な知見を与えることがわかった。

29. 思い出すままに — 工業反応を追いかけて40年 — (1989).

北大工学部卒業後の研究を振り返り、個々の研究結果はそれぞれの報告書にゆずり、思い出すままに40年の心の流れを振り返ってみた思い出の記である。主要業績目録を添付した。

30. 熱分析の工業プロセスへの応用 (1992). 18, 28, 60, 83, 86, 88, 107, 111, 113, 132, 148, 150, 151, 157, 159, 163, 164, 165, 166.

文献11の改訂版。ETA 装置とその応用の追加。

31. Thermoanalytical study on surface reactivity and characterization of oxide powders at elevated temperatures (1992). 47文献。

酸化物粉体の表面反応性とキャラクタリゼーションに関する著者の研究 (1967～1992) を取りまとめた。ガスフロー DTA と²²⁶Ra を使用する

エマネーション熱分析が高温における粉体の表面挙動の研究に有効であった。結果は次のようにまとめられた。(i)粉体の反応性、特に $1\ \mu\text{m}$ より小さな粒径の微粉体の反応性の研究にたいしては、粉体表面層の熱的キャラクタリゼーションに基づいて、高温状態下に於ける表面挙動を追跡する必要がある。(ii)非等温系の実験手法として、DTA, TG, 高温 X 線回折法 (HTXRD) などの熱分析が、種々の酸化物粉体の初期反応性の研究に用いられた。(iii)試料層中を種々のガスが流れるように工夫したガスフロー DTA 装置を開発し、単一固体、固体-気体、固体-固体、固体触媒反応など多くの反応系の研究に応用し、粉体の熱的挙動を追跡することができた。さらに TG, HTXRD, SEM 等により DTA の結果の意味を検討した。(iv)²²⁶Ra を用いる ETA 法を開発し、粉体表面層のキャラクタリゼーションを行い、固体-固体反応系に於ける粉体の表面反応性を追跡した。ETA 結果は 1500°C までの昇温過程での粉体表面層 ($<50\text{ nm}$) の熱的挙動の追跡を可能にした。(v)粉体間反応の初期反応段階において、構成物質である粉体の T_g 温度 (格子原子の自己拡散の開始温度) 以上の温度で反応成分の表面拡散が起こる反応モデルを提案した。(vi)粉体反応において、反応性を増大させる最も重要な因子は粒径である。この理由は表面層で起こる表面反応の役割が、粒径の減少に伴い著しく増大するためである。

4. 研究論文 (I) 粉体の関与する工業反応

4. 1 酸化バナジウム触媒による SO_2 の酸化反応と接触反応装置

(a) 硫酸転化器の工業反応速度論的研究

32. 断熱型接触式硫酸転化器の反応速度論的解析 (1950).

33. モンサント型硫酸転化器の工学的解析とその見地からみた工業用バナジウム触媒の性能試験方法に対する批判 (1951).

(b) 排ガス中の低濃度 SO_2 の回収

34. 排ガス中の低濃度亜硫酸ガスの回収 (I) 塩基性硫酸アルミニウムに依る低濃度亜硫酸ガスの吸収 (1952).

35. 排ガス中の低濃度亜硫酸ガスの回収 (II) モンサント及びブルギ式転化炉による 3.5% 亜硫酸ガスの接触酸化 (1952).

(c) V_2O_5 触媒の性能の工学的考察

36. 接触硫酸製造用バナジウム触媒の性能向上に関する研究 (1953).

37. 接触硫酸製造用バナジウム触媒の性能向上に関する研究 (I) 触媒の活性変化について (1955).

38. 被毒バナジウム触媒による亜硫酸ガスの酸化反応の工学的研究 (1965).

39. Kinetics of the oxidation of sulfur dioxide with a poisoned commercial vanadium catalyst (1966).

40. 工業触媒の性能試験に対する工学的考察 (1966).

4. 2 木材糖化反応と流動法反応装置

41. 流動法の工業的応用 - 流動法による木材糖化試験 - (1955).

42. Wood sacchatification by hydrogen chloride gas process (1961).

43. HCl ガス法木材糖化の分析法に関する検討 (1966).

44. HCl ガス法木材糖化の前加水分解処理 (1966).

45. HCl ガス法木材糖化の主糖化反応 (1966).

46. HCl ガス法木材糖化の塩酸回収 (1966).

47. HCl ガス法木材糖化の後加水分解処理 (1966).

48. HCl ガス法木材糖化 - 流動層による糖化試験 - (1966).

49. HCl ガス法木材糖化 - 気流法による糖化試験 - (1966).

50. HCl ガス法木材糖化 - 糖液の精製と糖類の結晶析出試験 - (1966).

51. 泥炭の化学的利用 - 糖化反応に対する考察 - (1966).

4. 3 シクロプロパンの異性化反応と流動層反応装置

52. Effect of packing on the catalytic isomerization of cyclopropane in fixed bed and fluidized bed (1965).

4. 4 石炭及び石炭類の高圧水素化分解反応と反応装置

(a) 高圧水素化分解反応

53. 石炭の高圧水素化分解 - 北大における研究 - (1962).

54. 連続装置による石炭の高圧水素化分解

- (1964).
55. 石炭の高圧水素化分解反応速度 (1964).
57. 石炭の高圧水素化分解速度 (1965).
58. Reaction kinetics of coal hydrogenation under high pressure (1966).
66. 石炭の高圧水素化分解反応機構 (1967).
71. 石炭の高圧水素化分解反応における溶媒効果 (1970).
72. 石炭の高圧水素化分解における昇温速度の影響と初期反応速度 (1971).
73. 北海道炭の高圧水素化分解反応 (1972).
74. 高分解能 NMR による石炭の無触媒高圧水素処理反応過程の研究 (1972).
75. 太平洋炭の高圧水素化分解反応機構 (1972).
76. 重質残油の赤泥触媒による水素化分解および脱メタル反応 (1976).
77. Mechanism of high-pressure hydrogenolysis of Hokkaido coals (Japan). 1. Simulation of product distributions (1976).
78. Mechanism of high-pressure hydrogenolysis of Hokkaido coals (Japan). 2. Chemical structure of products (1976).
81. The effect of hydrogen pressure on the hydrogenation reaction of coal (1977).
82. 宗谷 (天北) 炭の高圧水素化分解反応機構 (1977).
83. Instrumental studies of coal liquefaction (1979).
85. 住吉炭の高圧水素化分解反応機構 (1980).
- (b) 反応装置
62. 気泡攪拌加圧反応器の混合特性 (1966).
63. 気泡攪拌反応器の混合特性に対する粘度の影響 (1967).
64. 気泡攪拌加圧反応器の気泡と混合特性 (1967).
65. Longitudinal mixing in a gas bubble column under pressure (1967).
- (c) 熱分析の応用
56. An apparatus for the differential thermal analysis under high pressure and its application to the study of coal hydrogenation (1965).
59. 高圧示差熱分析装置の試作と石炭水素化分解反応の熱的研究 (1964).
60. 高圧示差熱分析装置に関する研究 — 芳香族化合物の液層高圧水素添加反応に対する応用 — (1966).
61. 工業反応速度論的研究に対する示差熱解析の応用 — 芳香族化合物の液層高圧水添反応 — (1967).
- (d) その他
67. 石炭のピリジン抽出速度 (1968).
68. 石炭類のアルカリ水溶液中における電解還元処理 (1968).
69. ジメチルスルホキシド溶媒におけるリグニンモデル物質の高分解能 NMR スペクトル (1969).
70. MW リグニンおよびチオリグニンの高分解能 NMR スペクトルとリグニン構造解析法への応用 (1969).
79. The heat of hydrodesulfurization reaction of heavy oil (1975).
80. 一酸化炭素加圧下における炭素析出反応について (1975).
84. 石炭の加熱処理過程における鉱物質の挙動 (1980).
- ## 5. 研究論文 (Ⅱ) 酸化物粉体の反応性に関する熱分析的研究
- ### 5. 1 熱分析装置の開発
60. 高圧示差熱分析装置に関する研究 (1966). 前出
86. 気体流通系における示差熱解析 — $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ の脱水および UO_2 の酸化反応 — (1967).
18. エマネーション熱分析 (ETA) (1984). 前出
- ### 5. 2 単一反応 — 熱分解, 転移反応, および反応にたいする添加物の影響と生成物の反応性 —
87. シュウ酸カルシウムの熱分解に対する塩素酸カリウム添加の効果 (1971).
88. 塩化マグネシウム 6 水和物の熱分解反応と生成酸化マグネシウムの反応性 (1971).
89. 含水マグネタイトの酸化および転移反応に対する添加金属イオンの効果 (1971).
90. シュウ酸塩の熱分解に対する塩素酸カリウムの添加効果 (1973).
91. Phenomenological study of the catalytic thermal decomposition of potassium perchlorate by iron(II) oxides with different preparing histories

(1974).

92. 塩素酸カリウムが存在下におけるシュウ酸塩 (MC_2O_4 , $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) の熱分解挙動 (1974).

93. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の熱分解により生成した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への転移反応および ZnAl_2O_4 生成反応 (1974).

94. 気体流通式 DTA による NH_4VO_3 の熱分解反応 (1975).

95. Thermoanalytical study of the reactivity of ferric oxides in the systems of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-KClO}_4$ and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2$ (1977).

96. Effect of metal oxide additives on the thermal decomposition of perchlorates, oxalates and hydroxides (1977).

97. Influence of temperatures and starting materials used to prepare $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on its catalytic activity at the thermal decomposition of KClO_4 (1977).

98. Influence of preparation atmospheres and doping of metal ions on the catalytic activity of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on the thermal decomposition of KClO_4 (1978).

99. Kinetics of the dehydration of boehmites prepared under different hydrothermal conditions (1980).

100. Reactivity of amorphous aluminas prepared by the thermal decomposition of aluminum chloride and nitrate (1981).

101. SEM observation of the thermal decomposition processes of KClO_4 , KClO_3 , KBrO_3 , KIO_4 and KIO_3 in the presence of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1981).

102. Effect of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ additive on the thermal decomposition of salts of halogen oxoacids, oxalates, azide, permanganate, and oxides (1981).

103. The effect of Cr^{3+} and Fe^{3+} ions on the transformation of different aluminum hydroxides to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1983).

104. development of duplex structure of magnetite sintered in nitrogen (1985).

105. TG and DTA studies on the thermal decomposition of $\text{KClO}_4\text{-}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixtures (1986).

106. Thermoanalytical study on the catalytic effect of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on the thermal decomposi-

tion of KClO_4 (1986).

5. 3 気一固反応

(a) 空気酸化反応

89. 含水マグネタイトの酸化および転移反応に対する添加金属イオンの効果 (1971). 前出

115. Thermoanalytical study on the oxidation of uranium dioxides derived from uranyl nitrate, uranyl acetate and ammonium diuranate (1979).

118. Oxidation kinetics of zirconium carbide at relatively low temperatures (1990).

(b) 水素還元反応

114. Influence of the preparation history of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on its reactivity for hydrogen reduction (1979).

(c) 塩素化反応

107. Thermoanalytical study on the chlorination of magnesium-containing ores (An application of a simple gas-flow DTA technique) (1974).

108. MgO の塩素化反応速度 (1974).

113. DTA study of the chlorination of bauxite (1977).

116. Thermoanalytical study on the chlorination of hydrated aluminas and transition aluminas (1979).

117. DTA study of the chlorination of fly ash and bauxite in the presence of carbon (1982).

(d) SO_2 との反応

109. 固相アルミン酸ナトリウムと二酸化硫黄の反応 (1974).

110. 固相アルミン酸ナトリウムと SO_2 の反応により生成するアルミナの性質 (1975).

111. $\text{MgSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固相反応によるアルミン酸マグネシウムの生成と SO_2 に対する反応性 (1975).

112. $\text{CaSO}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系固相反応によるアルミン酸カルシウムの生成と SO_2 に対する反応性 (1975).

5. 4 液一固反応

119. Heat of immersion of iron (II) oxides in water at 25°C (1982).

5. 5 固一固反応

(a) 添加物, 雰囲気, 反応環境の影響

120. 酸化マグネシウム-酸化アルミニウム系固相反応に対する塩化マグネシウムの効果 (1972).

122. MgAl_2O_4 の生成反応に及ぼす水蒸気の影響 (1973).

123. Effects of additives on solid state reaction (I) A kinetic study of the effects of halides of the formation of MgAl_2O_4 (1974).

124. Effects of additive on solid state reaction (II) A thermoanalytical study of the effect of fluorides on the formation of MgAl_2O_4 in initial stage (1974).

125. Effects of additives on solid state reaction (III) Effects of halide additives on the formation of MgFe_2O (1976).

129. The effect of chlorine or its compounds on the reaction of η - Al_2O_3 with ZnO (1975).

131. Thermoanalytical study of the solid state reactions in $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ systems (1977).

134. Effects of fluoride additives, LiF , NaF and CaF_2 , on the solid state reactions in the $\text{MgO} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ systems (1979).

135. Application of DTA to the reactivity measurements of solids (1982).

142. Effect of procedures used for mixing powdery reactions on ZnFe_2O_4 formation (1986).

143. $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MeO}$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$) 系粉体反応の速度に対する反応物粉体の混合比の影響 (1987).

145. $\text{CuO} - \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系粉体反応に対する反応試料の混合方法, 混合比及び成形圧の影響 (1988).

146. An alternative route to copper antimony oxide, $\text{Cu}_9\text{Sb}_4\text{O}_{19}$ (1989).

(b) 反応物粉体の調製履歴, 種類の影響

121. ZnFe_2O_4 の生成反応に対する $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ の調製温度の影響 (1973).

93. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ の熱分解により生成した $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ の $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ への転移反応および ZnAl_2O_4 生成反応 (1974).

前出

126. 昇温 X 線回折法による $\text{V}_6\text{O}_{13} - \text{V}_2\text{O}_3$ および $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$ 系の反応過程 (1975).

111. $\text{MgSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系固相反応によるアルミン酸マグネシウムの生成と SO_2 に対する反応

性 (1975). 前出

112. $\text{CaSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系固相反応によるアルミン酸カルシウムの生成と SO_2 に対する反応性 (1975). 前出

127. Thermoanalytical study of the solid - state reactions between calcium sulfate and metal oxides (1977).

128. Reactivity of η -, γ -, and $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ for ZnAl_2O_4 formation (1975).

130. Reactivity of δ - and $\theta - \text{Al}_2\text{O}_3$ for ZnAl_2O_4 formation (1976).

132. Thermoanalytical study of solid state reactions between CaSO_4 and metal oxides (1978).

133. $\text{CoSO}_4 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系固相反応による CoAl_2O_4 の生成と SO_2 に対する反応性 (1978).

136. $\text{SO}_2 - \text{CO}$ 系反応における金属酸化物混合体の反応性 (1980).

137. The reactivity of TiO_2 with different preparation histories in solid-state reactions in $\text{CaSO}_4 - \text{TiO}_2$ systems (1980).

138. The reactivity of TiO_2 (rutile and anatase) for the solid-state reactions with BaSO_4 and BaCO_3 (1980).

100. Reactivity of amorphous aluminas prepared by the thermal decomposition of aluminum chloride and nitrate (1981). 前出

139. Reactivity of Fe_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ mixture for reduction of SO_2 with CO (1982).

140. Thermoanalytical study on the reaction of the $\text{CuO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (η , γ , and α) systems (1984).

141. Reactivity of η -, γ - and $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ for CuAl_2O_4 formation (1984).

144. The influence of preparation conditions of powder mixtures on the reaction of $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ system (1987).

147. Influence of particle size of $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ on the formation of ZnFe_2O_4 and the implications of a characteristic surface texture of the ferrite phase formed on $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ particles (1990).

5. 6 触媒反応

148. 示差熱分析による高圧水添触媒の性能試験 (1968).

149. 高圧雰囲気下の示差熱分析による酸化鉄-イオウ触媒の研究 (1969).

150. 高圧示差熱分析装置による芳香族化合物

の高圧水素化および水素化分解反応に対する触媒活性の比較 (1971).

151. 示差熱分析による二酸化イオウ酸化反応用バナジウム触媒の研究 (1972).

152. $\text{SO}_3 - \text{SO}_2 - \text{O}_2$ 雰囲気における $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{M}_2\text{SO}_4 - \text{V}_2\text{O}_4$ 系 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) の挙動 (1972).

153. Coal liquefaction with $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ gas mixture and metal oxide catalysts (1983).

5. 7 粉体の表面反応性

124. Effect of additive on solid state reaction (II) A thermoanalytical study of the effect of fluorides on the formation of MgAl_2O_4 in initial stage (1974). 前出

154. An attempt on the estimation of surface layer thickness in the powder reaction by Jander's kinetics (1977).

136. $\text{SO}_2 - \text{CO}$ 系反応における金属酸化物混合体の反応性 (1980).

139. Reactivity of Fe_2O_3 and $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ mixture for reduction of SO_2 with CO (1982).

155. 金属酸化物粉体の初期反応性のエマネーション熱分析 (1984).

156. Emanation thermal analysis for the initial reactivity of oxide powders (1985).

157. Thermal characterization of iron oxide powders by emanation thermal analysis (1985).

158. Thermal characterization of iron oxide and aluminum oxide powders by emanation thermal analysis (1985).

159. Thermal characterization of commercial alumina with different preparation histories by emanation thermal analysis using Ra-226 parent isotope (1986).

160. Thermal characterization of near-surface of oxides by emanation thermal analysis (1987).

161. Application of emanation thermal analysis to inorganic materials (1986).

162. Thermal characterization and reactivity of metal oxide powders by emanation thermal analysis using Ra-226 parent isotope (1987).

163. Surface reactivity of powders in barium carbonate-titanium dioxide reaction systems by emanation thermal analysis (1987).

164. Surface reactivity of powders in the system iron-aluminum oxide on solid solution formation

by emanation thermal analysis (1988).

165. Surface reactivity of oxide powders in solid-solid reaction systems bearing zinc oxide by emanation thermal analysis (I) Thermal characterization of surface layer of zinc oxide powders (1988).

166. Surface reactivity of oxide powders in solid-solid reaction systems bearing zinc oxide by emanation thermal analysis (II) Surface reactivity for the reaction systems, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ and $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ (1988).

167. Thermal characterization of the near-surface of polycrystalline metal oxides, NiO , CuO and MgO , by emanation thermal analysis using ^{226}Ra as parent isotope (1989).

147. Influence of particle size of $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ on the formation of ZnFe_2O_4 and the implications of a characteristic surface texture of the ferrite phase formed on $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$ particles (1990). 前出

168. 加熱過程における BaSO_4 および CaSO_4 粉体表面層の熱的挙動 (1991).

169. Emanation thermal analysis studies of surface layer of iron oxide powders prepared by various grinding treatments (1991).

170. Emanation thermal analysis studies of surface layer of aluminum oxide powders prepared by various grinding and sieving treatments (1991).

171. ETA studies of the surface layer of titanium oxide powders prepared by various grinding and sieving treatments (1991).

172. $\text{TiO}_2 - \text{SrCO}_3$ 系粉体反応における TiO_2 粉体の調製条件の影響に関する熱分析的研究 (I) TiO_2 および SrCO_3 粉体の熱的キャラクタリゼーション (1992).

173. $\text{TiO}_2 - \text{SrCO}_3$ 系粉体反応における TiO_2 粉体の調製条件の影響に関する熱分析的研究 (II) $\text{TiO}_2 - \text{SrCO}_3$ 混合系の表面反応性 (1992).

6. 特 許

174. 繊維素物質糖化方法, 大島幹義, 草間 潤, 石井忠雄, 日本特許, 229,413 (1957).

175. Process for the saccharification of cellulose-containing material. M. Ohshima, J. Kusama and T. Ishii, U. S. Pat., 2,900,284 (1959).

176. 気体との反応時に於ける示差熱測定装置,

牧野和夫, 石井忠雄, 西野浩, 武谷愿, 日本特許, 444,798 (1965).

177. Dispositif formant appareil ou instrument d'analyse thermique differentielle ou analogue et ses diverses applications. G. Takeya, K. Makino and T. Ishii, France Pat., 1,416,338 (1965).

178. Method for removing vanadium, nickel and sulfur from hydrocarbon oils. S. Ueda, Y. Nakata, S. Yokoyama, N. Todo, Y. Yoshida, T. Ishii and G. Takeya, Brit. Pat. 1,434,341 (1976). U. S. Pat. 3,936,371 (1976).

179. 炭化水素油からバナジウム及びニッケルを除去する方法, 上田成, 田中善徳, 横山慎一, 吉田雄二, 石井忠雄, 武谷愿, 藤堂尚之, 日本特許, 899,286 (1978).

7. あとがき

終戦の翌年, 混乱と虚脱の昭和21年の秋に, 北大工学部理学第二講座で岡本剛教授のご指導のもと学士論文研究にはいった。それから今日まで, さまざまな場所で, 多くの方々と触れ合いながら半世紀に近い年月を送った。振り返ってその間の歩みをまとめると, 表題「粉体の関与する不均一系反応の工学的研究」となるのであろうか。

この間にご指導頂いた国内はもとより国外の諸先生, そして一緒に仕事をした方々から教えられることの多かったことを今更のように有難く思い出すのである。ここに厚く御礼申し上げる。

以下, 研究の行われた場所を年代順に列記する。

1) 1946~1953. 北海道大学工学部理学第二講座。

2) 1953~1955. 財団法人野口研究所。(東京大学工学部総合試験所)。

3) 1956~1958. 新日本窒素肥料株式会社水俣工場。

4) 1958~1967. 北海道大学工学部応用化学科応用化学第二講座。

5) 1962~1964. カナダ国立研究所(NRC, Ottawa), 化学工学部門。

6) 1967~1988. 北海道大学工学部応用化学科応用化学第六講座。(北海道大学アイソトープ総合センター)。

7) 1988~1993. 苫小牧工業高等専門学校。

また, 参加した国際会議を次に示す。記載した番号は, 文献番号(第8章)に対応している。

42. 15 th Annual Meeting of Forest Product Research Society, Louisville, Kentucky, U. S. A., May 17, 1961.

56. First International Conference Thermal Analysis (ICTA), Aberdeen, Scotland, U. K., 1965.

9. The U. S.-Japan Joint Seminar on Thermal Analysis : Comparative Studies on Materials, Akron, Ohio, U. S. A., Apr. 8-12, 1974.

95 and 127. 5th International Conference on Thermal Analysis (ICTA), Kyoto, Japan, Aug. 1-6, 1977.

135. 9th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS), Cracow, Poland, Sept. 1-6, 1980.

156 and 104. 10th International Symposium on the Reactivity of Solids (ISRS), Dijon, France, Aug. 27 - Sept. 1, 1984.

158. 8th International Conference on Thermal Analysis (ICTA), Bratislava, Czechoslovakia, Aug. 19-23, 1985.

160. First Soviet-Japan Seminar on Mechanochemistry, Novosibirsk, U. S. S. R., Aug. 21-23, 1986.

161. Sino-Japanese Joint symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, Hangzhou, China, Nov. 11, 1986.

8. 文 献

[A] 総説, 解説, 著書

1. 大島幹義, 大岩皋一, 草間 潤, 石井忠雄, 野口研究所時報, 4 (1955) 10.
2. 石井忠雄, 化学工学, 30 (1966) 699.
3. 武谷 愿, 石井忠雄, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 13 (1967) 69.
4. 武谷 愿, 石井忠雄, 燃料協会誌, 47 (1968) 116.
5. 石井忠雄, 岡本剛教授退官記念論文集, 北大工学部, 1969, p. 265.
6. 石井忠雄, 分析機器, 8 (1970) 252.
7. 石井忠雄, 熱・温度測定と熱分析1972年版, 科学技術社, 1972, p. 15.
8. 石井忠雄, 古市隆三郎, 嶋田志郎, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 20 (1972) 53.
9. T. Ishii, in H. Kambe and P. D. Garen (Eds.), Thermal Analysis : Comparative Studies on Materials, Kodansha, Tokyo, 1974, p.195.

10. 古市隆三郎, 石井忠雄, 分析機器, 13 (1975) 685.
11. 石井忠雄, 熱分析 (神戸博太郎編), 講談社, 東京, 1975, p. 310.
12. 古市隆三郎, 下川部雅英, 土田 猛, 石井忠雄, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 30 (1977) 73.
13. 石井忠雄, 北大工学部研究報告, 91 (1978) 103.
14. 石井忠雄, 北大工学部研究報告, 91 (1978) 113.
15. 石井忠雄, 表面, 18 (1980) 140.
16. 石井忠雄, 熱測定, 8 (1981) 71.
17. 石井忠雄, 北大工学部広報, 113 (1982) 2.
18. 石井忠雄, 熱測定, 11 (1984) 63.
19. 石井忠雄, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 44 (1984) 101.
20. 石井忠雄, 日本金属学会会報, 23 (1984) 580.
21. 石井忠雄, 熱分析の基礎と応用 — 生物からセラミックスまで, その多彩な展開 — (日本熱測定学会編), 科学技術社, 1985, p. 24, 103.
22. 石井忠雄, 昭和57, 58, 59年度科学研究費補助金, 一般研究(A)研究成果報告書, 1985.
23. 石井忠雄, 粉体工学会誌, 24 (1987) 181.
24. 石井忠雄, Material Analysis and Characterization Science, (株)マック・サイエンス, 1 (1987) 67.
25. T. Ishii, Material Science Forum, Vol. 29, Trans. Tech. Publication, Switzerland, 1988, P.219.
26. 石井忠雄, 昭和61, 62年度科学研究費補助金, 試験研究(2)研究成果報告書, 1988.
27. 石井忠雄, 新熱分析の基礎と応用 — 超伝導からバイオまで, その多彩な展開 — (日本熱測定学会編), リアライズ社, 1989, P. 26, 125.
28. 石井忠雄, 熱測定, 16 (1989) 173.
29. 石井忠雄, 石井忠雄先生と応用化学第六講座 — 北海道大学ご退職と第六講座20周年を記念して —, 石井忠雄先生退官記念誌, 北大工学部応用化学第六講座, 1989, P. 1.
30. 石井忠雄, 新版熱分析 (神戸博太郎・小澤丈夫編), 講談社, 東京, 1992, P. 273.
31. T. Ishii, Thermochim. Acta, 200 (1992) 335.
- B-1. SO₂の酸化反応
32. 岡本 剛, 進藤益男, 石井忠雄, 北大工学部彙報, 4 (1950) 58.
33. 岡本 剛, 石井忠雄, 進藤益男, 硫酸, 4 (1951) 125.
34. 岡本 剛, 石井忠雄, 荒木栄喜, 北大工学部彙報, 7 (1952) 94.
35. 岡本 剛, 石井忠雄, 荒木栄喜, 北大工学部彙報, 7 (1952) 110.
36. 岡本 剛, 小林晴夫, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 56 (1953) 644.
37. 岡本 剛, 小林晴夫, 石井忠雄, 小田中秀雄, 北大工学部研究報告, 12 (1955) 127.
38. 石井忠雄, 化学工学, 29 (1965) 779.
39. T. Ishii, Kagaku Kogaku (Abridged Edition), 4 (1966) 122.
40. 石井忠雄, 触媒, 8 (1966) 143.
- B-2. 木材糖化反応
41. 浦口勇三, 草間 潤, 石井忠雄, 東大総合試験所年報, 14 (1955) 99.
42. J. Kusama and T. Ishii, Forest Product Journal, (Abstract of Selected National Meeting Paper, 15 th Annual Meeting of Forest Product Research Society, Louisville, Kentucky, U. S. A.), XI, No.6 (1961) 12-6.
43. 草間 潤, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 69 (1966) 469.
44. 草間 潤, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 69 (1966) 473.
45. 草間 潤, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 69 (1966) 476.
46. 草間 潤, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 69 (1966) 480.
47. 草間 潤, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 69 (1966) 483.
48. 草間 潤, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 69 (1966) 485.
49. 草間 潤, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 69 (1966) 1320.
50. 草間 潤, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 69 (1966) 1509.
51. 石井忠雄, 森本茂樹, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 69 (1966) 279.
- B-3. シクロプロパンの異性化反応
52. T. Ishii and G. L Osberg, A. I. Ch. E. Journal,

[B] 研究論文 (I)

粉体の関与する工業反応

11 (1965) 279.

B - 4. 石炭の高圧水添反応

53. 武谷 愿, 石井忠雄, 他12名, 燃料協会誌, 41 (1962) 466.
54. 武谷 愿, 石井忠雄, 他13名, 北大工学部研究報告, 35 (1964) 151.
55. 武谷 愿, 石井忠雄, 前河涌典, 北大工学部研究報告, 35 (1964) 173.
56. G. Takeya, T. Ishii, K. Makino, H. Nishino and S. Ueda, in J. P. Redfern (Ed.), Thermal Analysis 1965 Macmillan, London, 1965, P.12.
57. 石井忠雄, 前河涌典, 武谷 愿, 化学工学, 29 (1965) 988.
58. T. Ishii, Y. Maekawa and G. Takeya, Kagaku kogaku (Abridged Edition), 4 (1966) 184.
59. 武谷 愿, 牧野和夫, 石井忠雄, 西野 浩, 北大工学部研究報告, 35 (1964) 179.
60. 武谷 愿, 石井忠雄, 牧野和夫, 上田 成, 工業化学雑誌, 69 (1966) 1654.
61. 石井忠雄, 矢幡悌三郎, 武谷 愿, 化学工学, 31 (1967) 896.
62. 石井忠雄, 武谷 愿, 化学工学, 30 (1966) 1149.
63. 武谷 愿, 石井忠雄, 村井康夫, 北大工学部研究報告, 42 (1967) 71.
64. 武谷 愿, 石井忠雄, 牧野和夫, 真壁正孝, 白戸義美, 佐藤尚志, 北大工学部研究報告, 42 (1967) 81.
65. T. Ishii and G. Takeya, Kagaku Kogaku (Abridged Edition), 5 (1967) 212.
66. 前河涌典, 下川勝義, 石井忠雄, 武谷 愿, 燃料協会誌, 46 (1967) 927.
67. 石井忠雄, 佐藤尚志, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 71 (1968) 875.
68. 伊藤博徳, 石井忠雄, 武谷 愿, 北大工学部研究報告, 49 (1968) 141.
69. 横山 晋, 石井忠雄, 武谷 愿, 榊原 彰, 工業化学雑誌, 72 (1969) 346.
70. 横山 晋, 岡本毅彦, 石井忠雄, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 72 (1969) 353.
71. 前河涌典, 下川勝義, 石井忠雄, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 73 (1970) 2347.
72. 上田 成, 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 愿, 燃料協会誌, 50 (1971) 938.
73. 吉田諒一, 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 愿, 日本化学会誌, (1972) 1885.
74. 吉田諒一, 石井忠雄, 武谷 愿, 日本化学会誌 (1972) 1892.
75. 前河涌典, 石井忠雄, 武谷 愿, 燃料協会誌, 51 (1972) 1233.
76. 上田 成, 田中喜徳, 横山慎一, 石井忠雄, 武谷 愿, 石油学会誌, 19 (1976) 234.
77. R. Yoshida, Y. Maekawa, T. Ishii and G. Takeya, Fuel, 55 (1976) 337.
78. R. Yoshida, Y. Maekawa, T. Ishii and G. Takeya, Fuel, 55 (1976) 341.
79. S. Ueda, S. Yokoyama, T. Ishii, K. Makino and G. Takeya, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 14 (1975) 493.
80. 佐山惣吾, 植田芳信, 横山慎一, 上田 成, 石井忠雄, 鉄と銅, 61 (1975) 2115.
81. Y. Maekawa, T. Ishii and G. Takeya, J. Chem. Eng. Japan, 10 (1977) 101.
82. 前河涌典, 上田 成, 石井忠雄, 武谷 愿, 燃料協会誌, 56 (1977) 329.
83. T. Okutani, S. Yokoyama, R. Yoshida and T. Ishii, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 18(1979) 367.
84. 横山慎一, 奥谷 猛, 長谷川義久, 吉田諒一, 石井忠雄, 燃料協会誌, 59 (1980) 250.
85. 前河涌典, 吉田諒一, 石井忠雄, 武谷 愿, 燃料協会誌, 59 (1980) 732.

[C] 研究論文(Ⅱ)

酸化物粉体の反応性に関する熱分析

C - 1. 熱分析装置

86. 石井忠雄, 古米武治, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 70 (1967) 1652.

C - 2. 単一反応

87. 石井忠雄, 鎌田邦次, 古市隆三郎, 工業化学雑誌, 74 (1971) 854.
88. 嶋田志郎, 古市隆三郎, 石井忠雄, 工業化学雑誌, 74 (1971) 2006.
89. 古市隆三郎, 石井忠雄, 佐藤文昭, 増川育弘, 工業化学雑誌, 74 (1971) 1601.
90. 石井忠雄, 古市隆三郎, 川崎敏博, 鎌田邦次, 北大工学部研究報告, 67 (1973) 137.
91. R. Furuichi, T. Ishii and K. Kobayashi, J. Thermal Anal., 6 (1974) 305.
92. 石井忠雄, 古市隆三郎, 大川千代一, 北大工学部研究報告, 71 (1974) 163.

93. 土田 猛, 近藤雅昭, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日本化学会誌, (1974) 1443.
94. 清水 晃, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日本化学会誌, (1975) 39.
95. R. Furuichi, M. Shimokawabe and T. Ishii, in H. Chihara (Ed.), Thermal Analysis (Proc. 5th International Conference on Thermal Analysis), Kagaku gijutsu-sha, Tokyo, 1977, P. 512.
96. M. Shimokawabe, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochim. Acta, 20 (1977) 347.
97. M. Shimokawabe, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochim. Acta, 21 (1977) 273.
98. M. Shimokawabe, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochim. Acta, 24 (1978) 69.
99. T. Tsuchida, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochim. Acta, 39 (1980) 103.
100. T. Tsuchida, A. Sakata, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochim. Acta, 43 (1981) 91.
101. R. Furuichi, T. Ishii, Z. Yamanaka and M. Shimokawabe, Thermochim. Acta, 51 (1981) 199.
102. R. Furuichi, T. Ishii, Z. Yamanaka and M. Shimokawabe, Thermochim. Acta, 51 (1981) 245.
103. T. Tsuchida, R. Furuichi, T. Ishii and K. Itoh, Thermochim. Acta, 64 (1983) 337.
104. R. Furuichi, M. Sakurai and T. Ishii, in P. Barret and L-C. Dufour (Eds.), Material Science Monographs, 28A, Reactivity of Solids (Proc. 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, Dijon, 1984), Elsevier, Amsterdam, 1985, P. 577.
105. R. Furuichi, Y. Tsusaka, T. Ishii and T. Okutani, Thermochim. Acta, 97 (1986) 295.
106. R. Furuichi and T. Ishii, Proc. Sino-Japanese Joint Symposium on Calorimetry and Thermal Analysis, Hangzhou (1986) 11.
- C - 3. 気-固反応
107. T. Ishii, R. Furuichi and Y. Kobayashi, Thermochim. Acta, 9 (1974) 39.
108. 石井忠雄, 古市隆三郎, 小林義幸, 嶋田志郎, 北大工学部研究報告, 71 (1974) 151.
109. 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日本化学会誌, (1974) 2303.
110. 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日本化学会誌, (1975) 275.
111. 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日本化学会誌, (1975) 1153.
112. 奥谷 猛, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日本化学会誌, (1975) 1485.
113. T. Ishii, R. Furuichi and K. Kudo, NETUSO-KUTEL, 4 (1977) 100.
114. M. Shimokawabe, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochim. Acta, 28 (1979) 287.
115. R. Furuichi, T. Ishii and T. Nakane, Thermochim. Acta, 33 (1979) 51.
116. T. Tsuchida, T. Ishii, R. Furuichi and H. Haga, Thermochim. Acta, 34 (1979) 19.
117. T. Ishii, T. Tsuchida, R. Furuichi, H. Haga and K. Kudo, Thermochim. Acta, 53 (1982) 89.
118. S. Shimada and T. Ishii, J. Am. Ceram. Soc., 73 (1990) 2804.
- C - 4. 液-固反応
119. R. Furuichi, T. Ishii and Y. Ohshima, Thermochim. Acta, 56 (1982) 31.
- C - 5. 固-固反応
120. 嶋田志郎, 石井忠雄, 日本化学会誌, (1972) 1234.
121. 古市隆三郎, 石井忠雄, 牧野光弘, 北大工学部研究報告, 67, (1973) 147.
122. 嶋田志郎, 古市隆三郎, 石井忠雄, 北大工学部研究報告, 69 (1973) 213.
123. S. Shimada, R. Furuichi and T. Ishii, Bull. Chem. Soc. Japan, 47 (1974) 2026.
124. S. Shimada, R. Furuichi and T. Ishii, Bull. Chem. Soc. Japan, 47 (1974) 2031.
125. S. Shimada, R. Furuichi and T. Ishii, Bull. Chem. Soc. Japan, 49 (1976) 1289.
126. 清水 晃, 古市隆三郎, 石井忠雄, 北大工学部研究報告, 78, (1975) 77.
127. T. Ishii, R. Furuichi, H. Matsusato and T. Okutani, in H. Chihara (Ed.), Thermal Analysis, (Proc. 5th International Conference on Thermal Analysis), Kagaku Gijutsu-sha, Tokyo, 1977, P. 440.
128. T. Tsuchida, R. Furuichi and T. Ishii, Z. anorg. allg. Chem., 415 (1975) 175.
129. T. Tsuchida, R. Furuichi and T. Ishii, Chemistry Letters, (1975) 1191.
130. T. Tsuchida, R. Furuichi and T. Ishii, Z. anorg. allg. Chem., 423 (1976) 180.
131. T. Ishii, R. Furuichi and Y. Hara, J. Thermal Anal., 11 (1977) 71.

132. T. Ishii, R. Furuichi and H. Matsusato, J. Appl. Chem. Biotechnol., 28 (1978) 157.
133. 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, 89 (1978) 119.
134. T. Ishii, R. Furuichi, Y. Hara and S. Shimada, J. Thermal Anal., 15 (1979) 261.
135. T. Ishii, in K. Dyrek, J. Haber and J. Nowotny (Eds.), Material Science Monographs 10, Reactivity of Solids, (Proc. 9th International Symposium on the Reactivity of Solids, Cracow, 1980) Elsevier, Amsterdam, 1982, P.927.
136. 石井忠雄, 古市隆三郎, 高松克己, 日本化学会誌, (1980) 1685.
137. T. Ishii, R. Furuichi and Y. Ohshima, J. Thermal Anal., 18 (1980) 527.
138. T. Ishii, R. Furuichi, T. Nagasawa and K. Yokoyama, J. Thermal Anal., 19 (1980) 467.
139. T. Ishii, R. Furuichi and K. Shikano, Bull. Chem. Chem. Soc. Japan, 55 (1982) 1447.
140. T. Tsuchida, R. Furuichi, T. Sukegawa, M. Furudate and T. Ishii, Thermochim. Acta, 78 (1984) 71.
141. T. Tsuchida, T. Sukegawa, R. Furuichi and T. Ishii, Z. Phy. Chem. Neue Folge, 141 (1984) 101.
142. R. Furuichi, K. Tani, K. Kamada and T. Ishii, Reactivity of Solids, 1 (1986) 309.
143. 古市隆三郎, 鎌田和祥, 吉岡勇治, 石井忠雄, 北大工学部研究報告, 134 (1987) 19.
144. A. Shimizu, R. Furuichi and T. Ishii, 北大工学部研究報告, 136 (1987) 99.
145. 土田 猛, 松井邦人, 石井忠雄, 北大工学部研究報告, 138 (1988) 53.
146. S. Shimada and T. Ishii, Reactivity of Solids, 7 (1989) 183.
147. S. Shimada K. Soejima and T. Ishii, Reactivity of Solids, 8 (1990) 51.
- C - 6. 触媒反応
148. 石井忠雄, 真田裕治, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 71 (1968) 1783.
149. 石井忠雄, 真田裕治, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 72 (1969) 1269.
150. 上田 成, 横山慎一, 石井忠雄, 武谷 愿, 工業化学雑誌, 74 (1971) 1377.
151. 石井忠雄, 荒又幹夫, 古市隆三郎, 日本化学雑誌, (1972) 266.
152. 石井忠雄, 荒又幹夫, 古市隆三郎, 日本化学雑誌, (1972) 1068.
153. T. Okutani, S. Yokoyama, Y. Maekawa, R. Furuichi and T. Ishii, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22 (1983) 306.
- C - 7. 表面反応
154. R. Furuichi, T. Ishii and S. Banba, Z. anorg. allg. Chem., 437 (1977) 293.
155. 石井忠雄, 日本化学会誌, (1984) 936.
156. T. Ishii, in P. Barret and L.-C. Dufour (Eds.), Material Science Monographs 28 B, Reactivity of Solids, (Proc. 10th International Symposium on the Reactivity of Solids, Dijon, 1984), Elsevier, Amsterdam, 1985, P.959.
157. T. Ishii, Thermochim. Acta. 88 (1985) 277.
158. T. Ishii, Thermochim. Acta, (Proc. ICTA 85, Bratislava), 93 (1985) 469.
159. T. Ishii, Thermochim. Acta. 109 (1986) 227.
160. T. Ishii, Izvestiya Sibirskogo Otdeleniya Nauk CCCP (J. Sib. Sci. Reports), (Proc. Soviet-Japan Seminar on Mechanochemistry, Novosibirsk, 1986), (1987) 37.
161. T. Ishii, Proc. Sino-Japanese Joint Symposium on Calorimetry and Thermal analysis, Hangzhou, (1986) 20.
162. T. Ishii, Thermochim. Acta, (Thermal Analysis Highlights, 8th ICTA, Bratislava), 110 (1987) 453.
163. T. Ishii, Reactivity of Solids, 3 (1987) 85.
164. T. Ishii, Reactivity of Solids, 4 (1988) 327.
165. T. Ishii, Reactivity of Solids, 6 (1988) 1.
166. T. Ishii, Reactivity of Solids, 6 (1988) 11.
167. T. Ishii, Thermochim. Acta, 137(1989) 293.
168. 石井忠雄, 田代順裕, 清水晃, 苫小牧工業高等専門学校紀要, 26 (1991) 1.
169. T. Ishii, S. Nakano and Yada, Thermochim. Acta, 178 (1991) 109.
170. T. Ishii, T. Takemura, S. Nakano and A. Yada, Thermochim. Acta, 178 (1991) 117.
171. T. Ishii, N. Tashiro and T. Takemura, Thermochim. Acta, 180 (1991) 289.
172. 石井忠雄, 矢田 明, 苫小牧工業高等専門学校紀要, 27 (1992) 1.
173. 石井忠雄, 矢田 明, 苫小牧工業高等専門学校紀要, 27 (1992) 13.

〔D〕特許

174. 日本特許, 229, 413 (1957).
175. U. S. Pat., 2,900,284 (1959).
176. 日本特許, 444, 798 (1965).
177. France Pat., 1,416,338 (1965).
178. Brit. Pat., 1,434,341 (1976).

U. S. Pat., 3,936,371 (1976).

179. 日本特許, 899, 286 (1978).

(複数の分類項目に関係する文献は重複をさけ、
一つの項目にのみ収録してある)

(平成4年11月10日受理)

