

熱測定による固体表面の研究

堤 和男, 高橋 浩

Studies on Solid Surfaces by Calorimetric Measurement

Kazuo Tsutsumi and Hiroshi Takahashi

1. ま え が き

固体の表面は、結晶不整の極端な場合と考えることができる。表面に異種原子が存在しない場合でも、表面では原子の規則的な結合が切断されているため、原子の配位状態は内部のそれとは異っているはずである。時には、表面に存在する原子は他の原子あるいは化合物と反応し得る不飽和な結合手を有している。大気中には、反応性の高い物質、特に水と酸素が存在しているため、これらの結合手と速やかに反応が起り、表面には内部とは全く異った化学種、すなわち表面官能基が存在することが多い。一方、エネルギー的に考えると、表面での規則的な配列を切断するのに要するエネルギーが表面自由エネルギーといわれる。この過剰のエネルギーにより表面は常に収縮しようとしているが、これに逆らって一定温度のもとで表面積を dA だけ広げるための仕事 dG は

$$dG = \gamma dA \quad (1)$$

となる。 γ は単位面積当りの表面自由エネルギーであり、温度が高いと易動性になるため γ の値は小さくなる。したがって、表面を広げることにより熱の吸収を伴い、その値 Q は

$$Q = -T d\gamma / dT dA \quad (2)$$

となる。表面エネルギーの増加量 dE_s は

$$dE_s = \gamma dA - T d\gamma / dT dA \quad (3)$$

となり、単位面積当りの表面エネルギー ϵ_s は

$$\epsilon_s = \gamma - T d\gamma / dT \quad (4)$$

である。

このように、固体表面は物質種、エネルギーの両面から考えて非常に活性であり、その状態は多くの手法により解明されつつある¹⁾。

熱的測定は、熱容量(比熱)、溶解熱、混合熱、浸漬熱、吸着熱などの測定により、分子運動、分子間相互作用な

どを推論することを目的としているが、表面の現象については、特に固体-液体、固体-気体の相互作用に対応する浸漬熱、吸着熱が主として適用される。浸漬あるいは吸着により熱の発生が伴うことは古くから観察されており、前者は既に19世紀初頭より Pouillet 効果の名で知られていた²⁾。20世紀に入ってから Dewar³⁾により、活性炭への水素、窒素、酸素、アルゴン、ヘリウム、炭酸ガスの吸着熱が液体空気の温度で測定されている。その後、これらの熱量が吸着剤と吸着質の親和性を示す量ということが認識されるにいたり、種々のパラメーターが導入されているが、現在に於ても、必ずしもその相互作用の性格が明らかにされたとはいえない。

2. 各種熱量の定義

2.1 積分吸着熱

いま、2つのセルを有する閉じた系を考え、これが全て等温熱量計内にあるものとする⁴⁾。初期状態では、セルAは真空下で一定重量の吸着剤を有し、セルBには吸着質が圧力 P だけ存在する。A-B間を開き、吸着が起き熱 Q_{int} が発生すると、圧力は P_1 に変化する。初期状態と最終状態での系の物理量は表1のようになる。積分吸着熱 q_{int} は

$$q_{int} = Q_{int} / N_a \quad (5)$$

で示される。外部との仕事の交換が無ければ、系の内部エネルギーの変化は

表1 系の物理量

	初期	最終
温度	T	T
気体の全モル数	N	$N - N_a$
吸着モル数	0	N_a
Aの気体圧	0	P_1
Bの気体圧	P	P_1
気体のモル内部エネルギー	e_g	e_g
吸着相の平均モル内部エネルギー	$/$	e_a
系の全内部エネルギー	E_i	E_f

東京大学生産技術研究所：東京都港区六本木7-22-1
Institute of Industrial Science, University of Tokyo,
22-1, Roppongi 7 Chome, Minato-ku, Tokyo 106

$$E_f - E_i = Q_{\text{int}} \quad (6)$$

に従う。この内部エネルギーの変化は

$$\begin{aligned} E_f - E_i &= (N - N_a)e_g + N_a e_a - N e_g \\ &= N_a(e_a - e_g) \end{aligned} \quad (7)$$

となる。(6), (7)より

$$Q_{\text{int}} = N_a(e_a - e_g) \quad (8)$$

$$q_{\text{int}} = e_a - e_g \quad (9)$$

なお、内部エネルギー変化の代りに、エンタルピーの変化

$$Q'_{\text{int}} = H_f - H_i \quad (10)$$

を吸着熱と定義することもあるが、厳密には、これは吸着のエンタルピーと区別されるべきである。

2.2 微分吸着熱

微分吸着熱 q_d は次式で定義される。

$$q_d = (\partial Q_{\text{int}} / \partial N_a)_T \quad (11)$$

したがって

$$q_d = e_a - e_g + N_a(\partial e_a / \partial N_a)_T \quad (12)$$

実験的には、 Q_{int} が N_a の関数として十分な圧力範囲に亘り測定され、 N_a の各変化量が十分小さければ q_d は計算される。試料重量 M_s で単位重量当りの吸着モル数 α 、単位重量当りの単分子層吸着モル数 α_m (被覆率 $\theta = \alpha / \alpha_m$) とすると

$$q_d = 1/M_s (\partial Q_{\text{int}} / \partial \alpha)_T = 1/M_s \alpha_m (\partial Q_{\text{int}} / \partial \theta) \quad (13)$$

または

$$q_d = e_a - e_g + \theta (\partial e_a / \partial \theta)_T \quad (14)$$

が成立つ。

2.3 浸漬熱

浸漬熱の内容は、固体を液体中に浸漬した際の固体表面の消失と同時に固-液界面の生成に伴うエネルギー変化である。すなわち、初期状態(1)は固体と液体が分離して存在し、最終状態(2)は固体が液体に浸漬している状態である。いま、浸漬過程を2つの経路について考えてみる。まず経路1として、清浄固体を直接液体に浸漬する時、系に発生する熱を Q_{I_0} とすると、系が受ける仕事は全容積の変化が無視できるなら零となるので、内部エネルギーの変化が Q_{I_0} に相当する。

$$Q_{I_0} = E_2 - E_1 \quad (15)$$

第2の経路は、次の段階で成立する。まず、 N_a モルの液体が蒸発、その時の内部エネルギー変化 $N_a(e_g - e_l)$ 、次いで N_a モルの気体が吸着剤に吸着、その時の内部エネルギー変化 $N_a(e_a - e_g)$ 、さらに N_a モルの気体で被覆された固体が浸漬、その時の内部エネルギー変化 Q_1 とする。全内部エネルギーの変化は

$$E_2 - E_1 = N_a(e_g - e_l) + N_a(e_a - e_g) + Q_1 \quad (16)$$

(15), (16)より

$$N_a(e_a - e_g) = Q_{I_0} - Q_1 - N_a(e_g - e_l) \quad (17)$$

(8), (17)より

$$Q_{\text{int}} = Q_{I_0} - Q_1 - N_a(e_g - e_l) \quad (18)$$

ところで、

$$e_g - e_l = \Delta e_{\text{vap}} \quad (19)$$

ゆえに、(18), (19)より

$$q_{\text{int}} = 1/N_a(Q_{I_0} - Q_1) - \Delta e_{\text{vap}} \quad (20)$$

また

$$\Delta e_{\text{vap}} = \Delta h_{\text{vap}} - RT \quad (21)$$

ゆえに

$$q_{\text{int}} = 1/N_a(Q_{I_0} - Q_1) - \Delta h_{\text{vap}} + RT \quad (22)$$

(11), (18), (19), (21)より

$$q_d = (\partial(Q_{I_0} - Q_1) / \partial N_a) - (\Delta h_{\text{vap}} + RT) \quad (23)$$

となり、 Q_{I_0} および Q_1 の測定により、積分吸着熱および微分吸着熱が計算できる。

2.4 等量吸着熱

以上の3つの熱量は熱量計により直接測定される値だが、表面状態に関連してしばしば登場する熱量は等量吸着熱である。これは、吸着を容量法、重量法、あるいはクロマトグラフィーにより測定し、その温度変化に、Clausius-Clapeyronの式を適用して求めるものである。

$$q_f = (v_a - v_g)T(\partial P / \partial T)_f \quad (24)$$

ここで、 f は $(\partial P / \partial T)$ を計算する時の一定因子である。

$v_a \ll v_g$ で、また、理想気体なら

$$v_g = RT/P \quad (25)$$

であるから

$$q_f = -RT^2(\partial \ln P / \partial T)_f \quad (26)$$

となる。吸着平衡の状態では、 P は T およびその他の1つの因子、たとえば、 N_a 、 θ あるいは Γ (単位面積当りの吸着モル数) の関数である。従って、

$$q_{st} = -RT^2(\partial \ln P / \partial T)_{N_a, \Gamma, \theta} \quad (27)$$

で、等量吸着熱は示される。熱力学的には q_{st} と q_d とは

$$q_{st} = q_d - RT \quad (28)$$

となる。(27)式から明らかなように、 q_{st} は異った2つの温度での吸着等温線などにより求められる。しかし、Clausius-Clapeyronの式は可逆平衡に於てのみ成立することに留意しなければならない。従って、活性なサイトの存在、あるいは履歴を起すような細孔がある系での吸着に対しては誤った情報を与える。

以上が固体表面を対象とした熱測定の主要なものだが、実際の系はこのような理想的な系とは限らないので、測定される熱量には、他の物理量が含まれることに注意しなければならない。例えば、吸着熱測定では、吸着質が系に持ち込む内部エネルギー、浸漬熱測定では、アンブールの破壊による機械的エネルギー、液の蒸発による熱量

などがあるので、使用する熱量計に応じて適切な補正項を必要とする。なお、測定例で吸着熱という表現を用いた場合、特にことわりのない場合は微分吸着熱を示す。

3. 熱量計

熱量を測定するには、大別して直接法と間接法とがあるが、間接法は吸着平衡定数を求めることと同一であり、例えば吸着量の温度変化⁴⁾、吸脱着速度の測定⁶⁾、ガスクロマトグラムの保持容量の温度変化⁷⁾の測定などにより熱量を計算することができる。その場合、その計算値が前述のどの熱量に対応するかを検討しなければならない。吸着量の測定は、容量法、重量法¹⁾などがあるが、高温あるいは低温の測定もさほど困難ではなく広温度範囲に亘って求まること、また、被覆率の関数として求まるなどの利点がある。吸脱着速度の測定は、容量法、重量法のほかに電界放射顕微鏡による放射パターンの観察による方法もある⁸⁾。ガスクロマトグラフィーによるものは、やはり広範囲の温度で測定可能であり、迅速、簡便だが被覆率との関係が詳細ではない。

熱量を直接測定することは古くから行われているが、近年の高感度熱検出器の発明とエレクトロニクス技術の発達により、測定精度は著しく向上しており、吸着熱の測定に関しては、熱量計の感度を上げることより、吸着量の測定精度を上げることの方が重要な問題になっている。

固体表面を対象とした浸漬熱、吸着熱の測定のための熱量計としては、特に一般の熱量計とは別な観点で要求される条件が多い。

浸漬熱の測定の場合、固体の表面から吸着物を除去したり、あるいは適当な吸着層を形成させたりするために、試料は一般にガラスアンブルに封入する必要があるので熱量計としては、

1. アンブル破壊装置の付属が不可欠である。

また、これは吸着熱測定でも同様であるが、

2. 熱の発生または吸収の過程は必ずしも短時間で完了しないので、長時間に亘り精度良く検出できなければならない。

一方、吸着熱測定では

3. 試料セルを真空系に連結して排気および加熱処理をすることができ、減圧状態のままで熱量計に設置できること。
4. 熱量計に設置した試料セルにそのままの状態で吸着気体を導入あるいは排気できること、その際の熱の出入はできるだけ少なくし、かつ、適当に補正しなければならない。
5. 吸着量の測定が可能であること。
6. 熱的に反応速度を追跡しようとする場合、時定数

が小さいこと。

7. 連続的な気体の導入が可能であることが望ましい。これは流通反応などの結果との比較の時に重要である。

8. 測定温度の変化が容易であること。

熱量計の型としては、他の熱測定と同様に多くの型が使用されているが^{10)~12)}、測定系の条件に合った熱量計を選択しなければならない。

断熱型熱量計では、熱のリークをできるだけ小さくする必要上、4の条件をみたすことが困難であり、7も不可能である。また、系の熱容量を知ることがこの型の熱量計では不可欠だが、吸着により変ることがある。例えば、液体窒素温度での物理吸着の場合、細孔物質に毛管凝縮があるとその熱容量は吸着前に較べて約40%も高いといわれている¹³⁾。さらに、精度良い測定を行うために十分な温度変化を起すには、吸着剤、吸着質共に大量に必要なことがあり、吸着質の拡散、移動の問題が生じる。

恒温壁熱量計は従来最も多く使われており、短時間の反応には有効だが、長時間に亘る熱の出入は追跡できない。反応が2分から30分になると、誤差が5~10倍になるといわれている¹⁴⁾。

伝導型熱量計は、内容器と熱容量の大きい恒温体が熱伝導体により連結されている。熱量は熱伝導体の両端、つまり容器と恒温体との温度差の時間変化より計算される。この型のものとしては、Tian-Calvet型が古くからあり、それによる触媒表面の研究が近年数多く行われている¹⁵⁾。筆者らが(株)東京理工と共同で開発したものは¹⁶⁾は双子型であり、吸着量測定のために真空系を直結している。双子型なので外温による影響や吸着気体の導入による断熱膨張の現象を相殺できるので高精度の測定が可能である。比較的短時間の反応ならmJの測定は十分に可能である。しかし、これに相当する吸着量を圧力変化で測定しようとするなら 10^{-3} トール以下で精度良く検出しなければならないので、キャパシタンスマネーターを用いて、器壁などへの吸着の補正を要する⁹⁾。この型の熱量計は、測定系の熱容量の影響を受けないし、長時間の反応にも適用し得る。しかし、反応の大部分が短時間に進み、残りが数時間以上に亘って起るような場合(これは吸着あるいは浸漬ではしばしば起る)熱的には早くに見掛け上平衡になってしまう(熱変化がベースラインのドリフト以下になる)ことがあり¹⁷⁾、注意を要する。伝導型熱量計を用いて、気体を連続的に流通させながら熱量を測定することが行われており、比較的平衡に達するのが早い吸着系では記録される曲線がそのまま微分吸着熱曲線に対応するし¹⁴⁾、触媒表面での反応によ

り生成する熱量のサーモグラムから反応機構の解析への糸口が得られる¹⁸⁾。

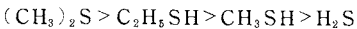
いずれの熱量計の場合でも、装置の確度の判定が必要だが、同一液系の場合には基準物質の溶解熱を測定すれば可能であるので浸漬熱測定装置では問題ない。しかし、同一気では適当な基準物質がない。そこで筆者らは¹⁶⁾、試料に粉体を選択してその中に一定の抵抗値を有するヒーターを埋め込み、あるジュール熱を与え、それと装置の基準ヒーターによる発熱量とを比較して確度を判定した。

4. 測定例

4.1 固体の表面官能基

固体表面の官能基は熱測定に対し敏感に反応する。最も研究の行われているのは、金属酸化物の水酸基、特にシリカ表面のシラノールであり、主に浸漬熱測定によりシラノールの挙動が明らかにされている。これらについては多くの総説があるので参照されたい^{19~23)}。最近では、従来余り研究されていなかった ZrO_2 ²⁴⁾、 ThO_2 ²⁶⁾、 BeO ²⁶⁾、二成分系酸化物²⁷⁾、カルサイト²⁸⁾、メタリン酸塩²⁹⁾、ヒドロキシアパタイト³⁰⁾、樹脂^{31, 32)}などについても浸漬熱が測定され、表面水酸基との相互作用が明らかにされている。

このような水酸基については気体の吸着熱測定によっても明らかにされている。Rossら³³⁾は、シリカゲルへのプロピレンオキシドの吸着熱を測定し、初期の高い吸着熱をシラノールからプロピレンオキシドへのプロトン移動に帰し、その後の熱は水素結合で説明している。フラン、テトラヒドロフランのシリカ、アルミナへの吸着も水酸基で説明され³⁴⁾、Sを含む化合物は表面水酸基とS原子との水素結合による熱が寄与し、Sの誘起効果の相異により吸着熱は



の順になることが、シリカ³⁵⁾、アルミナ³⁶⁾について観察される。Kiselevらは、シリカゲルを200℃前処理したもの(水酸化シリカゲル)および1100℃前処理したもの(脱水酸化シリカゲル)について、種々の物質の吸着熱を測定し、被覆率0.5での両試料の熱の差を水素結合生成熱とすると、図1のように水素結合によるシリカゲルの水酸基の赤外吸収スペクトルにおけるシフトおよび吸収帯の面積と良い対応があることを明らかにした³⁷⁾。脱水酸化したサイトも、水の吸着により水酸基の再形成に対応する高い熱量が生じることがアルミナでみられる^{38~40)}。

溶液への固体の浸漬熱に於ても、表面水酸基と溶液成分の親和性により吸着熱の値がきまることが、シクロヘキサン-ベンゼン-シリカ⁴¹⁾、ベンゼン(あるいは四塩

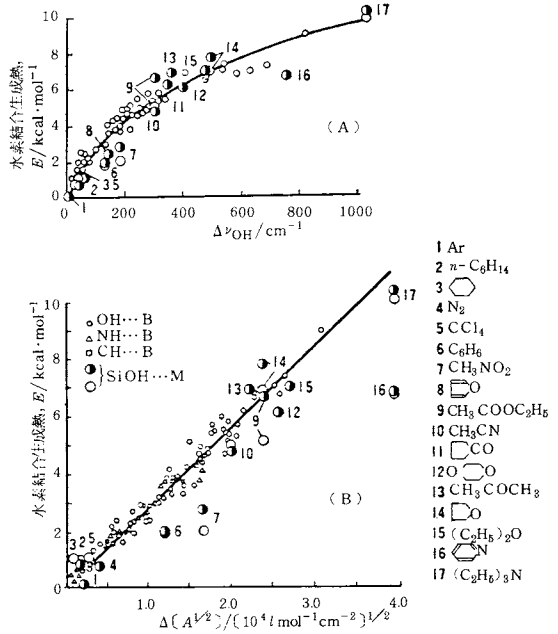


図1 種々の吸着質による水酸基の伸縮振動波数シフト(A)および水酸基の振動帯の増加(B)と水素結合生成熱の関係

(図中の小丸は溶液中でのフェノールとの錯体生成熱)

化炭素)-脂肪酸-シリカ⁴⁴⁾などで示され、森本らは、ベンゼン-シクロヘキサン系からのベンゼンのシリカへの吸着熱が被覆率に依存せず、前処理温度に依存することを観察し、シラノールの役割を明解にした⁴³⁾。

固体酸触媒は接触分解などに使われる重要な触媒だが、その活性はしばしばその酸性度、酸強度と比較されるが、これら酸性度が塩基の吸着熱により調べられる。主に用いられるのはアンモニアの吸着熱であり、ゼオライト、アルミナ、シリカアルミナ、シリカなどについて吸着熱と酸性度の関係が明らかにされている^{16, 44~47)}。図2は、ゼオライトのシリカ/アルミナ比を変えたものについてのアンモニアの吸着熱だが、シリカ/アルミナ比の増大につれて初期吸着熱が増加し¹⁶⁾、これは触媒活性の変化にも対応している⁴⁸⁾。一般に吸着熱が酸強度、吸着量が酸量に相当し、通常の固体酸測定法であるBenesi法との比較もなされている⁴⁹⁾。さらに、アミンによる吸着熱⁵⁰⁾、液相からのアミン吸着^{51~53)}も行われている。一方、固体塩基についても液相からのトリクロル酢酸の吸着熱により調べられている^{51, 52)}。

粘土鉱物、ゼオライトなどでは、表面のカチオンが活性に寄与するが、ゼオライトへの水の浸漬熱、吸着熱が多数報告されており^{54~57)}、Coughlanらはカチオンの水

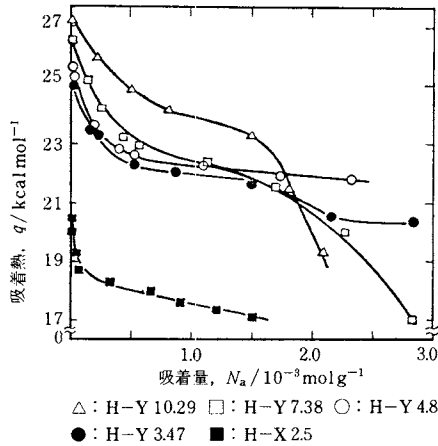


図2 種々のゼオライトへのアンモニア吸着熱

和エネルギーをBornモデルで計算すると図3のように水の浸漬熱がよく説明されるとしている^{58~60}。また、単に、カチオンの径との相関性も明らかにされ、水あるいはアルコールなどの極性分子の吸着熱がカチオン径の減少につれて増大することが示される^{61, 62}。ゼオライトのカチオンはその位置によっても吸着分子との相互作用が

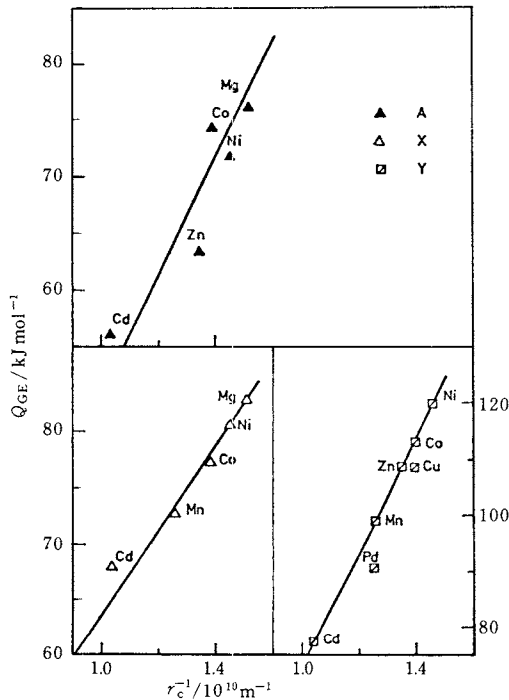


図3 A-, X-, Y-型ゼオライトの水への浸漬熱についてのBornイオン溶媒モデルの適用性
(Q_{GE} : 単位荷電1モルを含むゼオライトの浸漬熱
 r_c : イオン半径)

異なり、図4は、COのCa-Yゼオライトへの等量吸着熱がCa交換により3段階あることを示している。第1段階は、 Ca^{2+} が最も安定なサイトIにあり、第2はサイトIIも占め、第3は各ケージに2個以上の Ca^{2+} が存在する⁶³。他のカチオンについても、その位置、電子状態、荷電などによりCOとの相互作用が異なる⁶⁴。

このような固体表面の荷電はカチオンが存在しなくても、結晶不整などの存在により生じることがある。アルミナへのフェニル誘導体の吸着熱を等温線から計算すると共役二重結合の数と図5のように対応し、これはアルミナ表面に多かれ少かれ存在する正荷電と双極子による π -電子雲の分極によるものとされている。環内のPz電子対で5.5 kJ mol⁻¹、鎖状分子のPz電子対で26.4

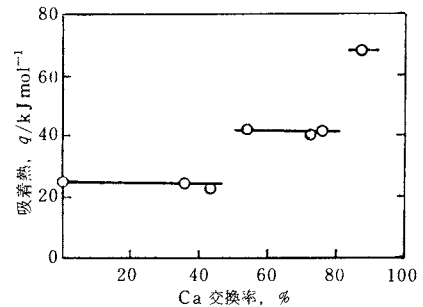


図4 Ca-YゼオライトへのCO等量吸着熱

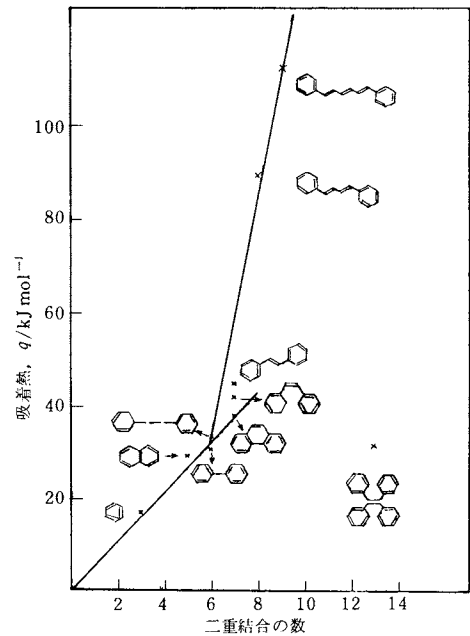


図5 アルミナへのフェニル誘導体の等量吸着熱
(被覆 9×10^{18} 分子/g- Al_2O_3)

kJ mol^{-1} の寄与をする⁶⁵⁾。しかし、黒鉛化カーボンブラックに対しては分子の電子構造による吸着熱への寄与はなく、これを酸化したものでは寄与する⁶⁶⁾。これは酸化により生ずる含酸素官能基が極性サイトになるわけで、水への浸漬熱によっても明らかであり、ホリ塩化ビニリデン焼成により得たカーボンへの水の浸漬熱が表面の含酸素官能基と図6のように関係する⁶⁷⁾。また、カーボン上の含酸素官能基はしばしば活性水素を含むことがあり、活性水素量と水への浸漬熱も相関性を有す⁶⁸⁾。

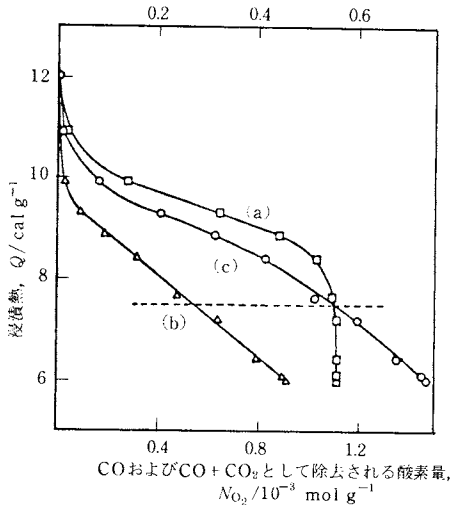


図6 PVDC カーボンの水への浸漬熱
横軸(a) CO_2 として脱着する酸素
(b) CO として脱着する酸素
(c) $\text{CO} + \text{CO}_2$ として脱着する酸素

4.2 表面状態と吸着状態

固体の表面状態、特に不均一性を対象とした研究は種々の手法で行われている。不均一性とは、一般に吸着の際に活性サイトとなり得る点を含むことに対応する。この活性点は、表面官能基の項で示した化学的な官能基(水酸基、イオンなど)と結晶不整、転位など物理的なものが考えられる。この不均一性を熱的に測定する場合には、活性点と強く相互作用を有する極性物質や水素結合形成物質を用いる場合と、活性点に対しても弱い相互作用のみを有するアルゴンや窒素などを用いる場合とがある。

物理的な不均一性と考えられる結晶面による熱的挙動の相異については金属を中心として多くの研究があり、優れた総説もある^{6, 69)}。例えば、Niの単結晶に対してのCOの吸着熱は面によって異なるので^{70, 71)}、多結晶に対しては、階段状の熱が観測され、吸着量の増加と共に減少する⁷²⁾。

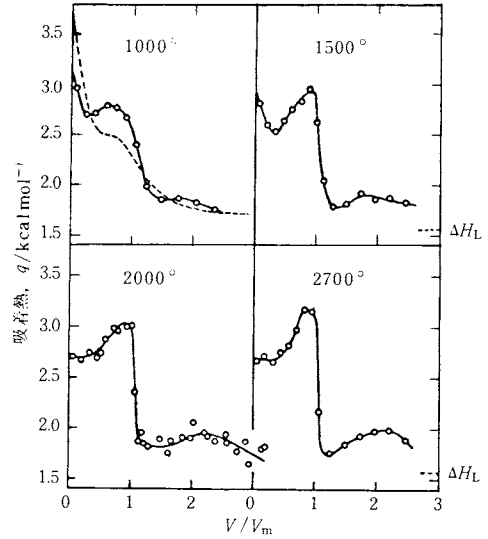


図7 種々の温度で処理したSpheron カーボンブラックへのアルゴンの吸着熱(破線は未処理物)

Beebeら⁷³⁾は、アルゴンを用いてカーボンブラックを種々の温度で黒鉛化した試料について図7のように吸着熱を測定した。点線で示した未処理のもので、吸着熱が被覆と共に減少することおよび最大値が存在しないことは、不均一性に対応する。しかし、黒鉛化温度の増加により、初期吸着熱の低下と最大値が存在するようになり、これらは表面の均一化に対応する。前者は化学吸着サイトの減少、後者は吸着分子間相互作用を示す。このような黒鉛化条件による表面の均一、不均一性についてはヘキサン⁷⁴⁾、ヘリウム^{75~77)}などの吸着質によっても解析されている。

このようにカーボンブラックは黒鉛化により均一化するが、それは同時に六方基底面の成長を示す。その結果、炭化水素の吸着状態が影響される。長鎖アルカンは六方基底面の存在によりアルカン通しの相互作用が増大させられ、浸漬熱はアルカンの鎖長の増大により増すことが示される⁷⁸⁾。構造の不均一なカーボンブラックでも多少その傾向はあるが顕著ではない⁷⁹⁾。その他の炭化水素、例えばベンゼンは黒鉛化サーマルブラック上で2次元の気体モデルで、エタノールは線状に会合しその会合度が被覆率の増加と共に増大することも吸着熱より推定される⁸⁰⁾。

吸着分子間の相互作用については、やはり金属について多く調べられ^{81~86)}、表面が均一であっても分子間相互作用自体が吸着熱-被覆率曲線に影響を与えるという考えもあり⁸⁷⁾、さらには表面での解離、易動度なども関連して解析されている。

前項でも簡単に記したが、表面の極性に関する情報が熱測定により多くもたらされる。表面の静電場強度を浸漬熱により測定することは、Zettlemoyerらにより提唱され、その後多くの物質に適用されている¹⁹⁾。

吸着状態の分子の垂直、水平およびその他の相互作用が液体状態と同じと仮定すれば、吸着分子のエネルギー E_A と液体分子のエネルギー E_L との差、すなわち、吸着の全積分エネルギーは

$$E_A - E_L = E_d + E_\mu + E_a \quad (29)$$

となる。 E_d はLondon分散力、 E_μ は液体の双極子と固体の静電場との相互作用、 E_a は固体の電場による分子の分極による寄与である。浸漬媒の液化熱を $H_L (=T\Delta h_L)$ とすると

$$Q_{10} - H_L = F(E_A - E_L) \quad (30)$$

である。占有面積、分極率が等しく双極子能率が異なるような一連の浸漬媒を用いると、浸漬熱は双極子能率のみによって変化し

$$E_\mu = -\mu F \quad (31)$$

ゆえに、(30)式左辺は、双極子能率 μ に対し、図8の如く直線性が成立する⁸⁸⁾。その勾配より固体表面の静電場強度 F が求まり、 F より分極力、さらにFowkesの式⁸⁹⁾より分散力成分 E_d 、また補正項として水素結合エネルギーも求めることができる⁹⁰⁾。

Na-YゼオライトをCa交換することにより、その表面の静電場の強さを求めるとCa交換率の変化につれて図9のようになる。Ca交換率が40%を越えると静電場の強さが増大するが、これは40%以下の交換ではCaイオンが液体分子と相互作用を有し得ないサイトに位置す

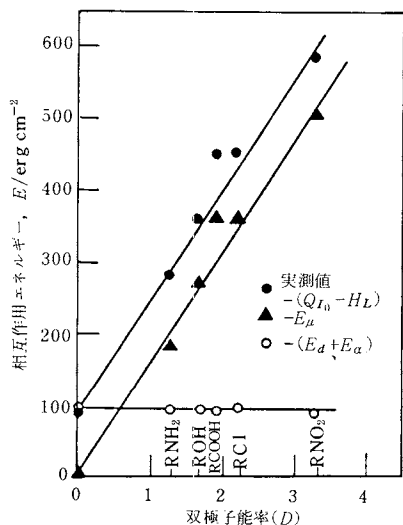


図8 ルチルと有機溶媒の相互作用

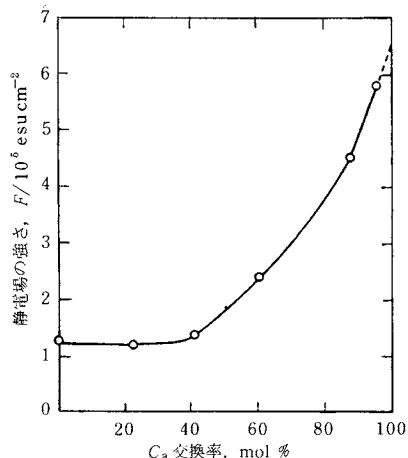


図9 Na-Ca-Yゼオライトの静電場の強さ

る、ということで説明できる⁹¹⁾。シリカ/アルミナ比による静電場強度の変化も明らかにされ⁹²⁾、キュメン分解反応への静電場強度の影響が示された⁹³⁾。

カーボンブラックの表面特性を酸化処理により改質し、表面の静電場強度と表面の活性水素量との相関性をみると図10のようになり、表面の含活性水素官能基が静電場の強度に寄与していることが明らかである⁹⁴⁾。

このような静電場の効果は、適当な径と極性を有する分子、 CO_2 、 NH_3 、 CO 、 C_2H_4 、 H_2O 、および無極性分子 N_2 、 Ar 、 CH_4 、 C_2H_6 などを用いた吸着熱の測定によっても解析されている^{95~97)}。特に、金属イオンを有するゼ

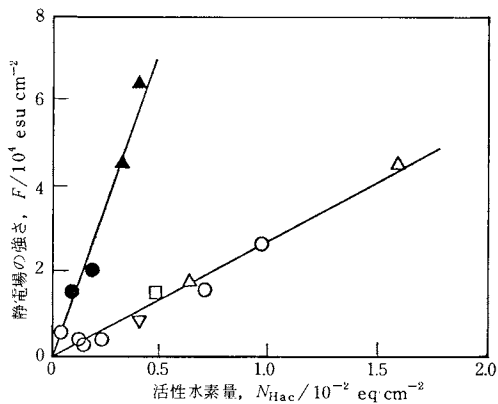


図10 カーボンブラックの活性水素と静電場

- ：フェーンブラック
- ▲：チャンネルブラック
- ：空気酸化フェーンブラック
- △： O_3 酸化フェーンブラック
- ▽： HNO_3 酸化フェーンブラック
- ： H_2O_2 酸化フェーンブラック

オライトでは、イオンにより形成される電場が吸着熱に大きな影響をおよぼし、炭化水素の吸着熱を比較すると、極性基、 π -結合を有す物質が大きく、ゼオライトとしては、カチオン径が小さく、荷電の大きいものほど、相互作用も大きい^{98~100)}。

固体表面の四極子相互作用も、CO、CO₂、N₂、Ar、Krの吸着熱の差により求められ^{101~103)}、例えば、Egertonらはゼオライトへの吸着熱がCO>N₂>Arであることを示し、これはCOでは双極子および四極子相互作用の存在、N₂では四極子相互作用の存在があるためと説明した⁹⁶⁾。TiO₂ではゼオライトと同様に双極子、四極子相互作用が寄与するが、黒鉛化サーマルブラックあるいはグラフオンに於ては、CO、N₂、Arの吸着熱に相異がなく、両相互作用の存在を示している^{104, 105)}。定量的な解析としては、Huangがシリカアルミナへの吸着熱を四極子モーメントに対しプロットし図11を得て、電場勾配についての情報を得た。CO₂が相関性より外れるのは、分子が比較的大きいため表面に接近し得ないことに起因するのであろう¹⁰⁶⁾。

表面の活性基を改質して表面状態を変えることは実用的にも重要なプロセスだが、その効果を熱的に評価することが可能である。表面水酸基の活性は種々の物質との相互作用で明らかだが、その水酸基をアルコールによりエステル化すると、水への浸漬熱が著しく低下し、炭化水素の浸漬熱にも影響することが知られている^{107~110)}。同様にシラン系試薬、例えば、トリメチルクロルシラン、ヘキサメチルジシラザンとの反応により、固体表面には「umbrella構造」といわれるトリメチルシリル基の付着が起る。図12は、シリカを上記試薬で処理した際に表面に付着したトリメチルシリル基に対して試料の水への浸漬熱を示したものである。表面の疎水化が熱量の値に著しく反映していることが示される¹¹¹⁾。

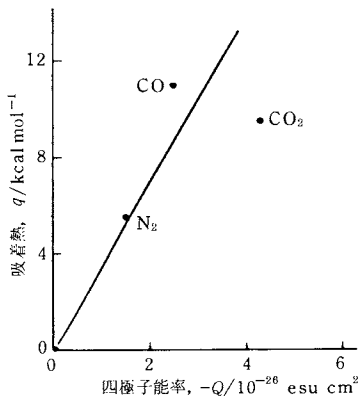


図11 シリカアルミナへの等量吸着熱と四極子能率

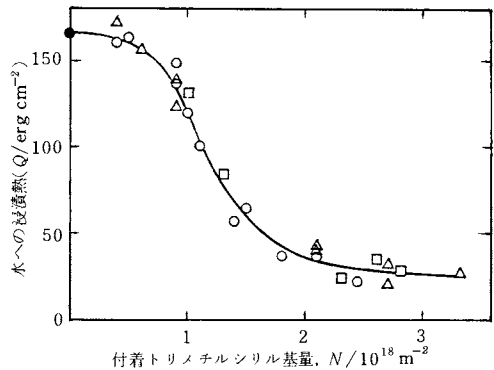
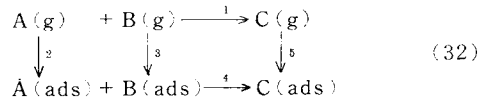


図12 トリメチルシリル化したシリカの水への浸漬熱

4.3 反応機構

反応を熱測定により追跡する試みがある。不均一触媒上に於て、 $A+B \rightarrow C$ の反応が起る時、その機構を次の

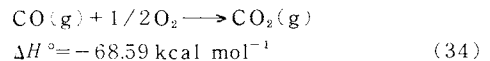


ように考えると、全反応でのエンタルピー変化は

$$\Delta H_1 = Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \quad (33)$$

である。従って、実測の熱量に対し(33)式が成立しない場合には、別の反応機構を立てる必要がある。

COの酸化反応は



で進むことが知られているが、NiO触媒を用いた場合に^{112, 113)}、(CO+O₂)混合気体を30℃で導入するとCO 1モル当りの発熱量は図13のようになる。反応初期の熱量は理論値より高く、反応進行と共に約69 kcal/mol⁻¹に安定していく。CO₂の初期吸着熱は実験的に28 kcal/mol⁻¹である。従って、導入初期に於て、生成物のCO₂が吸着すると、

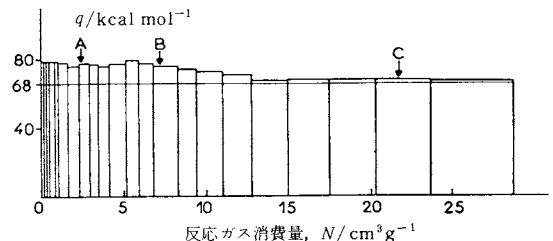
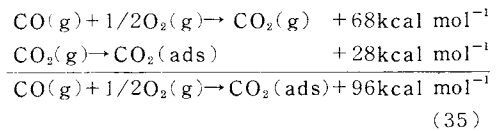


図13 NiO触媒上でのCO酸化反応による発熱量

となる。従って、図13の初期の高い熱量は生成物CO₂の一部が触媒上に吸着して残っているものと思われる。図のA, B, C点に於る反応速度をサーモグラムの解析により調べると図14のようになり、初期活性は高いが、反応活性点を生成物CO₂が被毒することにより定常反応になることが示される。O₂の吸着熱、O₂を吸着したNiOへのCOの吸着熱なども併せて、次の2つの反応機構I, IIが想定される。ここで、*a*は被覆率零への外挿値、*b*は括弧内に示す被覆率の時の値である。熱量値からみて、被覆率の低い時は機構IIで生成CO₂が被毒作用をし、被覆率の高い時は機構Iで反応が進むことが示される。

同様の手法でThO₂⁽¹⁴⁾、CeO₂⁽¹⁶⁾上でのCO酸化反応、NiO上でのN₂O分解反応⁽¹⁶⁾などが解析されている。

NiO上のイソプロパノール脱水反応⁽¹⁷⁾、鉄触媒上の

Fischer-Tropsch合成⁽¹⁸⁾、鉄触媒上でのアンモニア合成⁽¹⁹⁾、シリカアルミナ上での1-ブテンの重合⁽²⁰⁾、鉄触媒上でのCOの還元⁽²⁷⁾などの反応機構の解析および活性点の性質について、単ガス、混合ガスの吸着熱により調べられている。

近年、反応解析に応用され装置的に興味があるのは、走査型差動熱量計⁽²²⁾、示差熱分析計^(23, 24)を応用したり、通常のCalvet型伝導熱量計とパルス反応器を連結させたもの⁽⁸⁾がある。

4.4 細孔構造

細孔の存在は吸着あるいは浸漬熱を増加させる要因となるが、その径は吸着分子の少くとも2, 3倍はないといけない。Hockeyら⁽²⁵⁾は、シリカゲルの細孔へのベンゼンの吸着に関し図15のモデルを提出し、*a*では吸着熱に最大値はなく、*b, c*では吸着質間の相互作用によ

機構 I			<i>a</i>		<i>b</i>	
	$1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{Ni}^{2+}$	$\longrightarrow$	$\text{O}^-(\text{ads}) + \text{Ni}^{3+}$	+29(0)	+12(0.9)	(36)
	$\text{O}^-(\text{ads}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{Ni}^{3+}$	$\longrightarrow$	$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{Ni}^{2+}$	+73(0)	+60(1.8)	
	$\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	$\longrightarrow$	$\text{CO}_2(\text{g})$	+102	+72	
kcal mol ⁻¹						
機構 II			<i>a</i>		<i>b</i>	
			+29(0)	+12(0.9)		
			+73(0)	+60(1.8)		
	$1/2\text{O}_2(\text{g}) + \text{Ni}^{2+}$	$\longrightarrow$	$\text{O}^-(\text{ads}) + \text{Ni}^{3+}$	+29(0)	+12(0.9)	(37)
	$\text{O}^-(\text{ads}) + \text{CO}(\text{g}) + \text{Ni}^{3+}$	$\longrightarrow$	$\text{CO}_2(\text{ads}) + \text{Ni}^{2+}$	+73(0)	+60(1.8)	
	$\text{CO}_2(\text{ads})$	$\longrightarrow$	$\text{CO}_2(\text{g})$	-28(0)	-24(1.8)	
	$\text{CO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$	$\longrightarrow$	$\text{CO}_2(\text{g})$	+74	+18	
kcal mol ⁻¹						

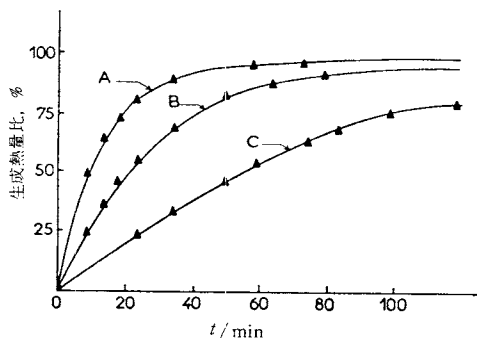


図14 NiO上でのCO酸化反応の発熱速度

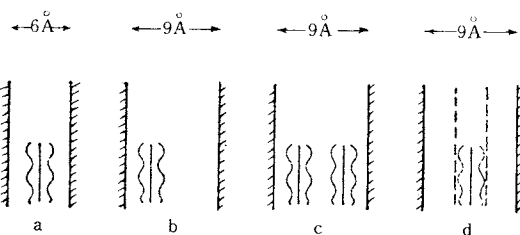


図15 シリカゲル細孔へのベンゼン吸着モデル

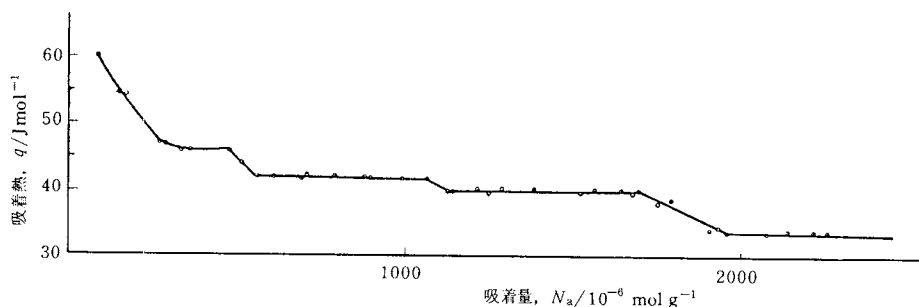


図16 シリカゲルへのベンゼンの吸着熱

り最大値があり、細孔内に水和しているdではaより強い吸着が起る吸着熱に最大値はないことを示した。シリカー室素に於ても等量吸着熱の最大値が観測され、径の小さい所では吸着分子間の相互作用で、径の大きい所では表面の不均一性に起因するものと解釈されている¹²⁶⁾。

一方、Rouquerolら¹²⁷⁾は、細孔性シリカへのベンゼンの吸着熱が図16のように4段階で変化することを示し、最初の3段階に関し吸着モデルを推察し、各々、7-9Å, 9-11Å, 11-15Åの細孔径に対応するものとした。これは、吸着等温線による細孔解析を最少被覆率に拡張して行った結果とも一致する。

サランチャーコール¹²⁸⁾、ポラスガラス¹²⁹⁾、MgO粉¹³⁰⁾、ポリ塩化ビニリデン焼成炭素¹³¹⁾などについても細孔と熱量の関係が示されている。

4.5 表面積

固体が飽和蒸気と平衡になり固体表面に吸着層が形成されている時、その固体を液体に浸漬することにより発生する熱量 Q はJura-Harkinsの式¹³²⁾

$$Q = m \times S \times \left(r_L - T \frac{dr_L}{dT} \right) \quad (38)$$

で求められる。従って、液体の表面張力 r_L とその温度変化がわかれば、浸漬熱 Q の測定により、固体の比表面積 S を求めることができる。この方法は仮定も少なく、表面積の絶対測定法といわれているが、注意すべきことは、毛管凝縮で粒子間隙、細孔が埋まってしまう場合には表面積が小さくなる場合があるので¹³³⁾、飽和蒸気と平衡させることが必ずしもよい結果を示さない点である。実験的には、相対圧が $0.2 < P/P_0 < 0.6$ の範囲でまえて吸着させた後、液体へ浸漬させるとよい結果が得られる。

測定限界は熱量測定の限界で定まるが¹³⁴⁾、表2で示されるように精度の良い熱量計を用いれば数 m^2/g のものも測定される¹³⁵⁾。

4.6 測定法による相異

各種の方法である熱量を測定し、その値を比較した報告が多い。 n -ヘキサン-活性炭について吸着等温線お

よび等温熱量計で求めたもの¹³⁶⁾、炭化水素-黒鉛でのクロマト法と等温線によるもの¹³⁷⁾、アルゴン-細孔性ガラスでの等温線法と直接法によるもの¹³⁸⁾、ネオン-カーボンブラックでの等温線法と直接法によるもの¹³⁸⁾などは良く一致しているが、モレキュラーシーブ5Aへの吸着熱を直接測定したものと等温線より求めたものを比較すると、図17のように、 O_2 、Arでは比較的一致しているが、 N_2 では全く挙動が異なり、熱的拡散がきいて温度により吸着能が著しく変化するような系では吸着等温線からの測定が不適当であることが示される¹⁴⁰⁾。2.4項で示した q_{st} の導出の際、 q_{st} は温度に無関係としているが、吸着

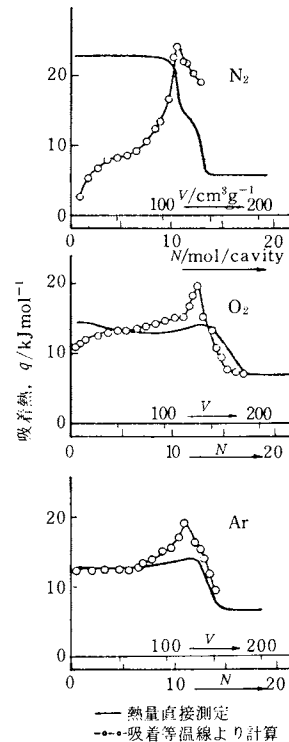


図17 モレキュラーシーブ5Aへの吸着熱

表2 窒素吸着によるBET法で求めた比表面積とJura-Harkins法で求めた比表面積の比較

	$S(\text{BET})$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S(\text{J.H. H}_2\text{O})$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S(\text{J.H. H}_2\text{O})$ $S(\text{BET})$	$S(\text{J.H. C}_6\text{H}_{11}\text{OH})$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S(\text{J.H. C}_6\text{H}_{11}\text{OH})$ $S(\text{BET})$
アエロジル	154	129	0.84	120	0.78
酸化アルミニウム	100	88	0.88	81	0.81
酸化チタン	75	63	0.84	66	0.88
ギブサイト	20	30	1.50	—	—
GaO(OH)	16.5	15.0	0.91	—	—
カオリン	12.1	19.2	1.59	—	—
粉碎シリカ	4.3	4.2	0.98	—	—

サイトの不均一性などがあれば、この仮定は成立しない⁽¹¹⁾。

5. む す び

以上、固体表面の熱測定による解析の最近までの進歩を概説したが、文中でも述べたように、熱の直接測定は既に2世紀に亘って行われているものであり、近年開発されたIR、LEED、AES、XPS、UPSなどと異り、機器的な表面解析の手法としては最も古いものの1つであろう。しかし乍ら、未だに多くの論点があって、絶対的な結論を導出することはかなり困難である。勿論、他の測定の補助的なデータとして提出することは容易だが、それだけで満足する熱測定屋はいない筈である。

近年のエレクトロニクスの発達は熱測定機器の測定精度の向上にも寄与しており、従来かなり表面積の大きい物質しか対象にならなかった測定も、微小表面にも適用されるようになったので試料の調製なども容易になり、再現性の高い測定結果が報告されるようになっていく。

固-液系に適用される浸漬熱はむしろ集合系の解析だが、固-気系の吸着熱、特に微分吸着熱は測定精度(熱量計だけの問題ではないが)の向上で分子、原子レベルの情報まで与えてくれるようになり、均一系での熱測定のように細かい議論が可能になりつつあるので今後を期待したい。

文 献

- 1) 堤 和男, 高橋 浩, “表面工学講座 I, 表面の構造”, p.149, (朝倉書店) (1971)
- 2) M.C.S. Pouillet, *Ann. Chim. Phys.*, **20**, 141 (1822)
- 3) J. Dewar, *Proc. Roy. Soc.*, **A74**, 122 (1904)
- 4) この仮定は重要であり、もし、系が開放系あるいは断熱系などの場合、熱についての導出式は異ってくる。
- 5) 例えば、慶伊富長, “吸着”, (共立全書), p.22
- 6) 例えば, S. Černý, V. Ponec, *Cat. Rev.*, **2**, 249 (1968)
- 7) 例えば, 日本化学会編, “実験化学講座続 9”, (丸善), p.520
- 8) H. L. Gruber, A. Hausen, *Kolloid-Z. Z. Polym.*, **214**, 66 (1966)
- 9) T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 投稿中
- 10) 天谷和夫, *工化*, **69**, 1571 (1966)
- 11) 角田光雄, “熱・温度測定と示差熱分析”, 化学の領域増刊 78 (1967) (南江堂), p.137
- 12) 堤 和男, *セラミックス*, **11**, 433 (1976)
- 13) G. L. Kington, P. S. Smith, *J. Sci. Instr.*, **41**, 145 (1964)
- 14) J. Rouquerol, “Thermochimie” ed. CNRS (1972), p. 539
- 15) P. C. Gravelle, *Adv. Cat.*, **22**, 191 (1972)
- 16) K. Tsutsumi, H. Q. Koh, S. Hagiwara, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **48**, 3576 (1975)
- 17) 三輪洋司, 堤 和男, 高橋 浩, 萩原清市, 第13回熱測定討論会 (1977)
- 18) M. Gruia, M. Jarjoui, P. C. Gravelle, *J. Chim. Phys.*, **73**, 634 (1976)
- 19) A. C. Zettlemoyer, J. J. Chessick, *Adv. Cat.*, **11**, 263 (1959)
- 20) 角田光雄, 化学と工業, **16**, 41 (1963)
- 21) 宮田謙一, 表面, **7**, 279 (1969)
- 22) 森本哲雄, “熱・温度測定と示差熱分析”, (1973) (科学技術社), p. 61
- 23) 堤 和男, 高橋 浩, 生産研究, **23**, 368 (1971)
- 24) H. F. Holmes, E. L. Fuller, Jr., R. B. Gammage, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1497 (1972)
- 25) H. F. Holmes, C. H. Secoy, *J. Phys. Chem.*, **69**, 151 (1965)
- 26) 池上隆康, 森 泰道, 松田伸一, 鈴木弘茂, 窯協, **81**, 455 (1973)
- 27) H. Murayama, K. Meguro, *Kolloid-Z. u. Z. Polym.*, **248**, 963 (1971)
- 28) G. Goujon, B. Mutaftschiev, *J. Colloid Int. Sci.*, **57**, 148 (1976)
- 29) 服部 信, 広瀬 訓, 田中雅美, 窯協, **82**, 176 (1974)
- 30) S. S. Barton, B. H. Harrison, *J. Colloid Int. Sci.*, **55**, 409 (1976)
- 31) D. Grieser, A. D. Wilks, D. J. Piertrzyk, *Anal. Chem.*, **44**, 671 (1972)
- 32) A. D. Wilks, D. J. Piertrzyk, *Anal. Chem.*, **44**, 676 (1972)
- 33) E. Robinson, R. A. Ross, *J. Chem. Soc. (A)*, p. 2521 (1969)
- 34) E. Robinson, R. A. Ross, *J. Chem. Soc. (A)*, p. 84 (1970)
- 35) R. W. Glass, R. A. Ross, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2571 (1973)
- 36) R. W. Glass, R. A. Ross, *J. Phys. Chem.*, **77**, 2576 (1973)
- 37) G. Curthoys, V. Y. Davydov, A. V. Kiselev, S. A. Kiselev, *J. Colloid Int. Sci.*, **48**, 58 (1974)
- 38) G. D. Gatta, B. Fubini, L. Stradella, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **73**, 1040 (1977)
- 39) B. A. Hendriksen, D. R. Pearce, R. Rudban, *J. Cat.*, **24**, 82 (1972)
- 40) G. D. Gatta, B. Fubini, G. Venturello, *J. Chim. Phys.*, **70**, 64 (1973)
- 41) S. Sircar, J. Novosad, A. L. Myers, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **11**, 249 (1972)
- 42) A. K. Mills, J. A. Hockey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 2392 (1975)
- 43) T. Morimoto, H. Naono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **45**, 700 (1972)
- 44) V. Kevorkian, R. O. Steiner, *J. Phys. Chem.*, **67**, 545 (1963)
- 45) P. Y. Hsieh, *J. Cat.*, **2**, 211 (1963)
- 46) F. S. Stone, L. Whalley, *J. Cat.*, **8**, 173 (1967)
- 47) W. Basler, D. Clausnitzer, H. Lechert, *Ber. Bunsen-*

- Ges.*, **79**, 527 (1975)
- 48) K. Tsutsumi, H. Kajiwara, H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**, 801 (1974)
 - 49) 谷口人文, 増田立男, 堤 和男, 高橋 浩, 第30回コロイドおよび界面化学討論会(1977)
 - 50) J. Koubek, J. Volf, J. Pašák, *J. Cat.*, **38**, 385 (1975)
 - 51) K.R. Bakshi, G.R. Gavalas, *J. Cat.*, **38**, 312 (1975)
 - 52) K.R. Bakshi, G.R. Gavalas, *J. Cat.*, **38**, 326 (1975)
 - 53) Y. Okamoto, T. Imanaka, S. Teranishi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3353 (1970)
 - 54) R. M. Barrer, G. C. Bratt, *J. Phys. Chem. Solids*, **12**, 146 (1959)
 - 55) R. M. Barrer, G. C. Bratt, *J. Phys. Chem. Solids*, **12**, 154 (1959)
 - 56) R. M. Barrer, P. J. Cram, *Adv. Chem. Ser.*, **102**, 105 (1971)
 - 57) V. K. Chuikina, A. V. Kiselev, L. V. Mineyeva, G. G. Muttik, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **72**, 1345 (1976)
 - 58) B. Coughlan, W.M. Carroll, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, **72**, 2016 (1976)
 - 59) B. Coughlan, W.M. Carroll, W.A. McCann, *J. Cat.*, **45**, 332 (1976)
 - 60) B. Coughlan, W.M. Carroll, *Chem. & Ind.*, p.66 (1976)
 - 61) N. N. Avgul, A. G. Bezus, O. M. Dzhigit, *Adv. Chem. Ser.*, **102**, 184 (1971)
 - 62) O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, K. N. Mikos, G. G. Muttik, T. A. Rahmanova, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 458 (1971)
 - 63) T. A. Egerton, F. S. Stone, *Trans. Faraday Soc.*, **66**, 2364 (1970)
 - 64) T. A. Egerton, F. S. Stone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **69**, 22 (1973)
 - 65) H. Moesta, *Faraday Disc. Chem. Soc.*, **58**, 244 (1974)
 - 66) P. A. Elkington, G. Curthoys, *J. Phys. Chem.*, **73**, 2321 (1969)
 - 67) S. S. Barton, M. J. B. Evans, B. H. Harrison, *J. Colloid Int. Sci.*, **45**, 542 (1973)
 - 68) S. Hagiwara, H. Takahashi, K. Tsutsumi, *Carbon*, **9**, 693 (1971)
 - 69) O. Beeck, *Adv. Cat.*, **2**, 151 (1951)
 - 70) K. Klier, A. C. Zettlemoyer, H. Leidheisen, Jr., *J. Chem. Phys.*, **52**, 589 (1970)
 - 71) T. N. Taylor, P. J. Estrup, *J. Vac. Sci. Tech.*, **10**, 26 (1973)
 - 72) G. Wedler, H. Papp, G. Schroll, *Surface Sci.*, **44**, 463 (1974)
 - 73) R. A. Beebe, D. M. Young, *J. Phys. Chem.*, **58**, 93 (1954)
 - 74) A. A. Isirikyan, A. V. Kiselev, *J. Phys. Chem.*, **66**, 205 (1962)
 - 75) J. G. Aston, J. Greyson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 610, 613 (1957)
 - 76) E. L. Pace, A. R. Siebert, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1398 (1959)
 - 77) E. L. Pace, A. R. Siebert, *J. Phys. Chem.*, **64**, 961 (1960)
 - 78) J. H. Clint, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **69**, 1320 (1973)
 - 79) W. H. Wade, M. L. Deviney Jr., W. A. Brown, M. H. Hnoosh, D. R. Wallace, *Rubber. Chem. Tech.*, **45**, 117 (1972)
 - 80) G. I. Berezin, A. V. Kiselev, R. T. Sagatelyan, V. A. Sinitsyn, *J. Colloid Int. Sci.*, **38**, 335 (1972)
 - 81) J. G. Aston, E. S. J. Tomezsko, R. A. Fisher, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2097 (1964)
 - 82) D. D. Eley, P. R. Norton, *Proc. Roy. Soc.*, **A314**, 301, 319 (1970)
 - 83) G. Weder, H. Papp, G. Schroll, *Surface Sci.*, **44**, 463 (1974)
 - 84) S. Černý, M. Smutek, F. Buzek, A. Čurínová, *J. Cat.*, **47**, 159 (1977)
 - 85) S. Černý, M. Smutek, F. Buzek, *J. Cat.*, **47**, 166 (1977)
 - 86) M. Smutek, S. Černý, *J. Cat.*, **47**, 178 (1977)
 - 87) P. R. Norton, P. J. Richards, *Surface Sci.*, **44**, 129 (1974)
 - 88) J. J. Chessick, A. C. Zettlemoyer, F. H. Healey, G. J. Young, *Can. J. Chem.*, **33**, 251 (1965)
 - 89) F. M. Fowkes, *Ind. & Eng. Chem.*, **56**, No. 12, p. 40 (1964)
 - 90) J. A. Lavelle, A. C. Zettlemoyer, *J. Phys. Chem.*, **71**, 414 (1967)
 - 91) K. Tsutsumi, H. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2710 (1970)
 - 92) K. Tsutsumi, H. Takahashi, *J. Phys. Chem.*, **76**, 110 (1972)
 - 93) K. Tsutsumi, H. Takahashi, *J. Cat.*, **24**, 1 (1972)
 - 94) S. Hagiwara, K. Tsutsumi, H. Takahashi, *Carbon*, 印刷中
 - 95) R. M. Barrer, W. I. Stuart, *Proc. Roy. Soc.* **A249**, 464, 484 (1959)
 - 96) T. A. Egerton, F. S. Stone, *J. Colloid Int. Sci.*, **38**, 195 (1972)
 - 97) B. Coughlan, S. Kilmartin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **71**, 1809 (1975)
 - 98) O. M. Dzhigit, A. V. Kiselev, G. G. Muttik, *J. Phys. Chem.*, **66**, 2127 (1962)
 - 99) A. G. Bezus, A. V. Kiselev, P. Q. Du, *J. Colloid Int. Sci.*, **40**, 223 (1972)
 - 100) A. G. Bezus, A. V. Kiselev, Z. Sedláček, P. Q. Du, *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 468 (1971)
 - 101) R. M. Barrer, R. M. Gibbons, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 948 (1965)
 - 102) Y.-Y. Huang, P. H. Emmett, *J. Cat.*, **30**, 467 (1973)
 - 103) Y.-Y. Huang, *J. Cat.*, **32**, 482 (1974)
 - 104) W. R. Smith, D. G. Ford, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3587 (1965)
 - 105) R. A. Beebe, R. L. Gale, T. C. W. Kleinstaubler, *J. Phys. Chem.*, **70**, 4010 (1966)
 - 106) Y.-Y. Huang, *J. Phys. Chem.*, **77**, 103 (1973)
 - 107) 堤 和男, 高橋 浩, 日化誌, p.1800 (1972)
 - 108) 岡崎 進, 菅野 隆, 日化誌, p.1285 (1973)
 - 109) 宇津木弘, 表面, **11**, 591, 654 (1973)
 - 110) H.-H. Hsing, W. H. Wade, *J. Colloid Int. Sci.*, **57**, 212 (1976)

- 111) K. Tsutsumi, T. Ida, H. Takahashi, 投稿中
- 112) P. C. Gravelle, G. El Shobaky, S. J. Teichner, *J. Chim. Phys.*, **66**, 1760 (1969)
- 113) G. El Shobaky, P. C. Gravelle, S. J. Teichner, *J. Cat.*, **14**, 4 (1969)
- 114) M. Breysse, B. Claudel, M. Prettre, J. Veron, *J. Cat.*, **24**, 106 (1972)
- 115) M. Breysse, M. Guenin, B. Claudel, J. Veron, *J. Cat.*, **28**, 54 (1973)
- 116) P. C. Gravelle, "Thermochimie" ed. CNRS (1972) p. 571
- 117) R. L. Gale, J. Haber, F. S. Stone, *J. Cat.*, **1**, 32 (1962)
- 118) M. E. Dry, T. Shingles, L. G. Boshoff, G. J. Oosthuizen, *J. Cat.*, **15**, 190 (1969)
- 119) H. Kölbel, R. Eshweiler, M. Ralek, *Z. Naturforsch.*, **28**, 54 (1973)
- 120) A. Clark, J. R. Harris, *J. Cat.*, **21**, 179 (1971)
- 121) H. Kölbel, H. Roberg, *Ber. Bunsen-Ges.*, **75**, 1100 (1971)
- 122) T. Beecroft, A. W. Miller, J. R. H. Ross, *J. Cat.*, **40**, 281 (1975)
- 123) J. T. Richardson, H. Friedrich, R. N. McGill, *J. Cat.*, **37**, 1 (1975)
- 124) J. T. Richardson, H. Friedrich, *J. Cat.*, **37**, 8 (1975)
- 125) J. A. Hockey, B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 2017 (1962)
- 126) D. Dollimore, T. Shingles, *J. Chem. Soc. (A)*, p. 872 (1971)
- 127) G. D. Cancela, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *J. Chim. Phys.*, **67**, 609 (1969)
- 128) R. A. Beebe, B. Millard, J. Cynarski, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 839 (1953)
- 129) G. L. Kington, P. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 721 (1964)
- 130) P. J. Anderson, R. F. Horlock, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 251 (1969)
- 131) S. S. Barton, G. L. Boulton, J. R. Dacey, M. J. B. Evans, B. H. Harrison, *J. Colloid Int. Sci.*, **44**, 50 (1973)
- 132) W. D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1362 (1944)
- 133) J. A. G. Taylor, *Chem. & Ind.*, p. 2003 (1965)
- 134) J. H. Clint, J. S. Clunie, J. F. Goodman, J. R. Tate, *Proc. Int. Symp. Surface Area Determination*, p. 299 (1969)
- 135) S. Partyka, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *Proc. 4^e Conf. Int. Thermodynamique Chimique*, **VII**, p. 46 (1975)
- 136) M. Záborský, *Chem. Zvest.*, **29**, 350 (1975)
- 137) S. Ross, J. K. Saelens, J. P. Olivier, *J. Phys. Chem.*, **66**, 696 (1962)
- 138) G. L. Kington, P. S. Smith, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 705 (1964)
- 139) J. Greyson, J. G. Aston, *J. Phys. Chem.*, **61**, 610 (1957)
- 140) F. Rouquerol, S. Partyka, J. Rouquerol, "Thermochimie" ed. CNRS (1972) p. 547
- 141) Y.-Y. Huang, *J. Cat.*, **25**, 131 (1972)