

ランタン・ストロンチウム・鉄ペロブスカイト 酸化物の一酸化炭素，水素による還元過程 の熱分析

清水 崇*，長尾輝夫*，福島 純*

(昭和61年11月12日受理，昭和62年5月28日再受理)

Thermal Analysis of Reduction Process of Lanthanum Strontium Iron Perovskite Oxides with Carbon Monoxide and Hydrogen

Takashi Shimizu, Teruo Nagao and June Fukushima

Reducible behaviours of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) perovskite oxides in CO or H_2 atmosphere were studied by means of thermogravimetry (TG), differential scanning calorimetry (DSC), pulse reaction method, infrared spectrometer (IR), X-ray diffractometer (XRD) and X-ray microanalyser (EPMA). Interactions with CO or H_2 and oxygen on surface gave a large weight loss which increases with increasing x in all ranges of x in the temperature range of 525–725K.

Reaction with CO and reduced surface formed carbon and/or carbonaceous species with the increase in weight which is strongly dependent on gas phase CO pressure in the temperature range of 775–1125K. These reactions proceeded exothermally. It was concluded that the disproportionation reaction of CO and the formation of SrCO_3 occur more easily at both higher x values and CO pressure in the course of decomposition of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$.

1. 緒 言

多くのペロブスカイト酸化物(ABO_3)が比較的高温で合成されているにもかかわらず，A金属としてランタン，B金属として各種の遷移金属を含むペロブスカイト酸化物は，表面高活性を利用して自動車廃ガス用の浄化触媒¹⁾，接触燃焼用の触媒²⁾，あるいは燃料電池用酸素電極触媒³⁾，として注目，研究されてきた。また，B金属の一部をSrで置換することによって更に活性を高め，触媒としてのみでなく機能性材料として，ガスセンサー⁴⁾などへの応用も考えられる興味深い複合酸化物の一つである。

著者の一人は， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ を触媒として使用し，1-ブテンの酸化脱水素反応⁵⁾，エタノールの脱水素によるアセトアルデヒドの生成反応⁶⁾など，主として部分

酸化反応を行ってきたが，この過程で，触媒の還元状態が生成物分布に大きな影響を及ぼすことを知り，還元挙動を明らかにすることが必要になった。一方，ペロブスカイト酸化物の還元性ガスによる還元挙動は，この酸化物の熱安定性，あるいはより広い応用面を考える場合にも重要であり， LaCoO_3 ⁷⁾， LaNiO_3 ⁸⁾の水素による還元挙動については調べられている。

この研究では，この種のペロブスカイト酸化物が炭化水素の完全酸化に有効であることを考慮して， $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_3$ の一酸化炭素雰囲気での還元挙動を，主として調べ，いくつかの知見が得られたので報告する。

2. 試料の調製及び実験方法

2.1 試料の調製

使用したLaの原試料は LaNO_3 水溶液に NH_4OH 水溶液を滴下して得た $\text{La}(\text{OH})_3$ である。これに市販特級試薬の SrCO_3 ， Fe_2O_3 (Ⅲ)をLa: Sr: Feのモル比が $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$ になるように $x=0$ から1.0まではかりとった

*函館工業高等専門学校：函館市戸倉町14-1 〒042
Hakodate Technical College: Tokuracho 14-1,
Hakodate, 042 Japan

後、メノウ乳鉢で2時間混合し、その後、1373Kで4時間、空気流通下で焼成した。焼成物は100メッシュ以下に粉碎して使用した。

2.2 実験方法

使用した熱分析装置は、理学電機(株)製：示差走査熱量計(サーモフレックス：8100)である。HeとCOの混合ガス(2.08 cm³ s⁻¹)をそれぞれ天秤の下部と上部から導入出来るようにし、流量比を変えることによってCOの分圧を変えた。測定条件は、試料量：10~30 mg, 昇温速度：0.17 K s⁻¹, TGのフルスケール：5 mg, DSCの測定レンジ：6.7×10⁻² J s⁻¹, 記録紙送り速度：4.2×10⁻⁵ m s⁻¹, とした。DSCピーク面積の計測は、土質紙をDSC曲線に沿って切り抜き、質量を測定し、面積に換算して行った。DSCの装置定数を決定するために、熱量標準物質として、融点484KのAgNO₃(融解熱, 11.6 kJ mol⁻¹), 505KのSn(同, 7.07 kJ mol⁻¹), 600.6KのPb(同, 4.77 kJ mol⁻¹), 692.7KのZn(同, 6.57 kJ mol⁻¹)を用いた。加熱、冷却をそれぞれ数回行って、測定値の平均として9.73 kJ m⁻²の値を得た。温度による大きな差は見られなかったため、以下この値を装置定数として使用した。

熱分析前後の試料をガラス板に圧着し、理学電機(株)製：X線回折装置(ガイガーフレックス：2013)で結晶構造を調べた。また表面状態の分析には、IR, EPMA(いずれも、日本分光工業(株)製)を用いた。IR測定は通常のKBr錠剤法で行い、EPMA測定では、主として炭素のK_α線の強度を測定した。

パルス法では、ガスクロマトグラフ直前に内径：8mmの石英製U字管反応器を取り付けた通常のパルス反応装置を使用し、この中に試料250mgを充填、COパルス量0.28 cm³として、Heをキャリアーガスとして使用し、熱分析と同じ昇温速度で、CO, O₂によって酸化物表面の還元、再酸化反応を行った。O₂, COおよび生成したCO₂の分析をモレキュラーシーブ5A(2m), シリカゲル(1m)の2段カラムで行った。

3. 結果および考察

3.1 各種雰囲気における重量変化

ランタン・ストロンチウム・鉄系のペロブスカイト酸化物(ランタン・ストロンチウム・鉄系の酸化物La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ})で表わし、以下xの値で示すを、空气中、不活性ガス(He)中および還元性ガス(CO及びH₂)中でそれぞれ室温から1073Kまで10 K min⁻¹の速度で加熱した結果、空气中では、重量、熱量に変化が認められないが、He中ではxの増加と共に620K付近から熱的変化のない重量減少が起こり、700K付近から大きくなっ

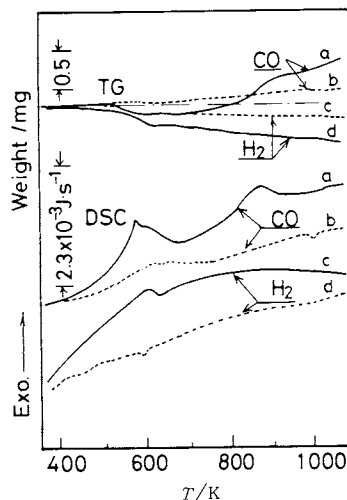


Fig. 1 TG and DSC curves of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} (x=0, 0.2) under CO or H₂ atmosphere. Full line: x=0.2, Dotted line: x=0, Heating rate: 10 K min⁻¹, P_{CO}=P_{H₂}=22.8 kPa, Total gas flow rate: 2.08×10⁻⁶ m³ s⁻¹, Sample weight: a: 24.16mg, b: 26.47mg, c: 32.11mg, d: 26.63mg

た。還元性ガス中では発熱を伴う大きな重量変化が観測された。CO及びH₂を使用した典型的な熱分析例として、x=0, 0.2の場合をFig.1に示した。図に示したように、x=0と0.2では、挙動が異なっている。x=0で、CO中では、完全に分離しない二つの発熱ピークをもつ重量減少(525-725K)の後加熱と共にかなりの重量増加が見られ、H₂中では400K付近でブロードな発熱ピークをもつ重量減少と、590K付近で小さな吸熱を伴う重量減少が見られ、その後、この重量減少は加熱と共に大きくなった。一方、x=0.2では、CO中で、この発熱ピークは重なり、重量減少も更に大きくなるが、その後、発熱を伴う重量増加(775-1125K)が見られ、同じ挙動がx≥0.05のすべての範囲で観測された。重量増加開始温度もほぼ一定(753K)であった。また、H₂中では、発熱を伴う重量減少が375K付近からはじまり505Kから600Kで大きくなり、その後加熱と共にかなりの減少が見られた。

Fig.2には、各種の雰囲気における、室温での重量に対する重量減少率(%)とxの関係を示した。また、この図には、CO中で重量減少量を差し引いた重量に対する775Kから1125Kまでの重量増加率(%)とxの関係も示した。図より重量減少率はxの増加と共に増加するが、重量減少はHe中でも起こり、また、CO中よりH₂中で大きいことがわかる。

これらの重量減少は、O₂の脱離と還元性ガスの酸化

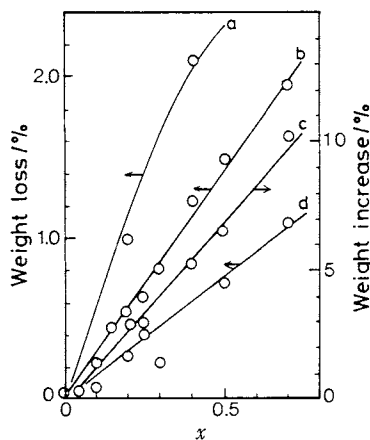


Fig. 2 Effect of Sr²⁺ substitution on weight loss and increase of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}.
 a: weight loss at the temperature range of room temp.–1025K in H₂ atmosphere
 b: weight loss at the temperature range of 525K–725K in CO atmosphere
 c: weight increase at the temperature range of 775K–1125K in CO atmosphere
 d: weight loss at the temperature range of room temp.–1025K in He atmosphere
 Condition is the same as Fig. 1.

による酸化物表面からの酸素の脱離に基因して起こる。 x の増加と共に、O₂の脱離量が多くなる事実は他の研究者によっても確かめられており⁹⁾、その原因は不安定なFe⁴⁺(Fe³⁺に正孔が1個局在)の生成によると考えられている。He中で773Kまで昇温したとき脱離する酸素は $x \leq 0.5$ で少なく、 $x \geq 0.7$ で急増するが、1073Kまで昇温した時脱離するO₂は $x=0.7$ で1.1% (7.7 cm³ g⁻¹)であり、 $x=0.2$ で1.89 cm³ g⁻¹で、TPD(Temperature Programmed Desorptionの略)による酸素脱離量⁹⁾の約2倍である。この結果からHe中で1073Kまで加熱した時でもFe⁴⁺の一部はFe³⁺に還元されると考えられる。

また、CO中で加熱した場合には、後述するように、 $x \leq 0.3$ でFe³⁺からFe²⁺へ還元が進行する。

3.2 パルス法による酸化物表面の還元挙動

COによる還元挙動を明らかにするために、He気流中で、TG、DSCの場合と同じ昇温速度で酸化物層を加熱しながら、一定量のCOをパルスし、生成するCO₂を定量した。その結果、上記した温度範囲と同じ温度範囲で、表面の還元が起こっており、CO₂生成量は加熱と共に増加することがわかった。COの変化率に対する温度勾配と昇温速度から、COによる酸化物表面の還元速度を求め、その結果と x の関係をFig.3に示した。また、

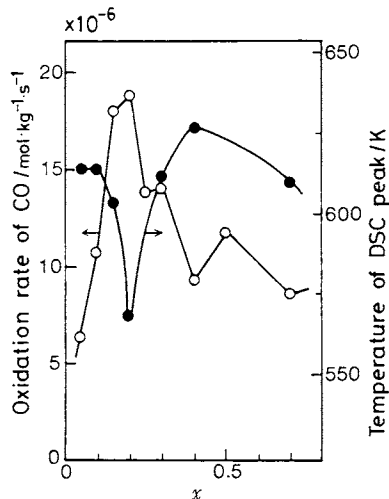


Fig. 3 Effect of Sr²⁺ substitution on the rate of CO pulse oxidation (○) and DSC peak temperature (●).
 CO pulse volume: 2.8×10^{-5} m³, He carrier gas: 5.33×10^{-7} m³ s⁻¹. Sample weight: 250mg, Heating rate: 10 K min⁻¹.

この図には、DSCのピーク温度と x の関係も示した。図から明らかなように、還元速度とDSCのピーク温度は $x=0.2$ でそれぞれ極大、極小を示し、 $x=0.2$ で最も還元されやすいことがわかる。また、導入したCOと生成したCO₂との物質収支の差は加熱と共に増加することが分かった。従って、COあるいはCO₂が吸着し、SrCO₃が生成すると思われる。この系の酸化物に対するCOの吸着について、ガスセンサーとしての応答性を調べた李¹⁰⁾らの研究があり、Fe⁴⁺の増加と共にCOの酸化活性が増加することを認めているが、酸化活性はCOの吸着量とは直接関係がない事を示している。

3.3 還元性ガス中における発熱量の変化

Fig.1に示した通り、重量減少を伴う反応は発熱である。そこで、H₂を使用した場合も含めて、DSCのピーク面積から計算した発熱量と x の関係を調べ、その結果をFig.4に示した。この図から明らかなように、試料20mg当りの発熱量は、 x と共に増加するが、H₂よりCOで還元した場合の方が多く、Fig.2で示した重量減少量とは逆の関係を示した。また、気相中に含まれるCOの分圧を変化させても、重量減少量、発熱量に差が見られなかった。COとH₂の酸化物による酸化反応の反応熱を、それぞれ、242.94 kJ mol⁻¹、241.82 kJ mol⁻¹¹¹⁾として、図に示した発熱量から計算した酸素消費量は、COの場合、 $x=0.7$ で等量になる以外、重量減少量より多く、H₂の場合、 x のすべての範囲で重量

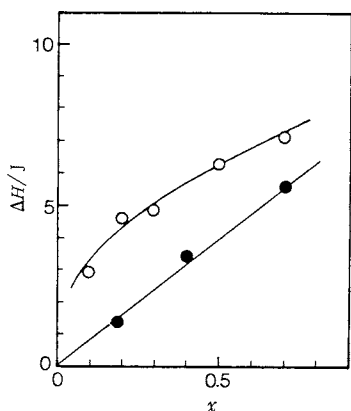


Fig. 4 Effect of Sr²⁺ substitution on enthalpy change during the heating of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} in CO (○) and H₂ (●) atmosphere at the temperature range of 525–725K and 375–600K, respectively. Sample weight: 20 mg, Other conditions are the same as Fig. 1.

減少量より少なかった。これらの結果は、COによる還元過程が、H₂の場合ほど単純でないことを示唆している。DSCから得られた発熱量は還元性ガスによる酸化物表面の還元反応の熱的關係を直接反映しているが、COとH₂では明らかに異なっており、CO中ではCOの吸着が、H₂中では、より低温(373K付近)で反応によって脱離する酸素の存在も考えに入れなければならない事を示している。

そこで、Fig. 2, Fig. 4の結果から、CO中における重量減少が、酸化物表面の還元によって脱離する酸素と、前述したようにCOの吸着による重量増加の相殺された見かけの結果であると仮定し、更に発熱量が、COの酸化反応による反応熱と吸着による吸着熱¹²⁾(104.65 kJ mol⁻¹)の和に基づくものと仮定して、物質収支と熱収支から、COと反応のために消費したO₂量(W₁)、吸着

Table 1 Amounts of O₂ consumption (W₁) and CO adsorption (W₂) and the change of δ in La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}.

x	W ₁ × 10 ⁶ (mol)	W ₂ × 10 ⁶ (mol)	δ ₁
0.1	4.509	3.510	0.107
0.2	7.467	4.248	0.174
0.3	7.872	2.996	0.179
0.5	10.896	1.528	0.237
0.7	12.543	0.049	0.259

W₁ and W₂ are the amounts of O₂ consumed by the reaction with CO and CO adsorbed on La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}, respectively, and were calculated from mass and enthalpy balance after heating of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} in CO atmosphere. δ₁ is the δ value after the heating.

したCO量(W₂)を求め、その結果をTable 1に示した。COによる還元によってLa_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ}は、O₂の一部を失いLa_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ₁}に変化する。この表には、酸素消費量から計算したδ₁の値も示した。表から明らかなように、δ₁はx ≤ 0.3でx/2より多くFe³⁺からFe²⁺へ還元が進行していることがわかる。W₁はxの増加と共に増加するのに対し、W₂はx=0.2で最も多くxの増加と共に減少する傾向を示した。

3.4 CO中での重量増加とH₂中での重量減少

Fig. 1に示した重量増加は約725K付近から見られ、1125K付近に極大が存在する。極大を示す温度は、xのすべての範囲で一定(約1125K)であり、それ以上では急激に分解が起こった。Fig. 2に示した重量増加量は、極大までの重量増加量であり、525Kから725Kまでの重量減少量の約5倍で、xと共に直線的に増加している。この重量増加のはじまる温度は不活性ガス中で重量減少のはじまる温度に比較して若干高い。重量増加のDTA, DTGを測定し、その結果をFig. 5に示した。この図から、重量増加の過程はxによって異なっており、x ≤ 0.3では、725Kから935Kと、940Kから1125Kの2段階で重量増加が進行し、発熱は主として低温側の第1段の重量増加によって起こることがわかった。

試料をCO中で室温から1073Kまで10K min⁻¹の速度で加熱した後、He中で室温まで下げ、空気流通下で同じ昇温速度で加熱し、TG, DSCを測定した結果を

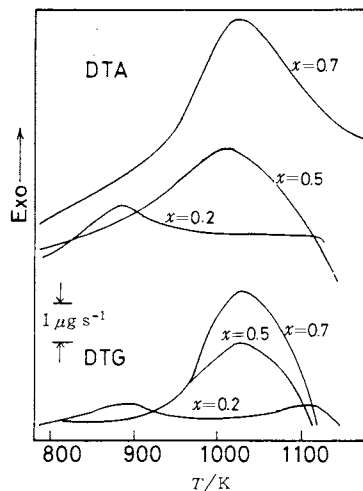


Fig. 5 DTA and DTG curves of La_{1-x}Sr_xFeO_{3-δ} at the temperature range of 775–1225K. Heating rate: 10 K min⁻¹, P_{CO} = 22.8 kPa, Total gas flow rate: 2.08 × 10⁻⁶ m³ s⁻¹, Sample weight: 24.96mg (x=0.2), 26.35mg (x=0.5), 24.25mg (x=0.7)

Fig. 6 に示した。525 K から 658 K に小さな発熱を伴う重量増加 (W_3)、700 K から 875 K に大きな発熱を伴う重量減少 (W_4)、875 K 以上で熱変化を伴わない重量減少 (W_5) が観測された。Fig. 7 には、CO 中で昇温した時の重量増加量 (W_6) を x 軸 (重量増加量は x 値によって異なるため同時に x 値も付記している) として、これらの関係をプロットした。この図から、($W_4 + W_6$) は W_6 の増

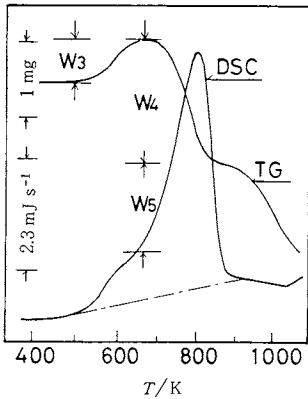


Fig. 6 TG and DSC curves of $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ reheated in air after heated up to 1073K in CO atmosphere.
 Sample weight: 25.35mg, Air flow rate: $1.84 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$,
 Heating rate: 10 K min^{-1} .

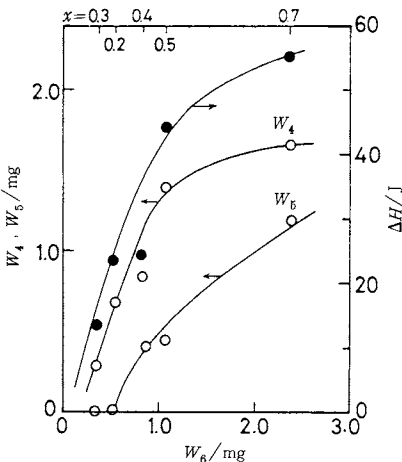


Fig. 7 Weight loss (○) and enthalpy change (●) shown in Fig. 6 as a function of the weight increase (W_6) of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ heated up to 1073K in CO atmosphere.
 W_4, W_5 : Weight loss as same as shown in Fig. 6
 W_6 : Weight increase for the sample with x shown in the figure

加と共にほぼ直線的に増加する事が分かる。

W_4 が、後述するように、試料表面に析出した炭素の燃焼による減少とそれによる発熱 ($393.51 \text{ kJ mol}^{-1}$) と仮定すると、 W_4 は DSC から計算したカーボン量と非常に良く一致する。従って、CO 中での加熱による重量増加と発熱は、気相中の CO が不均化反応の結果カーボンに分解したものである。 W_3 は H_2 中で加熱した後、同様な処理を行っても見られる (その際、重量は増加後一定となる) ことから、ペロブスカイト構造への再酸化過程と推定される。 $x \leq 0.3$ では、 W_6 は観測されないことから、これは第 2 段の重量増加による生成物の分解に基づくと考えられる。

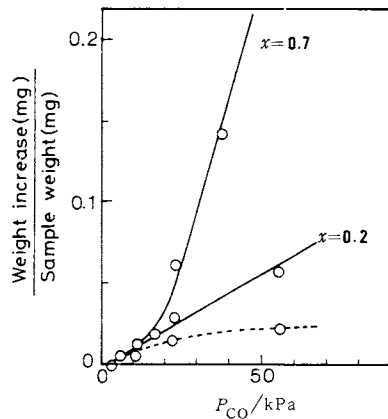


Fig. 8 Effect of CO partial pressure on weight increase at the temperature range of 725–1125K.
 Total gas flow rate: $2.08 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$,
 Heating rate: 10 K min^{-1} ,
 The broken line shows the weight increase for $x=0.2$ in the lower temperature range as seen in Fig. 5.

CO 中で 1125 K まで加熱した時の重量増加は、Fig. 8 に示した通り、気相の CO 分圧に強く依存しており、その量は、CO 分圧と共に $x=0.2$ で直線的に、 $x=0.7$ で急激に増加した。Fig. 5 に示したように $x=0.2$ では、温度領域で異なる 2 段階の重量増加があり、この図の点線で示したように、低温側の第 1 段の重量増加が低い CO 分圧でも見られ、30 kPa 以上では分圧依存性を示さなかった。CO 分圧が高くなると第 2 段の重量増加が大きくなり、この傾向は x と共に増大した。

一方、 H_2 中では、3.1 に示したように 600 K 以上で、加熱によりなだらかな重量減少が見られたが、更に加熱すると、 x の増加と共に 1025 K 以上で急激な重量減少 (分解) が起こり、1153 K 付近で、 $x \geq 0.5$ ではペロブスカイト構造が破壊される事がわかった。その後この減少

はなだらかになり、1173Kで1時間保持しても続いた。従って、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の場合、1073Kまで加熱しても、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ¹³⁾に見られるように、ペロブスカイト構造の完全な分解まで進まなく、一部分還元された分解前のステップである。

3.5 XRD, IRおよびEPMAによる測定

CO中での発熱を伴う重量増加について更に検討するために、XRDとIRおよびEPMAによる炭素の K_α 線の強度測定を行った。これらの結果をFig.9に示した。

図に示したXRDパターンは $x=0.7$ の試料をCO中で室温から図に示した温度まで10K min⁻¹の速度で加熱して得た試料の回折パターンである。H₂中で加熱しても同じ回折パターンが得られるが、 $2\theta=25.2\sim 25.8^\circ$ に存在するピークは、H₂中で加熱した場合と異なり、図に示した通り温度と共に大きくなった、このピークは市販のSrCO₃の極大ピークに一致している。また、 $2\theta=22.6\sim 22.9^\circ$ に存在するペロブスカイト構造に基づくピークは、775KまでCO中で加熱することにより、より低角度側に移行した。 $x=0.2$ の場合はこのようなピークの変化は見られなかった。一方、3.4で示したような処理を行った試料の回折パターンはもとの酸化物の回折パターンと良く一致していた。

一方、Fig.9に示した $x=0.7$ のIRスペクトルには、

波数1460, 850 cm⁻¹に吸収ピークが現われている。これらのピークは、 $x=0$ を除いて、 x の全ての範囲で見られるが、 $x\geq 0.4$ でピークは急激に増大した。波数1460 cm⁻¹のピークは、Tascon¹⁴⁾らが示したLaCoO₃上へのCO₂の吸着ピークと一致しており、これはペロブスカイト酸化物の上に一座配位したCO₂あるいは炭素質物質のピークであり、Caro¹⁵⁾らがLa₂(CO₃)₃で見出した炭酸イオンのピークとはほぼ一致している。波数850 cm⁻¹のピークはカーボンのピークと考えられるが¹⁴⁾、これらのピークはCO中での加熱温度とともに大きくなった。また、これらのピークは、He中で1073Kまで加熱しても変化しないが空気中で加熱すると減少($x=0.7$)または消失($x=0.3$)した。

EPMAによる炭素の K_α 線の測定結果から明らかにように、炭素に相当するピークは x の増加と共に大きくなるが、1073Kまで空気中で加熱すると消失することがわかった。従って、3.4で示した空気中で加熱による725Kから875Kの発熱ピークは炭素の燃焼に基づくものと確認できた。

4. 結論

COおよびH₂による $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の還元挙動を熱分析によって検討した結果、次のような結論が得られ

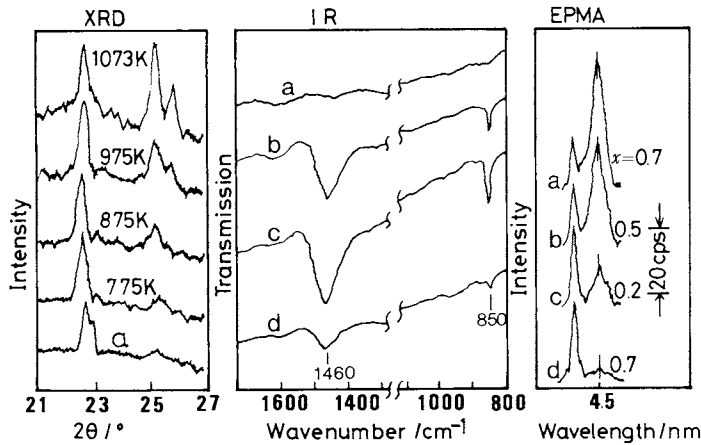


Fig. 9 Effect of various atmosphere and treatment for XRD, IR and EPMA.

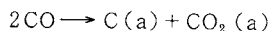
-- Atmosphere and treatment --

XRD : $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{FeO}_{3-\delta}$ was heated in CO up to the temperature in the figure. a: nontreatment.

IR : a: nontreatment. b: heated in CO up to 1075K. c and d: reheated in He and air after heating in CO, respectively.

EPMA: a, b and c: heated in CO up to 1075K. d: reheated in air after heating in CO.

た。3.1~3.3に示したように $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ は、He中で加熱しても O_2 が脱離し、 Fe^{4+} の一部は Fe^{3+} に還元されるが、COあるいは H_2 中で加熱した場合には、 Fe^{3+} から Fe^{2+} への還元が進行する。このように一部分還元された $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta_1}$ は、 H_2 中で1025~1073 Kで分解し始めるが、CO中では725 Kから1125 Kの温度範囲で、COが一部還元された酸化物上で、次式に



従って、不均化反応を起こし炭素を析出し、同時に生成した CO_2 は還元酸化物上で SrCO_3 に変化すると推定される。 H_2 中では、 x の増加と共に分解温度が低くなることから、CO中でも、 x の増加と共により低温から SrCO_3 が生成すると考えられる。従って、COの不均化反応は $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ の分解過程で起こる触媒反応であり、CO分圧に強く依存している。

文 献

- 1) R. J. H. Voorhoeve, "Advanced Materials in Catalysis", Academic Press, New York (1977) p159
- 2) H. Arai, T. Yamada, K. Eguchi and T. Seiyama, *Applied Catalysis*, **26**(1986), 265
- 3) 三浦則雄, 清水陽一, 山添 昇, 清山哲郎, 日本化学会誌, **1985**(4), 644
- 4) 二宮義人, 山村康治, 立花弘一, 関戸 聡 *National Technical Report*, **29**(1983), 475
- 5) 清水 崇, 日本化学会誌, **1983**(1), 6
- 6) T. Shimizu, *Applied Catalysis*, **28**(1986), 81
- 7) T. Arakawa, N. Ohara and J. Shiokawa, *CHEMISTRY LETTERS*, (1984) 1467
- 8) M. Crespín, P. Levitz and L. Gatineau, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **79**(1983), 1181, 1195
- 9) T. Nitadori and M. Misono, *J. Catalysis*, **93**(1985), 459
- 10) 李 元博, 米山 宏, 田村英雄, 日本化学会誌, **1982**(5), 761
- 11) 日本化学会編, "化学便覧 基礎編", 丸善, p.955
- 12) 触媒学会編, "触媒工学講座7 触媒反応(2)", 地人書院, p.33
- 13) 寺岡靖剛, 古川祥一, 山添 昇, 清山哲郎, 日本化学会誌, **1985**(8), 1529
- 14) J. M. D. Tascon and L. G. Tejuca, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **77**(1981), 591
- 15) P. E. Caro, J. O. Sawyer and L. Eyring, *Spectrochim. Acta, Part A*, **28**(1972), 1167