

論 文

大幅な粒径制御が可能な均一シリカ粒子の生成法

佐藤正之^{*1}, 羽鳥敏洋^{*1,2}, 井川智子^{*1,3},斎藤正浩^{*1,4}, 大嶋孝之^{*1}

(1996年4月13日受理)

Production of Uniformly Sized Silica Particles with
a Wide Controllable Diameter RangeMasayuki SATO,^{*1} Toshihiro HATORI,^{*1,2} Tomoko IKAWA^{*1,3}Masahiro SAITO^{*1,4} and Takayuki OHSHIMA^{*1}

(Received April 13, 1996)

Silica particles are used in many industries and in laboratories. In recent advanced technologies, there is a need for the particles to be more uniform and have a widely controllable size range. Silica particles have been produced by means of agitation or using porous glass membrane to make a water glass emulsion and then solidified into silica particles through the de-Na processes. Usually they have a wide size distribution and narrow controllable size range by using ordinary methods. The authors proposed a new method to produce uniformly sized silica particles with a wide controllable range by an application of electrostatic atomization and solidification method. The water glass was dispersed into uniformly sized droplets by an applied dc voltage, then collected in alcohol solution to solidify their surfaces by dehydration of water from the water glass, and finally they were converted into solid particles after Na was removed by sulfuric acid solution. The proposed new method made it possible to keep the initial diameter through final processes, although, in ordinary methods, the emulsion were coagulated or dispersed by an agitation process for solidification in acid solution. It was found that the silica particles with a uniformity factor of 0.099 were produced by the proposed method with a controllable range from 30 to 500 μm.

1. 緒 言

現在、シリカ粒子は大面积液晶画像表示用のスペーサ、流体の流れトレーサ、高速液体クロマトグラフィーの充填剤、化粧品の添加物など多くの用途に用いられている。従来シリカ粒子の生成法としては、攪拌分散・硬化法が主流であったが、攪拌による合一や再分裂が生じ、粒度分布を狭めることは不可能であった。近年の技術の高度化により、より均一で、大幅な粒径制御のでき

る微粒化法が要求されるようになった。

シリカ粒子の生成には攪拌分散・硬化法と、膜乳化・硬化法とが行われており、後者は均一度の高いシリカ粒子が得られる画期的方法とされているが、生成粒子の直径が数 μm 前後に限定されており、粒径の大幅な制御は難しいとされている。

本研究においては、均一度並びに粒径の制御幅を増加させるために静電微粒化方式を用い、生成した水ガラスの均一な液滴を再凝集・再分裂を起こさないようにアル

キーワード：シリカ粒子、均一粒子、粒径制御、静電微粒化、アルコール脱水

*1 群馬大学工学部生物化学工学科 (376 桐生市天神町 1-5-1)

Department of Biological and Chemical Engineering, Gunma University, 1-5-1 Tenjin-cho, Kiryu, Gunma, 376 Japan

*2 現勤務先：大日本印刷株式会社 (356 上福岡市福岡 2-2-1)

Presently with Micro Products Operations, Dai Nippon Printing Co., Ltd., 2-2-1 Fukuoka, Kami-

fukuoka, Saitama, 356 Japan

*3 現勤務先：コーリン株式会社第2開発部 (485 小牧市林 2007-1)

Presently with Product Development Division 2, Colin Co., 2007-1, Hayashi, Komaki, Aichi, 485 Japan

*4 現勤務先：群馬大学工学部機械システム工学科 (376 桐生市天神町 1-5-1)

Presently with Department of Mechanical Systems, Gunma University, 1-5-1, Tenjin-cho, Kiryu, Gunma, 376 Japan

コール硬化法によって一時的に固定、その後脱ナトリウムにより硬化する方法を試みた。これにより、粒径にして 30~500 μm にわたって制御された、粒度分布の狭いシリカ粒子を生成することを可能とした。ここでは、水ガラスの静電微粒化特性、アルコールの種類による脱水特性、生成粒子の粒径及び表面状態等について実験的検討を行った結果について報告する。

2. 既往の研究

2.1 均一液滴の生成（直流電圧印加による液/気系での微粒化）

直流電圧を印加した場合の液/気系での静電微粒化は、Zeleny¹⁾により、ガラス毛細管から流出する水あるいはグリセリン水溶液に 7 kV を印加すると、液滴が 10 μm 以下に微粒化する現象を、高速度カメラにより観察したことから始められた。Drozin²⁾は、印加する直流電圧を増減することによって、液体の分裂の状態を滴下 (dripping) から雲状の微細噴霧 (cloudy spray) まで変化できること、導電率が $10^{-11} \sim 10^{-8}$ S/m の範囲でなければ霧化が起こらないことを示した。

その後、静電微粒化は液体の流量及び印加電圧に応じて種々の形態をとり、液体流量が小さい場合、微粒化開始電圧付近で細管先端に形成したメニスカス (Taylor cone^{3,4)}) から極めて規則的に液滴が放出される、均一微粒化領域が存在することを棚沢ら⁵⁾が示した。森ら⁶⁾は、細管-平板電極を用いて液/気系における静電微粒化を行い、均一液滴生成に及ぼす印加電圧、液体流量及び物性値の影響を調べ、生成液滴径の無次元相関式を導出した。

佐藤らによって、液/気系^{7,8)}、液/液系^{7,9-11)}並びに気/液系^{12,13)}における静電微粒化が報告されているが、Drozin により指摘されているように、水ガラスのような大量にイオンを含む導電率の大きな液体に対する研究は少ない。

2.2 シリカ粒子の生成

かつてシリカは天然に産出する鉱石を粉碎し、水洗い、分級などによって精製して得られていたが、中原ら^{14,15)}は乳化機を使用し、連続相としてベンゼン、分散相として水ガラスを用いて、水ガラス/油エマルションを生成した後、界面反応法により硬化液（硫酸アソニウム）と反応させることにより、球形シリカ粒子の生成を可能にした（攪拌分散・硬化法）。しかし液滴生成段階における粒度分布が広いばかりでなく、その後の硬化の際の攪拌によって液滴の再分裂あるいは合一が生じ、そのためにさらに分布が広くなり、粒度分布と粒径の制御された粒子を得ることは不可能とされてきた。

中島ら^{16,17)}は、膜乳化法を用いて油相中で水ガラスエマルションを形成させた後、酸性液と反応させて球形シリカ粒子を生成している（膜乳化・硬化法）。撥水処理を施した多孔質ガラス膜を通して、圧力をかけた水ガラスを有機溶媒中に押し出すことにより均一度の高い液滴を生成し、その後硬化液中で攪拌しながら固体粒子を形成させる方法である。均一度の高い粒子が得られる画期的な方法であるが、粒径制御が難しく、現在のところ生成可能な粒径は数 μm 前後に限られている。

いずれの場合にも、界面反応法すなわち水ガラス液滴を有機溶媒で包んだ状態で硬化液中に導入する方法を用いているが、これは硬化液（水溶液）中に水ガラス（水溶液）を入れても相互の溶解によって粒子として固定化できないからである。本研究において瞬間にアルコールで表面硬化を行っているのも、同様な理由によっている。

3. 実験装置と方法

実験装置の概略図を図 1 に示した。ノズルは外径 0.34 mm、内径 0.17 mm のステンレス製皮下注射針を用い、その先端をダイヤモンド電着板で研磨し、端面が直角になるように仕上げた。アース電極は直径が 50 mm、厚さ 2 mm のアルミニウム製円板で、中心に液滴が通過できるように直径 20 mm の穴が開けてある。ノズル-アース電極間には、直流高電圧供給装置 (Fluke 社 Model 410B) を用いて、0~9 kV を印加した。試料容器中の水ガラスを窒素ガスで加圧し (約 1 kg/cm²)、精密ニードルバルブ (KOFLOC, Model 2412T) により流量調節後、ノズルから噴出させた。その後生成液滴をアルコール中に導入し、瞬間に表面硬化させた。

微粒化の様子はストロボスコープ (菅原、MS-220) をバックライトとし、テレビカメラ (Panasonic, WV-CL111) により撮影し、ビデオカセットレコーダー (National

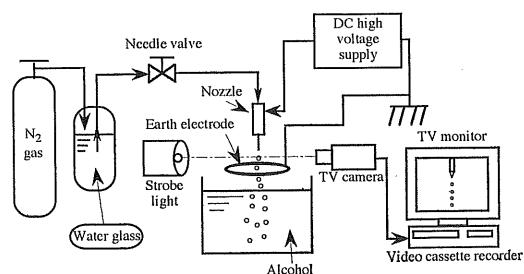


図 1 実験装置概略図

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

a1, NV-750) で録画しながら、ビデオモニター (SONY, CPS-14F1) で観察した。また、生成した液滴直径の測定は、粒径が比較的大きい範囲 ($>100 \mu\text{m}$) ではモニター上の再生画像（倍率 36 倍）から直接計測し、液滴径がそれ以下の場合はアルコール中で表面硬化された粒子をサンプリングし、光学顕微鏡 (Olympus, VANOX) を用いて計測を行った。また、実験に使用した試料水ガラスの組成と物性値を表 1 に示した。

本研究における水ガラス液滴の硬化機構は次の通りである。

- (1) アルコールによる硬化：アルコールは脱水作用を持っており、水ガラスと接すると、水ガラス中の水を脱水することにより極めて短時間に硬化させることができる。本研究で用いたアルコールはメタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール及びブタノールの 5 種類である。しかし、この段階ではまだケイ酸ナトリウムの固体であるので、さらに脱ナトリウムをする必要がある。
- (2) 希硫酸による硬化：脱ナトリウムには希硫酸を使用し、その反応は次の通りである。



x : 系数 (水ガラスの種類によって異なる)

これによりナトリウムが除去されシリカとなる。本研究では 1~2N の希硫酸を用いたが、反応は異なるが重炭酸アンモニウム溶液によっても同様に硬化させることができる。以上を図示すると図 2 のようになる。

4. 実験結果と考察

4.1 液滴生成

4.1.1 液/気系における静電微粒化現象

液/気系において、高粘度で、導電率の大きい水ガラスを直流電圧の印加によって微粒化するとき、微粒化状態は図 3 に示すように、その現象の違いにより三つの領域に区分できた。

(I) の領域では、ノズルに懸垂した大きな液滴が、電圧を印加することにより滴下の周期がはやくなり粒径も小さくなる現象で、これを滴状微粒化状態と呼ぶこととする。(II) の領域では、コーン先端から一本の糸を引いたように液滴が連なって微粒化され、生成液滴径は非常に均一な状態で、これを均一微粒化状態と呼ぶこととする。また、(III) の領域ではノズル先端と電極との間で放電し始め、かなり大きな液滴も発生し均一度が悪くなる状態で、これを放電微粒化状態と呼ぶこととする。

これらの領域は、印加電圧の極性、分散相流量、電極間距離によって異なる。以下に、生成液滴径に及ぼす様々な因子の影響を示す。

表 1 水ガラスの性状

Table 1 Properties of water glasses.

	Water glass	
	No. 1	No. 3
Na ₂ O [%]	15.88	9.47
SiO ₂ [%]	33.14	29.24
Molar ratio (SiO ₂ /Na ₂ O)	2.16	3.19
Density [kg/m ³]	1,600	1,410
Viscosity at 20°C [Pa·s]	30.8	1.85
Electric conductivity [S/m]	53	40

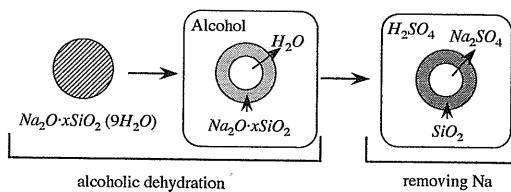


図 2 アルコール脱水法による水ガラス液滴の固化機構

Fig. 2 Solidification mechanism of water glass droplets by alcoholic dehydration.

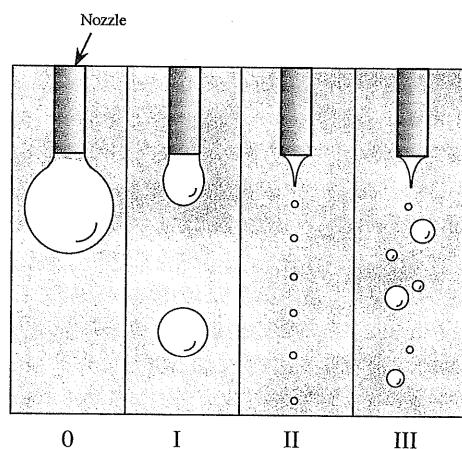


図 3 空気中の水ガラスの静電微粒化状態

0 : 電圧無印加, I : 滴状微粒化状態, II : 均一微粒化状態,
III : 放電微粒化状態。

Fig. 3 Illustrations of atomization pattern of water glass in air.

4.1.2 印加電圧の極性と生成液滴径

ノズル電極に印加する電圧の正負極性により、微粒化現象に大きな変化が観察された。正の電圧を印加した場合は、5~7 kV の範囲で均一微粒化状態となつたが、負電圧の場合は、-5 kV 付近で滴状微粒化状態から放電微粒化状態へと遷移してしまい、均一度は得られなかつた。これより印加電圧の極性は正極性の方が好ましいと

いえる。この結果は、従来の液/気系静電微粒化の研究報告と同様である。

森ら⁶⁾によると、ノズル電極に正の電圧を印加したときの方が、負の場合よりも均一微粒化状態が達成されると報告している。つまり、正極性のコロナ放電では、ノズル先端の空気の絶縁破壊によって生じた N_2^+ などのイオンがアース電極に向かうと考えられるが、負極の場合、アース電極に向かう電荷担体は電子であり、その移動度は正イオンに比べて非常に大きいため、負極性においては放電電流が大きく、安定した放電が起こりにくい。そのため静電微粒化の規則性が阻害されると説明されている。その他、多くの報告例においても液/気系あるいは液/液系（水/油系）静電微粒化を行う場合には、ノズル電極に正の電圧を印加している。

4.1.3 電極間距離と生成液滴径

印加電圧を一定としたとき、ノズル電極とアース電極の距離が短いときは放電微粒化領域であり、電極間距離を大きくするに従い均一微粒化領域、滴状微粒化領域へと遷移した。これは、一般に電界強度は電極間距離と反比例の関係にあり、電極間距離が短くなれば電界強度が増加するためである。すなわち、本実験では連続相（空気）が絶縁性であるので、ノズルより流出する液体の帶電量は電界強度が高くなるほど増大し、それに応じて分裂点（コーン）先端における微粒化効果が高まるためである。

4.1.4 印加電圧と生成液滴径

印加電圧と生成液滴径との関係は、静電微粒化のもっと重要な特性である。図4に示すように、印加電圧が低い場合は滴状微粒化領域であり、印加電圧を増加させると従い、均一微粒化領域、放電微粒化領域へと遷移する。

図5は種々の流量に対する均一微粒化領域内における平均粒径を示す。これより、印加電圧が一定ならば、流量が小さいほど液滴径が小さくなるが、印加電圧の増減による液滴径の大幅な変化は見られない。次の図でも示しているが、流量の増減によって粒径を大幅に制御できることがわかる。

4.1.5 分散相液体の流量と生成液滴径

静電力が他の流体力学的な力より勝るような条件が、微粒化効率及び生成液滴径の均一性の面からいようと望ましい。そのため、分散相液体の流量は、ノズルから流出する液体が一滴ずつ単離するような滴下状態から液柱状になるまでの、微小量な流量範囲が望ましいため、本研究ではこの範囲で流量を調節した。

分散相液体（水ガラス3号）の、生成液滴径に対する流量の影響を図6に示す。図より、流量の減少に伴い生

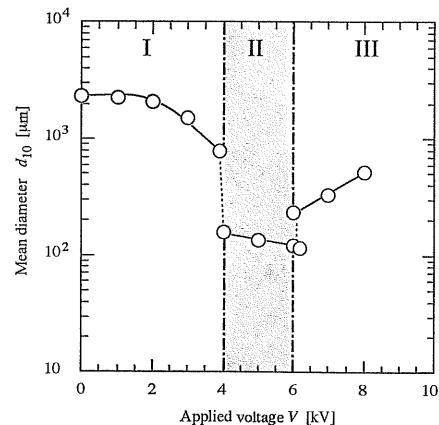


図4 電極間距離と液体流量を一定としたときの印加電圧と平均液滴径との関係
水ガラス3号、電極間距離 $L = 15\text{ mm}$ 、流量 $Q = 73.1\text{ }\mu\text{l/min}$ 、図中I、II、IIIはそれぞれ図3における微粒化状態の分類に相当する。

Fig. 4 Effect of applied voltage on mean diameter with electrode distance and liquid flow rate kept constant using water glass No. 3 where I, II, and III are dispersion patterns shown in Fig. 3.

Electrode distance : $L = 15\text{ mm}$; Liquid flow rate : $Q = 73.1\text{ }\mu\text{l/min}$.

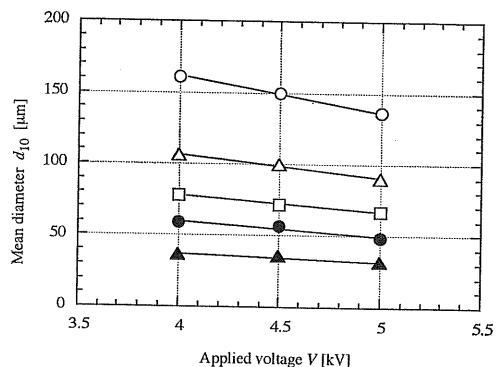


図5 均一微粒化状態における印加電圧と平均粒径との関係
水ガラス3号、 $L = 15\text{ mm}$ 、 Q : ○: 73.1, △: 36.7, □: 20.3, ●: 12.4, ▲: 5.3 $\mu\text{l/min}$.

Fig. 5 Variation of mean diameter of forming droplets with varying applied voltage in uniform dispersion region where electrode distance L is 15 mm. and flow rates of water glass No. 3 are ○: 73.1, △: 36.7, □: 20.3, ●: 12.4, and ▲: 5.3 $\mu\text{l/min}$, respectively.

成液滴径は指数関数的に減少していくこと、流量の調節によって液滴径を 30~500 μm と一桁以上（容積にして

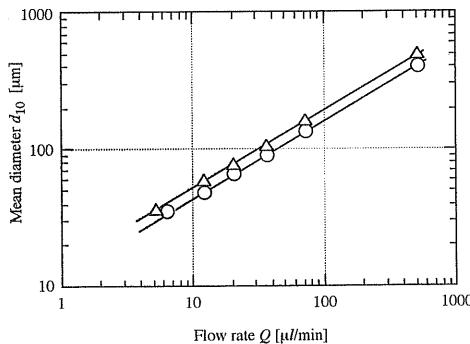


図 6 均一微粒化状態における流量と平均粒径との関係
水ガラス 3 号, $L = 15 \text{ mm}$, 印加電圧 V : $\triangle : 4$, $\circ : 5 \text{ kV}$.

Fig. 6 Effect of flow rate of water glass No. 3 on mean diameter of formed droplets in uniform dispersion region where electrode distance L is 15 mm, and applied voltages are $\Delta : 4 \text{ kV}$ and $\circ : 5 \text{ kV}$.

三桁以上)にわたって制御できることがわかった。

液/気系での静電微粒化の研究において、森ら⁸は試料液体として水及びエタノール水溶液を使用して、流量と生成液滴径との関係を調べており、本研究と同様の結果を報告している。また、彼らは生成液滴径は分散相液体の流量の 0.43 乗に比例すると報告しているが、本研究では 0.60 乗に比例していた。この違いが生じた原因としては、本研究で用いた水ガラスの粘度が高いためと考えられる。

4.2 粒子形成

4.2.1 硬化液の違いによるシリカ粒子の形状の違い

はじめに、液/気系で微粒化した水ガラス液滴を脱水、脱ナトリウム双方の作用を持った希硫酸中に滴下してシリカ粒子を得ようと試みた。希硫酸と水ガラスの反応は非常に速く、瞬時に硬化したが、粒子はフロック状となり球形にはならなかった。これは、水ガラスと希硫酸は共に水性で界面を形成しないことが原因といえる。すなわち硬化液は、水ガラスと接したときに瞬間にでも界

面を形成するものである必要があるといえる。

そこで、アルコールの持つ脱水作用と油としての性質に着目し、水ガラス液滴をアルコール中に滴下して球形に硬化させた後、希硫酸に浸し脱ナトリウムを行って球形シリカ粒子を得るという方法を試みた。この方法を、以後、アルコール硬化法と呼ぶこととする。

4.2.2 水ガラスとアルコールによる粒子形状の違い

球形シリカ粒子の生成に適したアルコール及び水ガラスの選択のために、試料液体を変えて硬化させたシリカ粒子の形状を観察した。使用したアルコールは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール及びブタノールで、水ガラスは 1 号、3 号である。

生成粒子の光学顕微鏡写真を図 7 に示す。硬化速度はメタノール、エタノール、プロパノールの順に遅くなるが、生成粒子を観察すると、メタノールの場合はひび割れたり角張っていたりしており、エタノールの場合は球が少し歪んでいた。それに対して、プロパノールの場合は最も整った球形であった。また、1-プロパノールと2-プロパノールとの違いは見られず、ブタノールでは硬化できなかった。水ガラス 1 号と 3 号を比較すると、3 号の方が球形粒子が得られやすい。

アルコールによって生成粒子の形状が異なる理由としては、脱水速度や浸透圧が関係していると考えられる。また、水ガラス 3 号が硬化しやすいのは、水ガラス 1 号と比較してモル比 ($\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$) が大きいためと考えられる。

4.2.3 硬化前後の粒径の比較

静電微粒化によって生成した水ガラスの液滴径が、硬化後まで保持されるかどうかを調べるために、印加電圧 4.2 kV、水ガラス流量 20 $\mu\text{l}/\text{min}$ 、電極間距離 15 mm で微粒化した水ガラス液滴径と、脱水後のケイ酸ナトリウム粒子と、脱ナトリウム後のシリカ粒子の粒度分布を比較した。用いたアルコールは 2-プロパノールであり、静電微粒化法により制御された粒径は、硬化後までほぼ保たれていることが確認された。

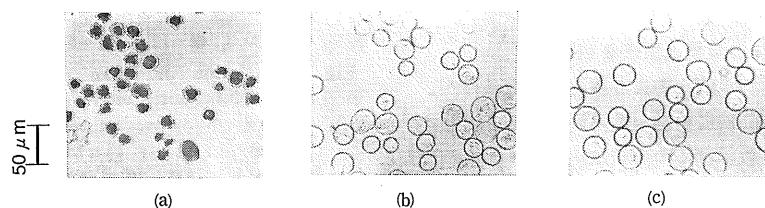


図 7 3種類のアルコールによって固化した水ガラス 3 号液滴の顕微鏡写真。
(a) メチルアルコール, (b) エチルアルコール, (c) 2-プロピルアルコール。

Fig. 7 Microphotographs of solidified droplets of water glass No. 3 after processing by three kinds of alcohols.

(a) Methanol (b) Ethanol (c) 2-propanol

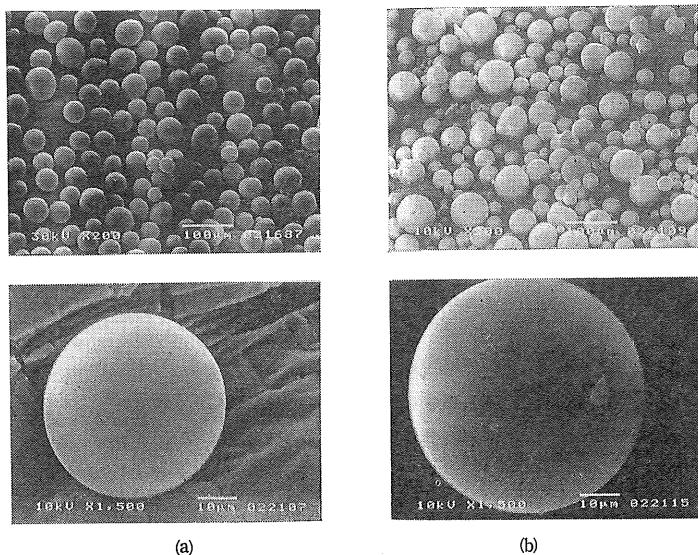


図 8 生成シリカ粒子の走査型電子顕微鏡写真
(a) 2-プロピルアルコールにより固化した粒子, (b) 重炭酸アンモニウム溶液により
固化した粒子。

Fig. 8 SEM photographs of produced silica particles comparing between two solidification methods.
(a) Using 2-propanol (b) Using ammonium bicarbonate aqueous solution.

4.2.4 生成シリカ粒子の観察

従来法である搅拌分散・硬化法で生成した粒子と、アルコール硬化法で硬化した粒子との比較をするために、生成粒子を走査型電子顕微鏡（日本電子、JSM-5300LV）で観察した結果を図8に示す。両方とも真球状であり、表面状態に差は見られないことがわかる。

4.2.5 各生成方法における粒度分布の比較

本研究で提案する方法と、従来の方法との粒度分布の比較を図9に示す。ここで、Aは静電微粒化・アルコール硬化法（本方法）、Bは搅拌分散・硬化法（液滴生成法

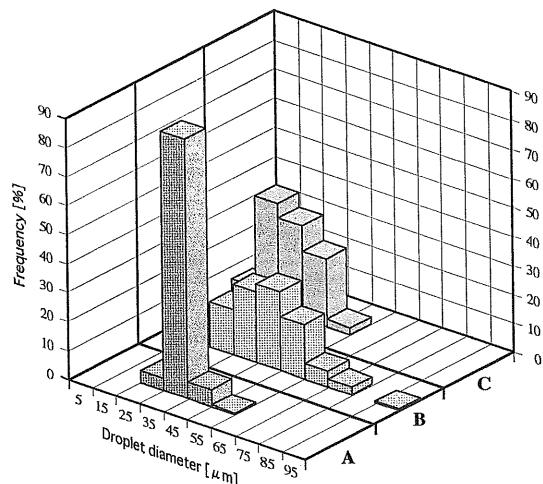
として搅拌法、硬化法として界面反応法を用いた場合）、Cは静電分散・硬化法（液滴生成法として静電微粒化法、

図9 種々の生成法によるシリカ粒子の粒度分布比較

- (A) 微粒化法：静電微粒化 (4.2 kV), 固化方法：2-プロピルアルコール（流量：5.31 μl/min, 平均粒径 35.3 μm, 均一径数：0.099）。
- (B) 微粒化法：n-ヘキサン中の搅拌分散 (700 rpm), 固化方法：重炭酸アンモニウム溶液（平均粒径：41.9 μm, 均一径数：0.34）。
- (C) 微粒化法：n-ヘキサン中で静電微粒化 (5 kV), 固化方法：重炭酸アンモニウム溶液（流量：6.42 μl/min, 平均粒径：23.1 μm, 均一径数：0.41）。

Fig. 9 Comparison of size distributions of solid silica beads between droplet formation methods of water glass No. 3.

- (A) Droplet formation : Electrostatic atomization with applied voltage of 4.2 kV; Solidification : Dehydration by 2-propanol. Liquid flow rate: 5.31 μl/min, mean diameter : 35.3 μm, Uniformity factor : 0.099.
- (B) Droplet formation : Stirring in n-hexane with rotating speed of 700 rpm; Solidification : Agitating in ammonium bicarbonate aqueous solution. Mean diameter : 41.9 μm, Uniformity factor : 0.34.
- (C) Droplet formation : Electrostatic atomization with applied voltage of 5 kV in n-hexane; Solidification : Agitating in ammonium bicarbonate aqueous solution with rotating speed of 700 rpm. Liquid flow rate : 6.42 μl/min, Mean diameter : 23.1 μm, Uniformity factor : 0.41.



硬化法として界面反応法を用いた場合)である。

図から明らかなように、Aの方法により得られたシリカ粒子が最も粒度分布がシャープであることがわかる。Aにおける均一径数(粒径の標準偏差/平均粒径⁹⁾)は0.099と、他の方法による0.34, 0.41に比較して、極めて均一度が高いといえる。

5. 結 論

静電微粒化法における均一シリカ粒子生成法に関する実験的検討を行った結果、以下の結論を得た。

- (1) 液/気系静電微粒化において、粘度、導電率の高い液体でも流量、印加電圧、及び電極間距離の調節により30~500 μmの間で粒径制御された均一液滴を生成できた。
- (2) 水ガラス液滴をアルコール中に滴下することによって脱水、硬化させた後、希硫酸で脱ナトリウムを行うことにより、球形シリカ粒子が得られた。
- (3) 生成シリカ粒子の形状は、使用する水ガラス及びアルコールにより異なり、球形粒子を得るために、水ガラス3号をプロパンノールで硬化させるのが最も適していることがわかった。
- (4) 本方法により得られたシリカ粒子は、均一径数が0.099と極めて均一度が高いことがわかった。

参 考 文 献

- 1) J. Zeleny: Phys. Rev., 3 (1914) 69
- 2) V.G. Drozin: J. Colloid Sci., 10 (1955) 158
- 3) G.I. Taylor: Proc. R. Soc. London, Ser. A, 280 (1964) 383
- 4) G.I. Taylor and M.D. van Dyke: Proc. R. Soc. London, Ser. A, 313 (1969) 453
- 5) 棚沢 泰、荒木信幸: 日本機械学会論文集, 37 (1971) 1178
- 6) 森 康夫、土方邦夫: 日本機械学会論文集(B編), 47 (1981) 1881
- 7) M. Sato: J. Electrostat., 15 (1984) 237
- 8) M. Sato: IEEE Trans. Ind. Appl., IA-27 (1991) 316
- 9) M. Sato, M. Saito and T. Hatori: J. Colloid Interface Sci., 156 (1993) 504
- 10) M. Saito and M. Sato: Proc. Inst. Electrostat. Jpn., 17 (1993) 200
- 11) M. Saito, T. Hishinuma, K. Terachi, T. Hatori and M. Saito: *Electrostatics '95*, P1.21, p. 65 (1995)
- 12) M. Saito: J. Electrostat., 8 (1980) 285
- 13) M. Saito, S. Miyazaki, M. Kuroda and T. Sakai: Int. Chem. Eng., 23 (1983) 72
- 14) 中原佳子、宮田謙一: 化学工学, 46 (1982) 98
- 15) 中原佳子、宮田謙一: 大阪工業技術試験所季報, 30 (1979) 98
- 16) 中島忠夫、清水正高: 化学工学論文集, 19 (1993) 984
- 17) 中島忠夫、清水正高、久木崎雅人: 化学工学論文集, 19 (1993) 991