

Sm(III)-Co(II) 複合シュウ酸塩の 晶析剥離特性とその物性*

— 晶析剥離法による複合粉体の製造に関する研究 (第1報) —

笹 辺 慶¹ 芝 田 隼 次² 山 本 秀 樹³

Crytallizing-stripping of Sm(III) and Co(II) as Composite Oxalates and Their Physical Properties

— Studies on production of composite powders with crystallization stripping (1st Report) —

by Kei SASABE^a, Junji SHIBATA^a and Hideki YAMAMOTO^a

a. Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kansai University, Suita-shi,
Osaka 564-8680, Japan

A selection method of an extractant and a precipitant to be effective in crystallization-stripping was investigated by using a relation between the extraction-stripping behavior of metal ions from the organic phase containing an extractant and the solubility of insoluble metal salts such as metal carbonates and metal oxalates. The uniformly mixed metal composite powders, which had a controlled particle size and shape, were produced by the crystallization-stripping of two metal ions from the organic phase. The objective product was the metal composite powders of samarium and cobalt as a magnetism material.

An extractant and a precipitant to be effective can be selected in crystallization-stripping by investigating the relation between a stripping condition of metal ions from the organic phase and the solubility of metal salts. Versatic Acid 10 and oxalic acid are a good combination in crystallization-stripping of Sm(III) and Co(II). The crystallization-stripping reaction of Sm(III) and Co(II) from Versatic Acid 10 is fast, and Sm(III) and Co(II) in the organic phase are recovered more than 96 % as metal oxalates in 5min reaction time. The recovery and particle shape of samarium-cobalt oxalates are affected by aqueous pH and agitation speed. With oxalic acid solution at pH2 ~ 6, Sm(III) and Co(II) in the organic phase are completely recovered as metal oxalates. Samarium-cobalt oxalate composite powders obtained at 600 rpm agitation speed are the uniformly mixed powders with the objective composition.

KEY WORDS : Crystallization-stripping, Solvent Extraction, Oxalate, Composite Powder, Sm, Co

1. 結 言

溶媒抽出法を利用した晶析剥離法は、廃棄物のような不純な原料から金属酸化物または金属微粉を製造する一つの方法として位置付けることができる。この方法の利点は、有機相に抽出された金属成分を直接難溶性の金属塩として回収することにより、剥離工程後の水相の金属イオンを回収する晶析操作や電解採取のプロセスを簡略化できることにある。晶析剥離操作での攪拌条件や水相 pH などの因子を変化させることにより、得られる晶析物の粒子サイズや粒子形態などの粒子設計が可能になる。

これまでに晶析剥離法に関する研究は多く報告されているが^{1)~6)}、その多くは単一金属系での晶析剥離操作であり、2成分以上の金属イオンを同時に晶析させることにより金属複合粉体を製造する試みは少ない。

晶析剥離法はすべての抽出剤、沈殿剤および金属イオンの組み合わせについて適用できるものではないので、すなわち晶析操作が成立するには適切な抽出剤と沈殿剤と金属イオンの組み合わせ

が存在するので、金属イオンを晶析剥離させるのにふさわしい抽出剤と沈殿剤の組み合わせを調べる必要がある。金属イオンが剥離される条件と晶析する金属塩の溶解度の大きさの関係を明らかにすれば、目的組成の金属複合粉体を製造するのに晶析剥離操作を適用することができる。

本研究では、抽出剤が持つ特有の金属イオンの抽出-剥離挙動と難溶性の金属塩である金属炭酸塩または金属シュウ酸塩の溶解度の関係から、晶析剥離法に適する抽出剤および沈殿剤を選択する方法について検討を行った。対象金属には、磁性材料合金として広く使用されている Sm₂Co₁₇ の組成であるサマリウムとコバルトの2成分を使用し、有機相から2種類の金属イオンを同時に晶析剥離させることにより、粒子サイズや粒子形状を制御して均一に混合された金属塩複合粉体を製造することを試みた。

2. 試薬および実験方法

クロシンで 1.0 mol/dm³ に調整した Versatic Acid 10 に Sm(III) および Co(II) を抽出させた有機相を作成した。有機相中の Sm(III) および Co(II) の濃度はそれぞれ 0.01 mol/dm³、0.085 mol/dm³ である。晶析剥離のための水相には、0.1 mol/dm³ に調整したシュウ酸水溶液を用いた。必要に応じてシュウ酸水溶液の pH を塩酸または水酸化ナトリウム水溶液で調整した。

晶析剥離実験は、200 cm³ 4 つ口フラスコに上記の有機相および

* 2000年11月27日受付 2001年3月12日受理

1. 関西大学大学院生 工学部化学工学科

2. 正会員 工博 関西大学教授 工学部化学工学科

3. 正会員 工博 関西大学助教授 工学部化学工学科

[著者連絡先] FAX 06-6388-8869 (関西大・化学工学)

キーワード: 晶析剥離, 溶媒抽出, シュウ酸塩, 複合粉体, サマリウム, コバルト

水相をそれぞれ 50 cm³ ずつ加え、モータに取り付けた羽根付き攪拌棒により攪拌速度 200~600 rpm で所定時間攪拌させて行った。攪拌後、遠心分離操作により有機相、水相および晶析物を分離し、両相に含まれる金属イオン濃度を測定した。有機相中の金属濃度は 2.0 mol/dm³HCl を用いて逆抽出を行い、その水相中の金属濃度を測定することにより求めた。金属濃度の測定には、高周波プラズマ発光分光分析装置 (ICPS-1000III, 島津製作所) および原子吸光分光光度計 (AA-6800, 島津製作所) を用いた。

得られた晶析物はアセトンで有機物を洗浄除去した後、313 K の真空乾燥器内で 24 時間乾燥させた。晶析物の形態は、走査型電子顕微鏡 (JSM-5410, 日本電子) を用いて調べた。晶析物の組成の同定は X 線回折法 (JDX-3530S, 日本電子) により、晶析物の金属組成の測定は、エネルギー分散形 X 線分析装置 (JED-2110 日本電子, 以下 EDX と略記する) により行った。

3. 実験結果および考察

3・1 晶析剥離法に有効な抽出剤と沈殿剤の選択

酸性抽出剤 Di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (大八化学工業(株), 以下 D2EHPA と略記する), 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester (大八化学工業(株), 以下 PC-88A と略記する) および Versatic Acid 10 (シェル化学(株), 以下 VA10 と略記する) をケロシンで 1.0 mol/dm³ に希釈した有機相を用いたときの金属イオンの抽出特性を Fig.1, Fig.2 および Fig.3 に示す。用いた抽出剤 D2EHPA, PC-88A および VA10 のジオキサン 50 wt% - 水 50 wt% 溶液中での酸解離定数は、それぞれ本研究で測定したところ 10^{-3.5}, 10^{-4.7} および 10^{-7.8} であった。D2EHPA は酸としての能力が最も強いので、D2EHPA による 8 種類の金属イオンの抽出曲線は 3 種類の抽出剤の中で最も酸性の pH 領域 (pH 0 ~ 3) に位置する。3 価のイオンである Sm(III), Nd(III), Fe(III) は極めて低い pH で抽出され、2 価の金属イオンはより高い pH で抽出される。Fig.2 に示されている PC-88A による金属イオンの抽出曲線は D2EHPA による抽出曲線よりも高い pH (pH 0.5 ~ 4) に存在し、抽出される金属イオンの順序は Fe(III) を除いて変わらない。Fig.3 に示されている VA10 による金属イオンの抽出曲線の位置は他の 2 つの抽出剤よりはるかに高い pH (3 ~ 7) に存在する。金属イオンの抽出順序は、他の 2 つの抽出剤の場合と比べて、かなりの違いがみられる。それぞれの抽出剤による金属イオンの抽出順序の違いは、抽出剤と金属イオンとの間で生成される錯体の生成定数の大きさから生じるものである。

晶析剥離法では、剥離工程で有機相から金属イオンを剥離できる条件を知ることは重要である。2 成分系での晶析剥離反応では、より低い pH で抽出される金属イオンが剥離する pH に剥離時の水相 pH を調整する必要がある。本研究の目的晶析物であるサマリウム-コバルト複合粉体の晶析について考えると、D2EHPA, PC-88A および VA10 から Sm(III) が剥離される pH はそれぞれ 0.2, 0.3, 4.0 であり、Co(II) が剥離される pH はそれぞれ 1.8, 2.0, 5.5 であるので、Sm(III) が剥離される pH に調整することにより有機相の Sm(III) および Co(II) を同時に水相に剥離することが可能となる。晶析剥離工程での晶析反応の進行の程度は、有機相から金属イオンが剥離される水相 pH での金属塩の溶解度の大きさに依存する。

晶析操作における金属塩には水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩等が考えられる。晶析剥離法での金属塩の形態は、後工程での熱分解特性から金属炭酸塩や金属シュウ酸塩が選ばれることが多い。晶析物が生じるかどうかは、金属塩の溶解度積から化学量論的に検討することができる。金属炭酸塩と金属シュウ酸塩の溶解度積の値は Table 1 および Table 2 に示されている。炭酸濃

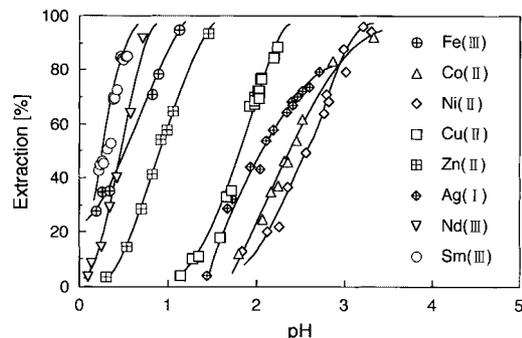


Fig.1 Extraction curve of metal ions with D2EHPA.

Experimental conditions
Extractant conc.: 1.0 mol / dm³
Initial metal ion conc.: 0.005 mol / dm³
Reaction time: 60 min

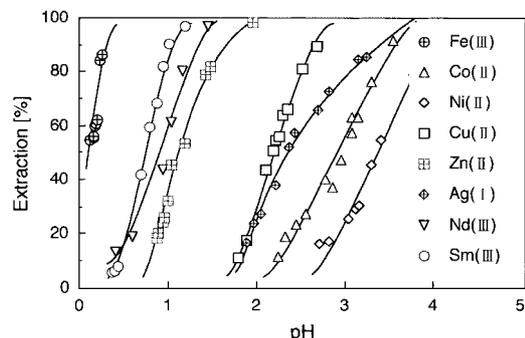


Fig.2 Extraction curve of metal ions with PC-88A.

Experimental conditions
Extractant conc.: 1.0 mol / dm³
Initial metal ion conc.: 0.005 mol / dm³
Reaction time: 60 min

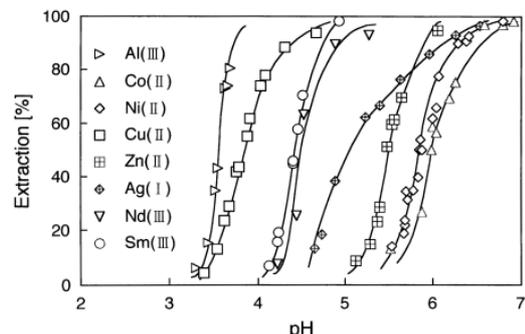


Fig.3 Extraction curve of metal ions with VA10.

Experimental conditions
Extractant conc.: 1.0 mol / dm³
Initial metal ion conc.: 0.005 mol / dm³
Reaction time: 60 min

度を 0.1 mol/dm³ としたときの金属炭酸塩の溶解度 - pH 線図を金属炭酸塩の溶解度積と炭酸の解離定数から計算し、得られた計算結果を対数濃度線図の形で Fig.4 に示した。金属炭酸塩は pH5 ~ 7 で溶解度が低く、酸性条件では高い溶解度を持つ。そのために、高い pH で金属イオンが剥離される抽出剤 VA10 を使用すれば、金属炭酸塩を晶析回収することが可能である。VA10 有機相から炭酸コバルトや炭酸ニッケルを晶析回収できることが報告されている⁷⁾⁻¹⁰⁾。しかしながら、本研究で対象とした Sm(III) および Co(II) を VA10 から同時に晶析剥離を行い、目的組成の複合炭酸塩粉体を得ることは、Sm(III) が剥離される pH4 では炭酸コバルトの溶解度が高いことから困難である。低 pH で金属イオンが剥離される D2EHPA および PC-88A では、その剥離 pH と金属炭酸塩の溶解度の関係から晶析反応は進行しないと考えられる。

同様に、シュウ酸濃度が 0.1 mol/dm³ のときの金属シュウ酸塩

Table 1 Solubility product of metal carbonates¹⁴⁾¹⁵⁾

Metal carbonate	Temp. [K]	K _{sp}
FeCO ₃	—	3.5 × 10 ⁻¹¹
CoCO ₃	—	1.05 × 10 ⁻¹⁰
NiCO ₃	—	1.3 × 10 ⁻⁷
CuCO ₃	—	2.5 × 10 ⁻¹⁰
ZnCO ₃	298K	1.0 × 10 ⁻¹⁰
Ag ₂ CO ₃	298K	8.1 × 10 ⁻¹²
Y ₂ (CO ₃) ₃	298K	2.5 × 10 ⁻³¹
La ₂ (CO ₃) ₃	298K	4.0 × 10 ⁻³⁴
Nd ₂ (CO ₃) ₃	298K	1.0 × 10 ⁻³³
Sm ₂ (CO ₃) ₃	298K	3.2 × 10 ⁻³³
Yb ₂ (CO ₃) ₃	298K	7.9 × 10 ⁻³²

Table 2 Solubility product of metal oxalates¹⁴⁾¹⁵⁾

Metal oxalate	Temp. [K]	K _{sp}
FeC ₂ O ₄	—	2 × 10 ⁻⁷
CoC ₂ O ₄	298K	6.3 × 10 ⁻⁸
NiC ₂ O ₄	291K	4.0 × 10 ⁻¹⁰
CuC ₂ O ₄	298K	3.0 × 10 ⁻⁶
ZnC ₂ O ₄	291K	2.75 × 10 ⁻⁸
Ag ₂ C ₂ O ₄	291K	1.4 × 10 ⁻¹²
Y ₂ (C ₂ O ₄) ₃	—	5.34 × 10 ⁻³⁹
La ₂ (C ₂ O ₄) ₃	—	1 × 10 ⁻²⁶
Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃	298K	4.6 × 10 ⁻³⁰
Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	298K	4.3 × 10 ⁻³⁰
Sm ₂ (C ₂ O ₄) ₃	298K	1.02 × 10 ⁻²⁸
Yb ₂ (C ₂ O ₄) ₃	298K	4.9 × 10 ⁻²⁷

の溶解度—pH 線図を金属シュウ酸塩の溶解度積とシュウ酸の解離定数から計算し、得られた対数濃度線図を Fig.5 に示した。シュウ酸塩の溶解度—pH 線図は金属炭酸塩のものより低 pH 側に位置し、シュウ酸塩の溶解度は極めて低い。VA10 に抽出されたほとんどの金属イオンは、pH3 で剥離されることと pH3 での金属シュウ酸塩の溶解度は極めて低いことから、VA10 で抽出された Sm(III) および Co(II) を高い晶析率でシュウ酸サマリウムおよびシュウ酸コバルトとして晶析回収することができる。D2EHPA および PC-88A を用いた場合についてもシュウ酸サマリウムおよびシュウ酸コバルトの晶析剥離が可能であることが確認されている¹¹⁾¹²⁾。しかしながら、低 pH では金属シュウ酸塩の溶解度が増加するために、抽出剤に D2EHPA や PC-88A を用いたときには VA10 より高い晶析率で金属シュウ酸塩を晶析回収することは困難である¹³⁾。したがって、抽出剤に VA10、沈殿剤にシュウ酸を用いると、高い晶析率で金属シュウ酸塩を回収する晶析剥離操作が行えると考えられる。

沈殿剤にシュウ酸を用いたときの VA10 からの Sm(III) および Co(II) の晶析剥離反応は次のように表される¹¹⁾¹²⁾。

- (a) 剥離反応 (R : 抽出剤)

$$\overline{\text{SmR}_3} \cdot 3\text{RH} + 3\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + 3\overline{\text{R}_2\text{H}_2}$$

$$\overline{\text{CoR}_2} \cdot 2\text{RH} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2\overline{\text{R}_2\text{H}_2}$$
- (b) シュウ酸の解離反応

$$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$$

$$\text{HC}_2\text{O}_4^- \rightleftharpoons \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$$
- (c) 晶析反応

$$2\text{Sm}^{3+} + 3\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \downarrow$$

$$\text{Co}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CoC}_2\text{O}_4 \downarrow$$

2 相系での晶析剥離の総括反応式は次のように示される。

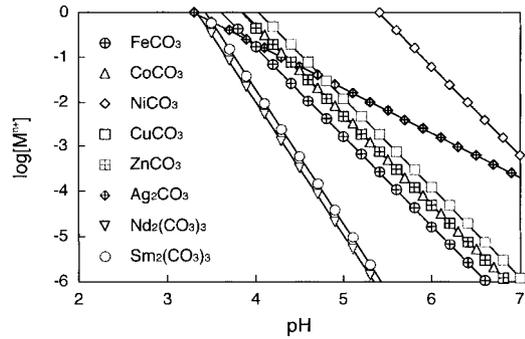


Fig.4 Solubility of metal carbonates as a function of pH calculated from the solubility products.

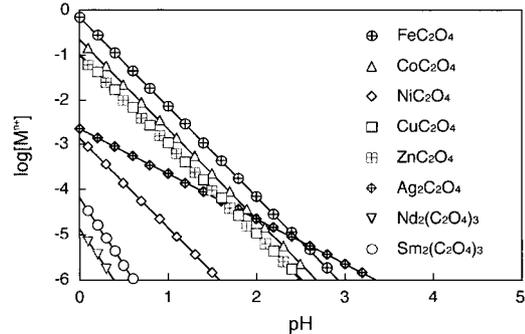
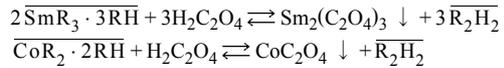


Fig.5 Solubility of metal oxalates as a function of pH calculated from the solubility products.



式中で $\overline{\quad}$ で示した化学種は有機相中の化学種であることを表している。

3・2 シュウ酸による Versatic Acid10 からの Sm-Co の晶析剥離

晶析剥離操作で晶析反応、晶析率、晶析物の粒子サイズおよび粒子形態に影響を与える溶液の pH や攪拌速度について検討を行った。シュウ酸による VA10 からの Sm(III) および Co(II) の晶析剥離速度を Fig.6 に示す。Sm(III) および Co(II) ともに晶析剥離速度は速く、反応時間 5 分で Sm(III) の剥離率、晶析率は約 96、95% であり、Co(II) の剥離率、晶析率は反応時間 5 分で約 90、89% であった。両金属イオンとも剥離率と晶析率の値が近いことから剥

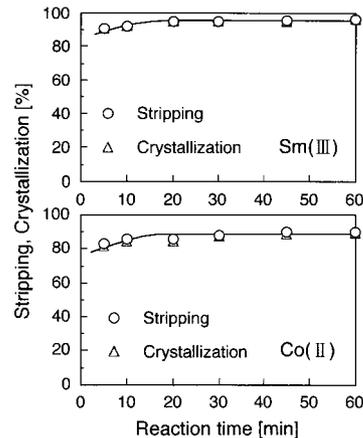


Fig.6 Stripping and crystallization of Sm(III)-Co(II) as a function of reaction time.

(Experimental conditons
 Versatic Acid 10 conc.: 1.0 mol / dm³
 Initial Sm(III) conc.: 0.01 mol / dm³
 Initial Co(II) conc.: 0.085 mol / dm³
 Oxalic acid conc.: 0.1 mol / dm³
 Initial pH : 1.5, Agitation speed : 400rpm)

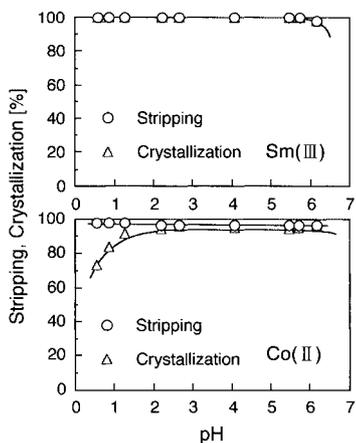


Fig.7 Stripping and crystallization of Sm(III)-Co(II) as a function of pH.

(Experimental conditions are the same as the conditions in Fig.6 except the reaction time of 30 min.)

離された金属イオンは直ちに晶析すると考えられる。

晶析率、晶析物の粒子サイズおよび形状に与える溶液の pH の影響を検討した。Sm(III) および Co(II) の剥離率と晶析率が pH の関数として Fig.7 に示されている。Sm(III) の剥離率は広い pH 域で高い値であるが、pH6 以上で剥離率の減少が確認された。pH は金属イオンの剥離特性に大きく関与し、Fig.3 に示す VA10 による抽出曲線からわかるように、pH の増加は金属イオンが剥離されにくくなることにつながる。Sm(III) の晶析率はいずれの pH でも剥離率に等しく、Sm(III) とシュウ酸の晶析反応が平衡論的にも速度論的にも進行しやすいことがわかる。これは、Fig.5 に示すシュウ酸サマリウム溶解度-pH 線図からわかるように、シュウ酸サマリウムの溶解度が低 pH でも非常に低いためである。Co(II) の剥離率は広い pH 範囲で 97% 以上であったが、晶析率は pH の増加に従い増加の傾向を示し、pH2 以上で約 96% 以上の晶析率を得た。pH2 以下の低い pH での晶析剥離操作は、シュウ酸コバルトの溶解度が高く、晶析率の減少につながる。したがって、目的組成のサマリウムコバルト複合粉体を製造するためには、pH2 ~ 6 で晶析剥離操作を行うことが望ましいと考えられる。

異なる pH で得られたサマリウムコバルト複合粉体の SEM 写真を Fig.8 に示す。pH0.57 では長径 7 μm 、短径 0.5 μm の針状結

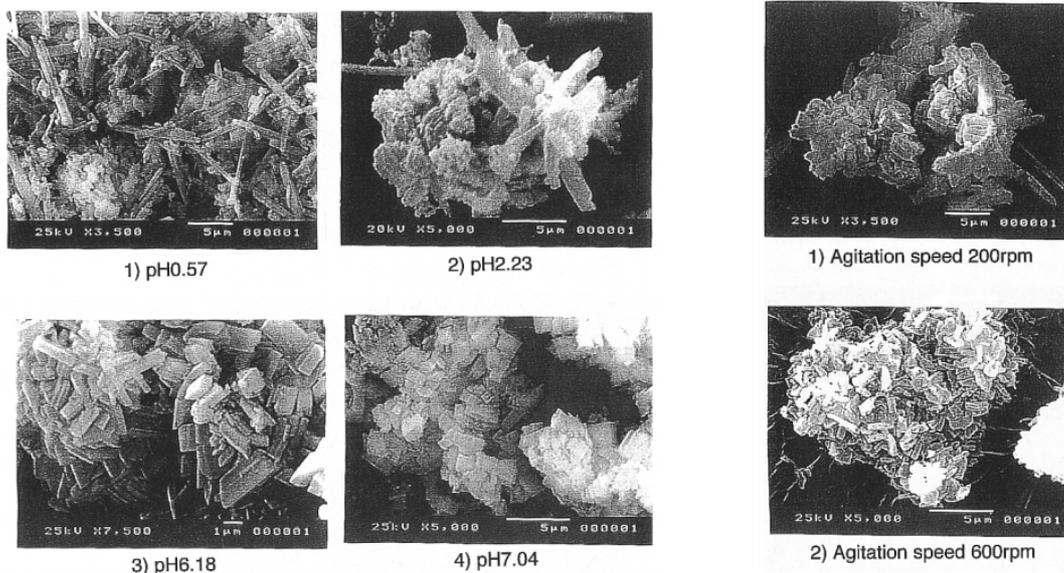


Fig.8 SEM photographs of Sm-Co oxalate powders obtained at various pH.

晶であるシュウ酸コバルトと 1 μm 以下のシュウ酸サマリウムの粒子が形成される。pH7.04 では、1 μm 程度のシュウ酸サマリウムおよびシュウ酸コバルトの微粒子が生じる。晶析剥離操作では、低 pH では剥離反応が促進され、それと同時にシュウ酸イオンの減少のために晶析速度が遅くなり、シュウ酸サマリウムとシュウ酸コバルトの粒子の結晶成長に差が生じたと考えられる。微小で粒子サイズが均一なサマリウムコバルト複合粉体を製造するためには、高 pH での晶析剥離操作が望ましいと考えられる。しかしながら、高 pH での晶析剥離操作は有機相からの金属イオンの剥離率の低下につながるだけでなく、シュウ酸コバルトがシュウ酸アルカリ溶液中で錯塩を生じて溶解するので¹⁴⁾、注意深い pH 調整が必要である。

操作条件である攪拌速度を変化させることにより、サマリウムコバルト複合粉体の粒子形状および 2 つの金属微粒子の均一混合性について検討した。攪拌速度 200 rpm および 600 rpm で得られたサマリウムコバルト複合粉体の SEM 写真を Fig.9 に示す。各攪拌速度での平衡 pH は、pH1.13 である。攪拌速度 200 rpm で得られたサマリウムコバルト複合粉体は、3 ~ 5 μm のシュウ酸コバルトの角状粒子と 5 μm 以上の針状結晶に成長したシュウ酸サマリウムである。一方、攪拌速度 600 rpm で得られたサマリウムコバルト複合粉体はシュウ酸サマリウムおよびシュウ酸コバルトともに 2 ~ 3 μm の角状粒子であり、均一な粒子サイズのサマリウムコバルト粉体を得ることができる。攪拌速度の低下による粒子サイズの増加の原因は、攪拌速度が遅いことにより有機相からの金属イオンの剥離速度が低下して、水相の金属イオン濃度が準安定域に達し、結晶が成長したためと考えられる。攪拌速度の増加は、金属イオンの剥離速度の増加と有機相-水相の微細化により、水相の金属イオン濃度の過飽和度が高められ不安定域に達し、核発生が進行することで微小な粒子が形成されたと考えられる。

いくつかの攪拌速度で得られたサマリウムコバルト複合粉体について、異なる 10 箇所の金属組成を EDX 分析した結果を Fig.10 に示す。それぞれの攪拌速度で行った晶析剥離操作の平衡 pH は pH1.13 である。実線は 10 箇所の金属組成の平均値を示したものであり、破線は本研究での目的複合粉体である $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ の金属組成 Sm : Co = 10.5 : 89.5 である。攪拌速度 200 rpm で得られたサマリウムコバルト複合粉体の金属組成は、目的組成を表す破線

Fig.9 SEM photographs of Sm-Co oxalate powders obtained at different agitation speed.

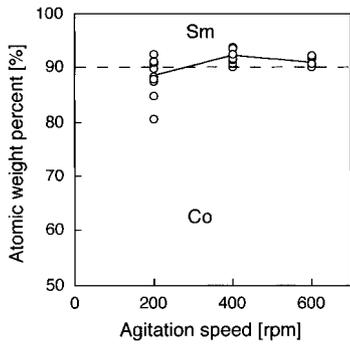


Fig. 10 Atomic weight percent of Sm and Co in the obtained mixed composite powders.

(Experimental conditions are the same as the conditions in Fig.6 except oxalic acid concentration of 0.06 mol / dm³, the reaction time of 30 min and pH.)

から大きくはずれており、均一に混合されたサマリウムコバルト粉体は得られていない。攪拌速度 200 rpm では、有機相からの Sm(III) および Co(II) の剥離速度の違いによる結晶の核発生および成長速度の差から、均一に混合されたサマリウムコバルト粉体が得られなかったと考えられる。また、シュウ酸サマリウム粉体およびシュウ酸コバルト粉体の粒子サイズが大きいことから、微視的に粉体を観察すると均一に混合されていない結果になる。攪拌速度の増加に従い、サマリウムコバルトの金属組成は均一に混合され、攪拌速度 600 rpm では目的金属組成に近い均一混合状態となっている。

4. 結 言

晶析剥離法に適する抽出剤および沈殿剤の選択方法について検討し、Sm(III) および Co(II) を抽出させた有機相から 2 種類の金属

成分を晶析剥離する最適な条件を調べるとともに、均一に混合されたサマリウムコバルト複合粉体を調製することを試みた。

晶析剥離法に有効な抽出剤および沈殿剤は抽出剤の剥離特性および金属塩の溶解度から判断することができ、Sm(III) および Co(II) を同時に晶析剥離する場合には、Versatic Acid 10 とシュウ酸の組み合わせが適当である。Versatic Acid 10 からの Sm(III) および Co(II) の晶析剥離速度は速く、反応時間 5 分で 96% 以上の晶析率を得ることができる。水相 pH や攪拌速度は Sm(III) および Co(II) の剥離率、晶析率および生成する粒子の形態に大きい影響を与える。サマリウムコバルト複合シュウ酸塩の生成に適した pH は 2~6 であり、攪拌速度の増加により均一に混合された目的の金属組成を持つ晶析物であるサマリウムコバルト複合シュウ酸塩が得られる。

引用文献

- 1) Doyle, F. M. : Hydrometallurgy, Vol. 29, p. 527-543, (1992)
- 2) Combes, E., Sella, C., Bauer, D. and Sabot, J. L. : Hydrometallurgy, Vol. 46, p. 1-12, (1997)
- 3) Iglesias, M., Antico, E., Salvado, V. and Masana, A. : Solvent extraction and ion exchange, Vol. 17, No. 2, p. 277-300, (1999)
- 4) 芝田隼次・野田 哲・真下美紀: 資源と素材, Vol. 110, p. 185-189, (1994)
- 5) Konishi, Y., Asai, S. and Murai, T. : Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 32, p. 937-942, (1993)
- 6) Konishi, Y., Noda, Y. and Asai, S. : Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 37, p. 2093-2098, (1998)
- 7) 芝田隼次・奥田晃彦・佐野 誠・西村山治: 日本鉱業会誌, Vol. 102, p. 869-874, (1986)
- 8) 芝田隼次・奥田晃彦・佐野 誠・西村山治: 日本鉱業会誌, Vol. 104, p. 97-102, (1988)
- 9) 佐野 誠・芝田隼次・牟田神省吾・西村山治: 日本鉱業会誌, Vol. 104, p. 173-176, (1988)
- 10) 丸 洋一・和瀬国臣・西村山治: 資源と素材, Vol. 107, p. 647-651, (1991)
- 11) 葛谷俊博・新苗正和・福中康博: 資源と素材, Vol. 115, p. 689-694, (1999)
- 12) 葛谷俊博・新苗正和・福中康博・小野勝俊: 資源と素材, Vol. 115, p. 597-602, (1999)
- 13) 佐貫須美子・杉山明夫・常川 稔・門町清隆・新井甲一: 日本金属学会誌, Vol. 58, p. 1271-1278, (1994)
- 14) 化学大辞典編集委員会: 化学大辞典, 4 巻, p. 632-646, 共立出版社 (1980)
- 15) ア・イ・エヒーモフ・遠藤敬一: 無機化合物の物性定数表, p. 361-368, 日・ソ通信社出版 (1985)