

γ -酸化鉄表面に対する水蒸気吸着熱

松田 健, 植野成人*, 長尾眞彦

(平成3年11月26日受理)

Heat of Adsorption of Water Vapor on γ -Fe₂O₃ Surface

Takeshi Matsuda, Naruhito Ueno* and Mahiko Nagao

(Received November 26, 1991)

Energetic properties of γ -Fe₂O₃ surface were investigated by means of adsorption calorimetry. The heat of adsorption and isotherm of water vapor on γ -Fe₂O₃ surfaces were measured directly and simultaneously by use of an adsorption calorimeter. The surface of γ -Fe₂O₃ was found to be less active and relatively uniform in energy for water adsorption. It was suggested that there exist at least two types of cation sites, i.e., five-coordinated Fe³⁺ ions and three-coordinated Fe³⁺ ions, for water adsorption. The former sites can interact with water molecules to produce surface hydroxyl groups on which further water molecules are physisorbed, while the latter ones act only as physisorption sites for water under usual conditions. The heat treatment at a temperature higher than 250°C or the oxygen treatment at 200°C reduces the energetic homogeneity of the adsorption sites on γ -Fe₂O₃.

1. 緒 言

粉体表面のエネルギー的特性を評価する一つの手段として、粉体表面と気体または液体分子との相互作用のエネルギー、すなわち吸着熱としてとらえる方法がある。この吸着熱を得る主な方法としては、温度を変えて測定された吸着等温線から Clausius-Clapeyron 式を用いて等量吸着熱を得る方法、固体を液体中に浸せきしたとき発生する浸せき熱から求める方法、熱脱離スペクトルのデータから得る方法、さらに熱量計を用いて吸着熱を直接測定する方法などがある^{1)~3)}。それぞれ長所、短所があり、また対象とする系によっても実験上の制約を受

けたりするので、最終的な目的に応じて方法を選ばなければならない。このような中で微少な熱の精度よい測定というハードな面が克服できれば、熱量計による直接測定が最も有用であると思われる。

γ -Fe₂O₃は、磁気記録材料の原料として広く使用されている磁性粉体である。通常磁気テープは、磁性粉をバインダーと潤滑剤の混合溶液中に分散させた磁性塗料をポリエステルなどのベースフィルム上に塗布することにより作製される。この際分散安定性に対して、磁性粉自身の吸着特性が大きく効いてくる。したがって、その表面吸着特性を知ることがきわめて意義のあることである。このような状況にあって、 γ -Fe₂O₃の実用的な見地からの研究は数多くあるが、界面化学的な観点からの研究に関してはまだまだあまり報告されていない^{4)~7)}。

一般に大気中におかれた金属酸化物表面は、水の化学吸着によって生じた表面水酸基で覆われており、さらにその上に水分子が物理吸着した状態にあることが明らかにされている。とくに表面水酸基は、熱処理によっても容易には除去されず、600~800°Cの高温でも残存する場合が多い^{8)~10)}。 γ -Fe₂O₃表面における吸着水についても同じような挙動が考えられる。このようなことから、

岡山大学理学部附属界面科学研究施設：岡山市津島中
3-1-1 〒700

*現、関西ペイント(株)：尼崎市

Research Laboratory for Surface Science,
Faculty of Science, Okayama University:
3-1-1 Tsushima-naka, Okayama 700, Japan

*Present address: Kansai Paint Co., Ltd, Amagasaki, Japan

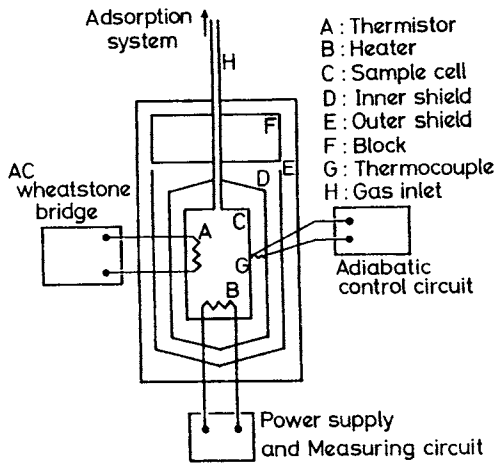


Fig. 1 Block diagram of the adsorption calorimeter.

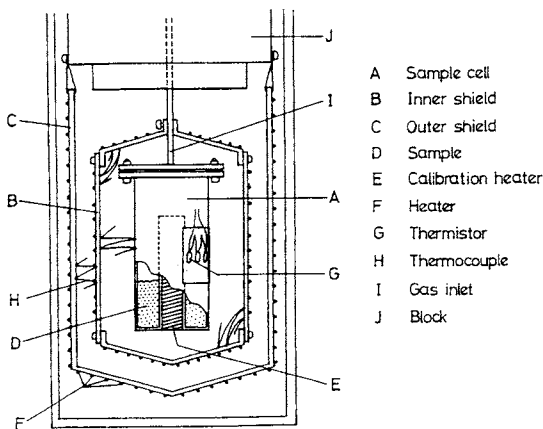


Fig. 2 Adsorption calorimeter.

金属酸化物粉体の吸着特性を明らかにするうえで基本的には重要なことは、先ず水との相互作用を解明することである。

本研究では、試作した断熱型吸着熱量計を用いて、 γ - Fe_2O_3 試料について水蒸気の吸着熱を直接測定し、この酸化物表面の水吸着に対するエネルギー特性について考察した。

2. 実験

2.1 試料および前処理

試料として用いた γ - Fe_2O_3 は、この種の粉体を製造する一般的な方法で得られたものである。すなわち FeSO_4 を出発原料として針状の α - FeOOH を合成し、

これを 200°C 以上で熱分解して針状の α - Fe_2O_3 を得た。さらにこれを 400°C 以下の温度で水素中で還元して Fe_3O_4 とし、ついで 350°C で空气中で酸化して針状の γ - Fe_2O_3 としたものである。

約 0.5g の γ - Fe_2O_3 試料を熱量計の試料セルにセットした後、所定の温度で 1.3mPa の真空度のもとで4時間排気した。この熱処理温度としては $25, 100, 150, 200$, および 250°C の5種の温度を選んだ。試料は前処理後大気に触れさせることなく吸着実験に供した。

2.2 吸着熱量計

使用した吸着熱量計は四重壁構造の断熱型熱量計で、Fig. 1 にそのブロックダイアグラムが示されているように、熱検出部、断熱制御部、熱量校正部および吸着量測定部からなっている。熱量計は試料セル、断熱シールド、ブロック、そしてそれらを収納する熱量計容器で構成されている (Fig. 2)。試料セル (内容積約 20cm^3) は銅製で、下部にヒーター挿入用のくぼみをもつ二重の円筒形をしており、その内面および外面は金めっきを施してある。セルの上蓋はステンレス製で、メタルガスケットを介してセル上端部のステンレス製フランジにネジ止めして気密性を保つ。試料セルは上蓋に溶接してあるステンレス製導入管を通して真空ラインおよび吸着量測定ラインと接続されており、ストップコックの切り替えによって試料の排気処理と吸着量測定ができるようになっていく。

試料の熱処理は試料セルを真空ラインにつないだまま電気炉に入れて行い、この熱処理後試料セルに熱検出用のサーミスターおよび校正用ヒーターを取り付け、さらにインナーシールドとの間で断熱制御を行うためのサーモパイルをセル側面に張り付ける。断熱制御は4チャンネルで行った。すなわち、試料セルとインナーシールドの側面、インナーシールドの側面とアウターシールドの側面、インナーシールドの側面とこのシールドの円錐型上蓋および下蓋、それぞれのパーツ間の温度差を平均的に配置したサーモパイル (クロメル-コンスタンタン) で検出し、マイクロボルトメーター (大倉電気, AM 1001 B) で増幅した後、その信号をフィードバックしてそれぞれのシールドに巻いたヒーター (直流電源: 横河電機, 2555) を PID 制御して温度一定に保った。測定中の各温度差はマイクロボルトメーターから4ペンレコーダー (理化電機, R-14) に出力してモニターすることができ、いずれも $\pm 1\text{mK}$ 以下で制御することができた。発生熱量の測定はホイートストンブリッジを組んで交流で行った。このブリッジは試料セルの外側面に密着させたビード形サーミスター (芝浦電子製, 5個をシリーズに接続, 0°C で約 $25\text{k}\Omega$)、標準抵抗器 ($1\text{k}\Omega$: 横河電機, 2792-07)

Table 1 Specific surface area, monolayer capacities (V_{m1} and V_{m2}), surface hydroxyl content (V_h), and ratio of $V_{m2}/(V_c+V_h)$ for γ -Fe₂O₃.

Pretreat. temp. / °C	Specific surface area / m ² ·g ⁻¹	First ads. / H ₂ O's·nm ⁻²	Second ads. / H ₂ O's·nm ⁻²	V_c (= $V_{m1} - V_{m2}$) / OH's·nm ⁻²	Hydroxyl cont. / OH's·nm ⁻²	$V_{m2}/(V_c+V_h)$
		V_{m1}	V_{m2}	V_c	V_h	H ₂ O/OH
25	29.3	5.62	5.49	0.26	9.41	0.57
100	30.7	5.83	5.13	1.40	5.95	0.70
150	31.3	6.01	4.95	2.12	4.25	0.78
200	31.6	6.05	4.92	2.26	3.06	0.92
250	31.8	6.26	4.90	2.72	2.40	0.96

と2つのダイヤル可変抵抗器(0.100~1111Ω, 0~111.1 MΩ: 横河電機, 2793-01, -03)およびエアークャパシターから構成されている¹¹⁾。ブリッジに対する励起電源(0.1V, 23Hz)の供給と回路のゼロ点検出にはロックインアンプ(エヌエフ回路設計, LI-575)を用いた。

2.3 吸着熱および吸着量の測定

吸着量測定部に一定量の水蒸気を取り, 次にこれを熱量計に導入したときの発熱量を測定した。系が十分熱平衡に達したことを確認してからヒーターに電気エネルギーを加えて熱量校正した。この校正は水蒸気導入の前後において行った。また吸着量は導入前後における系内の水蒸気の圧力差から求めた。圧力の測定にはMKS バラトロン圧力計(390HA-00100)またはオイルマンメーターを用いた。熱処理した試料について28°Cで行った水蒸気吸着を一次吸着とし, この測定後試料は28°Cで飽和水蒸気にさらして十分水かささせた。次いで, 28°Cで1.3mPaのもとで4時間真空引きしてから再び28°Cで水蒸気吸着を行い, これを二次吸着とした。

このような方式による吸着熱測定における誤差は, 吸着熱と吸着量の両方を考慮して±2kJmol⁻¹であった。

2.4 表面積および含水量の測定

試料の比表面積は, 77Kにおける窒素吸着データから窒素の分子断面積を0.162nm²としてBET法によって求めた。また, 含水量は逐次昇温脱離法により測定し⁸⁾, 単位面積あたりの残存表面水酸基量として表した。なお, これらの測定は吸着熱測定とは別に, 前処理条件を同一にした試料について, 別個の吸着装置を用いて行った。

3. 結果と考察

3.1 水吸着量

Table 1に種々の温度で前処理した γ -Fe₂O₃試料についての比表面積, BET法によって求めた一次および二次吸着における単分子層容量(それぞれ V_{m1} , V_{m2} と表示する), 水の不可逆吸着量($V_c = V_{m1} - V_{m2}$), 含水

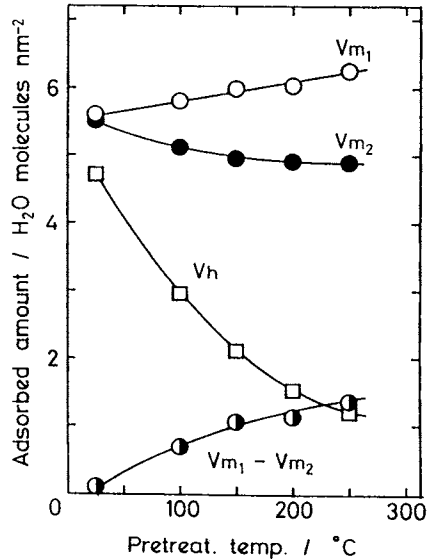


Fig. 3 Monolayer capacities (V_{m1} and V_{m2}) and water content (V_h) of γ -Fe₂O₃ pretreated at various temperatures.

量測定より得られた表面水酸基量(V_h)の各値を示す。また, これらの値を試料の前処理温度に対してプロットしたものをFig. 3に示す。前処理温度が高くなるにつれて V_{m1} と V_{m2} の差が顕著になり, 不可逆吸着量は増加するが, その増加の度合いは同じ処理温度領域における表面水酸基量の減少の度合いよりは小さい。このことは, 加熱処理によって失われた表面水酸基がその後の水蒸気吸着によって完全には元に戻っていないことを表しており, γ -Fe₂O₃表面の水に対する活性が比較的乏しいことを示唆している。

25°Cで前処理した試料では, 一次と二次の吸着等温線がほぼ一致し, したがって V_{m1} と V_{m2} も大体同じ値が得られた(Table 1)。すなわち, この表面では水分

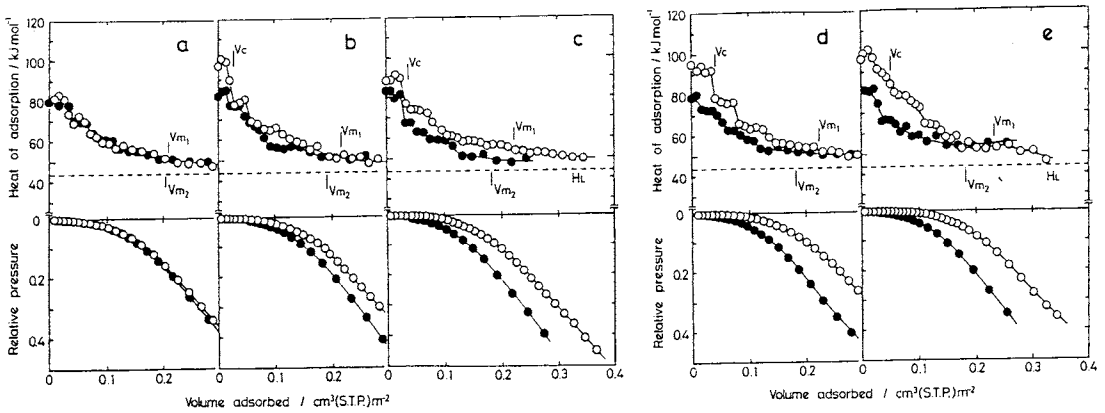


Fig. 4 Heat of adsorption and isotherm of water vapor on γ - Fe_2O_3 pretreated at (a) 25, (b) 100, (c) 150, (d) 200, and (e) 250°C. Open and filled circles represent the first and second adsorptions, respectively. H_L shows a level of the heat of condensation of water vapor at 28°C, and the meanings of V_{m1} , V_{m2} , and V_c are given in the text.

子の可逆的な物理吸着が主として起こっていると考えられる。熱処理温度を上げていった試料について見られる不可逆吸着量 (V_c) が水の化学吸着によるものであるとすれば、この量と熱処理しても除去されないでなお表面に残っている表面水酸基量 (V_h) との和が全表面水酸基量 ($V_c + V_h$) となる。ここで、水分子の物理吸着が表面水酸基の上で起こると仮定して、全表面水酸基量に対する物理吸着第1層の吸着量 (V_{m2}) の比をとると、Table 1の最後の欄に示すような値となる。25°C 処理試料ではこの値が0.5に近く、平均して表面水酸基2個に水1分子の割合で物理吸着が起こっているようにみえる。この点については3.3でさらに詳しく述べる。試料の前処理温度が上昇するにともない、この比率は1に近くなる。これは全表面水酸基量の著しい減少に起因するものである。そのような水酸基密度の低い場合には上記のモデルは考えにくく、むしろ表面水酸基1個に水1分子が物理吸着すると考えた方がよい¹⁰⁾。

3.2 水蒸気吸着熱

各温度で前処理した γ - Fe_2O_3 試料について一次および二次の水蒸気の微分吸着熱と吸着等温線とを Fig. 4に示す。ここで、図の上側が吸着熱曲線、下側が吸着等温線であり、相互の対応をわかりやすくするために等温線は横軸に吸着量をとって表してある。

25°C 処理試料では、一次吸着と二次吸着についての吸着熱曲線、吸着等温線はいずれもほぼ一致している。吸着熱ははじめ約80kJmol⁻¹の値を示し、その後吸着量の増加とともに単調に減少していることがわかる。前

処理温度を100, 150, 200°C と上げた試料では、吸着等温線の初期の立ち上がりの部分に対応する一次吸着の不可逆吸着領域 (V_c) において吸着熱は約95kJmol⁻¹の一定値 (以後これをプラトーIとする) を示す。その後、およそ80kJmol⁻¹の一定値 (プラトーIIとする) を経て段階的に減少する。さらに前処理温度を250°Cまで上げると、この2つのプラトーはくずれず、吸着熱曲線はなだらかな減少傾向を示す。

熱処理した γ - Fe_2O_3 試料の一次吸着における初期吸着熱は約95kJmol⁻¹であり、これは以前著者らの測定した種々の金属酸化物のそれに比べてかなり小さい値である¹²⁾: ZnO, SnO₂, Cr₂O₃では約160kJmol⁻¹, MgOで約130kJmol⁻¹, TiO₂(rutile)では約120kJmol⁻¹。このことは、エネルギー的にみても γ - Fe_2O_3 表面の水に対する活性の低さを表しており、Table 1および Fig. 3の結果とも符合する。

γ - Fe_2O_3 表面に対する水の吸着熱曲線に現れるプラトーIは、一次吸着の不可逆吸着領域にのみ観察されることから、これは水の化学吸着に起因するものであると考えられる。一方、プラトーIIは可逆的な吸着を表す二次吸着の初期にも見られることから、これは明らかに物理吸着によるものである。このように吸着熱曲線にプラトーIが現れることは、 γ - Fe_2O_3 表面にはエネルギー的に均一なサイトが存在することを示唆するものである。

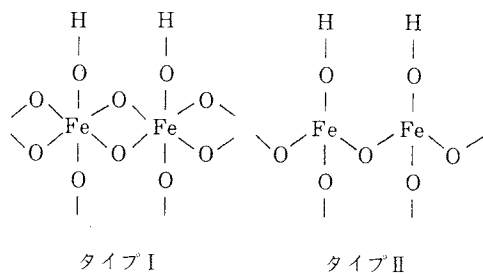
3.3 水の吸着サイト

金属亜鉛の燃焼によってつくられたZnOは結晶性がよく、wurtzite型構造の(10 $\bar{1}0$)面が非常によく発達

して、この表面への水蒸気の吸着では、化学吸着領域で約 160 kJ mol^{-1} のほぼ一定した大きな吸着熱を示すことが報告されている¹²⁾。この場合、相対圧 $0.2 \sim 0.3$ の物理吸着領域で吸着量が急増加して等温線にステップが現れる。この特異な現象は次のように解釈されている。すなわち、ZnO の表面均一性がきわめてよく、(10 $\bar{1}0$) 面上では水の解離吸着によって生じた表面水酸基が互いに水素結合して “closed hydrogen-bonding structure” を形成する。したがって、化学吸着熱 (表面水酸基生成熱) に加えて水素結合のエネルギーがプラスされるために吸着熱も大きくなったと考えるのである。そして、このようにしてできた表面水酸基層はエネルギー的にも安定化されていて、もはや水分子と相互作用 (物理吸着) する余力はなく、水分子はその上で二次元凝縮を起こす。この過程が吸着等温線上でステップとなって現れるのである^{13), 14)}。SnO₂¹⁵⁾ や Cr₂O₃¹⁶⁾ でも類似の現象が観察されている。

γ -Fe₂O₃ の場合には、一次吸着の初期吸着熱はそれほど大きくなく、また、吸着等温線にステップが認められないことから、ZnO の場合のような表面水酸基同士の水素結合および水酸基層上での水分子の二次元凝縮といった吸着機構は考えにくい。

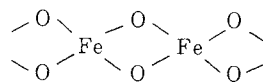
γ -Fe₂O₃ は結晶構造的には逆スピネル型で、Fe³⁺ イオンは 6 配位のものと 4 配位のものが 5:3 の比率で存在する。したがって、表面のカチオンサイトとしては配位の欠けた 5 配位と 3 配位の Fe³⁺ イオンが相当する。これらのカチオンサイト上で水の化学吸着によって表面水酸基が生成されると、水酸化された表面にはタイプ I とタイプ II の 2 種類の水酸基が存在することになる。



Pauling の静電気原子価則¹⁷⁾に従えば、金属-酸素間の静電結合の強さは 4 配位の Fe³⁺ の方が強いので、表面水酸基の O-H 結合の強さに関しては逆にタイプ II の水酸基の方がタイプ I のそれよりも弱いと考えられる。さらに、この水酸基の上への水分子の物理吸着についてみれば、タイプ II の OH の上では H₂O:OH=1:2 の割合で水素結合を形成して物理吸着するが、タイプ I の OH の上では表面酸素イオンによる立体的な障害のため、

むしろ 1:1 の比率で水素結合を形成して吸着するモデルが考えられる。後者の場合、もちろん物理吸着に関与しない OH も存在することになる。25°C 処理試料についての $V_{m2}/(V_c + V_n)$ が 0.5 に近くなったのは (Table 1), こうしたものの平均値とみるべきであろう。

25°C 処理試料については、すべて表面水酸基上への水分子の物理吸着であるとみることができるが、この吸着熱が吸着初期において約 80 kJ mol^{-1} と比較的大きな値を示すのは、H₂O:OH=1:2 で吸着すれば 1 分子あたり 2 つの水素結合が形成されることによるためであると考えられる。Watanabe と Seto は γ -Fe₂O₃ の水に対する浸せき熱を測定して、タイプ II の水酸基に上記と同じ比率で水分子が吸着するときの熱を求め、 32.2 kJ mol^{-1} の値を得ている⁵⁾。本実験で得られた吸着熱には水蒸気についての気相からの凝縮熱 (28°C で 43.9 kJ mol^{-1}) が含まれているので、これを差し引いた正味の吸着熱は約 36 kJ mol^{-1} となり、彼らのデータともほぼ一致する。前処理温度の高い試料では、水酸基の脱離したサイトでの再水酸化が起こる。しかし γ -Fe₂O₃ の場合、Fig. 3 および Table 1 からわかるように、すべてのサイトがそのような作用をするわけではない。タイプ II の OH が縮合脱水すれば、



の構造をとる。すなわち、シロキサンタイプの構造になる。熱処理によって表面水酸基が除去されたシリカ表面は、シロキサン構造が非常に安定化するため水の解離吸着が起こりにくくなることが知られている¹⁸⁾。 γ -Fe₂O₃ の一部の表面でもシリカと同様の現象が起こっている可能性がある。このような表面では水分子の物理吸着しか起こり得ない。これに対して、タイプ I の OH が脱離したサイトでは、構造的な不安定さのために、水蒸気との接触によって再び水酸基が生成されると考えられる。これが一次吸着における大きな吸着熱となって現れたものと解釈される。最近、Bolis らはシリカ表面に対する水蒸気の吸着熱を分類して、吸着熱が 90 kJ mol^{-1} 以上は水の解離吸着によるもの、 $90 \sim 50 \text{ kJ mol}^{-1}$ は H₂O:OH=1:2 のタイプの物理吸着、 44 kJ mol^{-1} 以下は H₂O:OH=1:1 のタイプの物理吸着によるものであるとしている¹⁹⁾。酸化物の種類は異なるが、本実験で得られた結果もほぼこの分類にはいるようである。

以上の考察から、吸着熱曲線におけるプラトーとの対応は次のようになる。5 配位の Fe³⁺ カチオンサイトに水分子が解離吸着する際に発生する熱が約 95 kJ mol^{-1}

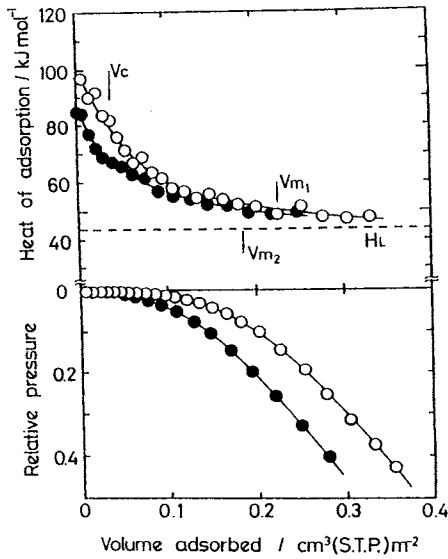


Fig. 5 Heat of adsorption and isotherm of water vapor on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ treated at 200°C for 0.5h in oxygen (1.3 kPa). Open and filled circles represent the first and second adsorptions, respectively.

のプラトーに、また、3配位の Fe^{3+} カチオンサイトに水分子が分子状で物理吸着する際の熱が約 80kJmol^{-1} のプラトーに対応する。ここで特に興味深いことは、3配位のカチオンサイトで水分子が解離しないで分子状で吸着していることである。多くの金属酸化物についてそうであるように、試料の加熱処理を行う前の3配位のカチオンサイトは、水分子が解離してできた表面水酸基で覆われていたはずである。実際、 25°C 処理試料について測定された赤外線吸収スペクトルでは、 3684 と 3624cm^{-1} に OH の伸縮振動による吸収帯が現れ、少なくとも2種類の水酸基が存在していることが確認された。これらのことから、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面は水蒸気に対してかなり不活性で、水酸基の脱離したサイトで水酸基が再生されるためには、水蒸気との長時間の接触、とくに高い水蒸気圧での接触、例えば、高温で水蒸気にさらすとか、あるいは試料を水中に浸せきすとかの処理が必要であると思われる。オリジナル試料で3配位サイトが水酸化されたのは、試料の製造過程において水酸化の条件が満たされていたことによるのかもしれない。

3.4 均一サイトの崩壊

Fig. 4において 250°C で前処理した試料の吸着熱曲線は、 200°C 前処理試料のそれと比べて均一サイトに起

因するプラトーがかなりくずれ、吸着量の増加とともになだらかな減少を示している。すなわち、表面のエネルギー的均一性が失われたことを表している。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $300\sim 400^\circ\text{C}$ でコランダム型の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に不可逆的に転移することが知られているが、本実験では真空中で加熱処理しており、 250°C ですでに表面構造が変化しつつあることが容易に推察される。また一方において、真空中での加熱処理は酸化物表面の還元を引き起こしやすい条件でもある。そこで、この影響をみるために、酸素雰囲気下で 200°C で加熱処理した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試料について水蒸気吸着を行った。その結果得られた吸着熱曲線と吸着等温線を Fig. 5 に示す。同じ温度で前処理した試料 (Fig. 4 (d)) と比較して、吸着等温線には変化がみられないが、吸着熱曲線は著しく違っていることがわかる。すなわち、吸着熱曲線にプラトーは現れず、通常の不均一表面にみられる減少の仕方を示す。 SnO_2 では酸素処理によって表面の均一化が促進されることが報告されているが¹⁵⁾、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では逆に不均一になるのである。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の場合、前述のように配位数の異なるカチオンが存在しており、酸素処理によって表面カチオンの一部が低配位数→高配位数に変化することが考えられるが、この点について現在のところ明解な結論は得られていない。ClarkeとHallは、 200°C で前処理した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ について明確なステップをもつ水蒸気吸着等温線を得ているが⁷⁾、それについての詳細な言及はなされていない。ただ、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が水蒸気と反応して goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) を生じる可能性のあることを示唆している。

4. 結論

種々の温度で前処理した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 試料について水蒸気吸着熱を測定し、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面のエネルギー的特性について検討した。その結果、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面は、水の解離化学吸着による表面水酸基の生成と熱処理によるその脱離に関しては不可逆的に作用し、水吸着に対しては比較的活性が低いことがわかった。また、真空加熱処理した $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面上には水との相互作用エネルギーが異なる2種類のカチオンサイト—5配位の Fe^{3+} イオンと3配位の Fe^{3+} イオン—が存在し、これらはエネルギー的にみてもかなり均一性がよく、水蒸気の吸着熱曲線にプラトーを与える。5配位のカチオンサイトでは水の解離吸着によって表面水酸基が生成されるが、3配位のカチオンサイトは通常の下では水を解離吸着させるだけの活性をもっておらず、化学吸着が終了した時点でも表面にある程度露出していて、水分子に対する物理吸着サイトとして作用すると考えられる。

250°C 以上での熱処理、または 200°C での酸素処理に

よって γ -Fe₂O₃の表面構造が変化し、吸着サイトのエネルギー的均一性が低下することが示唆された。

文 献

- 1) P.C. Gravelle, *Adv. Catal.* **22**, 191 (1972).
- 2) P.C. Gravelle, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **16**, 37 (1977).
- 3) P.C. Gravelle, *J. Thermal. Anal.* **14**, 53 (1978).
- 4) N. Harrouche, H. Batis, and A. Ghorbel, *J. Chim. Phys.* **81**, 267 (1984).
- 5) H. Watanabe and J. Seto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 3067 (1988).
- 6) C. Barriga, P. Lavela, J. Morales, and J.L. Tirado, *J. Colloid Interface Sci.* **138**, 565 (1990).
- 7) N.S. Clarke and P.G. Hall, *Langmuir* **7**, 672, 678 (1991).
- 8) T. Morimoto, M. Nagao, and F. Tokuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **41**, 1533 (1968).
- 9) T. Morimoto, M. Nagao, and F. Tokuda, *J. Phys. Chem.* **73**, 243 (1969).
- 10) T. Morimoto, M. Nagao, and J. Imai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1282 (1971).
- 11) 松尾隆祐, “新実験化学講座 2, 基礎技術 1, 熱・圧力”, (日本化学会編), 丸善, 東京 (1977), p. 292.
- 12) M. Nagao and N. Ueno, Abstracts in 6th Intern. Conf. on Surface and Colloid Science, (1988), p. 233.
- 13) M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **75**, 3822 (1971).
- 14) M. Nagao, K. Yunoki, H. Muraishi, and T. Morimoto, *J. Phys. Chem.* **82**, 1032 (1978).
- 15) T. Morimoto, Y. Yokota, and S. Kittaka, *J. Phys. Chem.* **82**, 1996 (1978).
- 16) S. Kittaka, J. Nishiyama, K. Morishige, and T. Morimoto, *Colloids Surfaces* **3**, 51 (1981).
- 17) L. Pauling, “The Nature of The Chemical Bond”, 3rd Ed., Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y. (1960); 小泉正夫訳 “化学結合論”, 共立出版, 東京 (1962), 第 13 章.
- 18) S.J. Gregg and K.S.W. Sing, “Adsorption, Surface Area and Porosity”, 2nd Ed., Academic Press, London, New York (1982), Chap. 5.
- 19) V. Bolis, B. Fubini, L. Marchese, G. Martra, and D. Costa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 497 (1991).

要 旨

α -FeOOH からつくられた磁性粉体の γ -Fe₂O₃について、25~250°Cの種々の温度で真空加熱処理を行った試料に対して、吸着熱量計を用いて水蒸気の吸着熱と吸着等温線を測定した。その結果、 γ -Fe₂O₃表面にはエネルギー的に均一な2種類のカチオンサイト、すなわち、5配位と3配位のFe³⁺イオンが存在しており、それらの水に対する吸着挙動は異なることがわかった。前者は水を解離吸着して表面水酸基を生成しやすいが、後者のサイトの水酸化はきわめて起こりにくく、通常の条件下ではむしろ水分子を強く物理吸着すると考えられる。吸着熱曲線に現れる2つのプラトー(I:約95kJmol⁻¹; II:約80kJmol⁻¹)は、それぞれ表面水酸基の生成過程と強い物理吸着過程とに対応すると考えられる。また、高温処理(≥250°C)または酸素中で処理(200°C)した γ -Fe₂O₃では、表面の均一性が著しく低下することが示された。