湿潤熱カロリメーターの試作と二、三の粉体の湿潤熱測定

(昭和41年4月11日受理)

三浦政治・直野博光・岩木 貫・加藤 俊・林 正尚^{*1}

サーミスターをブリッジの一辺に用い、ブリッジバランスのくずれを増幅記録させる方式を採用して、 $\pm 1.7 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ までの温度差が検出でき、精度 $\pm 1\%$ の自記記録式湿潤熱測定装置を試作した。この装置を用いて、酸化チタン、シリカゲル、シリカアルミナおよび γ -アルミナの湿潤熱を測定し、これまでに報告されている値と比較した結果よい一致が見られた。つぎに酸化チタンについて、水蒸気吸着量と湿潤熱との関係を求め、水蒸気吸着に対する粉体表面の不均一性ならびに系のエントロピー変化を調べた。

1 緒 言

Zettlemoyer¹⁾ も指摘しているように、湿潤熱のもっとも有用な利用方法の一つは、粉体表面の不均一性ならびにエネルギー分布を調べることである。著者らは、種々な粉体表面の不均一性を調べることを目的として、自記記録式湿潤熱測定装置を試作した。

これまでも種々の測定装置が多くの研究者²⁻⁵⁾ によって報告されており、この種の装置に要求される重要な要素はごく微少な熱量を正確に再現性よく検出することである。多くの場合、熱量を検出する温度計としてサーミスターが用いられている。温度変化は、サーミスターを直流ブリッジの一辺または二辺に用いて、ブリッジのバランスのくずれとして検出される。ブリッジバランスのくずれは従来検流計で調べられていた。

湿潤熱カロリメーターは半断熱系であり、外界と多少の熱交換が起こる。さらに、カキマゼ機の回転による熱も発生する。このため、カロリメーター内部の温度は常に変化している。したがって、系が一定の温度勾配に達したのち湿潤熱を測定する。このような測定をする際に系の温度変化を自記記録させることは、従来のように検流計のふれを時間に対して読みとる方式に比べて、測定を非常に容易にする。

Maggs と Schwabe⁶⁾ は 10 個のサーモカップルを温度検出端として用い、 $5 \times 10^{-4}^{\circ}\text{C}$ の温度差まで増幅記録できる自記記録式湿潤熱カロリメーターを報告している。著者らは、これまで湿潤熱の測定に多く用いられてきたサーミスター温度計を用い、ブリッジバランスのくずれを増幅記録させる方式を採用して、 $\pm 1.7 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ までの温度差が検出でき、精度 $\pm 1\%$ の自記記録式湿潤熱測定装置を製作した。最近、Holmes と Secoy⁷⁾ は酸化トリ

ウムの湿潤熱の測定に、ブリッジ方式の自記記録式カロリメーターを用いている。

試作した装置を用いて、酸化チタン、シリカゲル、アルミナ、シリカアルミナの水への湿潤熱を測定した。また、水蒸気を吸着させた粉体の湿潤熱を測定して、粉体表面の水蒸気吸着に対する不均一性ならびに水蒸気吸着のエントロピー変化を調べた。

2 実 験

2.1 湿潤熱測定装置

湿潤熱測定装置は、図1に示すように、カロリメーター、温度検出回路およびヒーター電源からできている。熱量計は 500 ml のジュワービンの中に、サーミスター温度計、カキマゼ機、ヒーター、アンプル支持台およびアンプル破壊棒を備えている。アンプル支持台は直径 2.5 mm の真チウ棒と銅板で作られ、アンプル破壊棒は真チウ棒製で、先端におもりをつけてアンプルを破壊しやすくした。粉体を入れるアンプル (1 ml) の中央部は、ふくらませてガラスの肉を薄くし、こわれやすいようにしてある。カバーには厚さ 5 mm の塩化ビニル樹脂を使用し、その裏面に輪状のゴム板を接着して、カバーとジュワービンの間のすきまをなくした。

ブリッジは温度係数の非常に小さいマンガン線 ($10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) を用いて組立てた。ブリッジの一辺に放熱効果のよいロッド型のサーミスター (日本電気、BT 14) を接続した。ブリッジの出力を東亜電波の DC-7 型直流増幅器で増幅し、日立の QPD 53 型高感度記録計で記録させた。ヒーターは 10Ω のニクロム線で、その両端をガラス管に封じこんだ。ガラス管には水銀を入れ、その端を東芝の DG-2805 型トラン

図1 湿潤熱測定装置

A: トランジスター安定電源, B: 電圧計, C: 電流計, D: 直流増幅器, E: 記録計, F: ビニル板, G: 輪状ゴム板, H: アンプル, I: ヒーター, J: サーミスター

*1 Masaji MIURA, Hiromitsu NAONO, Toru IWAKI, Takashi KATO, Masataka HAYASHI 広島大学理学部化学教室：広島市東千田町。

- 1) A. C. Zettlemoyer, *Chem. Rev.*, **59**, 937 (1959).
- 2) W. D. Harkins, G. Jura, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 919 (1944).
- 3) A. C. Zettlemoyer, G. J. Young, J. J. Chessick, F. H. Healey, *J. Phys. Chem.*, **51**, 649 (1953).
- 4) J. J. Chessick, G. J. Young, A. C. Zettlemoyer, *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 587 (1954).
- 5) A. C. Makrides, N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, **63**, 594 (1959).
- 6) F. A. P. Maggs, P. H. Schwabe, *J. Sci. Instr.*, **37**, 60 (1960); **39**, 364 (1962).

- 7) H. F. Holmes, C. H. Secoy, *J. Phys. Chem.*, **69**, 159 (1965).

ジスター安定電源に接続した。

2・2 湿潤熱測定操作

前処理した粉体 (0.2~0.5 g) をアンプルに入れ、これを支持台に取りつける。300 ml の蒸留水を入れたジュワービンにセットして、温度勾配が一定に達したのち、ヒーターに 2~3 V の電圧を加えて 20~50 秒間電流を通じる。発生した熱量は加えた電気エネルギーから求める。つぎに、アンプル破壊棒でアンプルをこわして粉体を水に湿潤させる。最後に再びヒーターで一定の熱量を発生さす。粉体を湿潤させる前後においてヒーターで発生させた熱量と記録計の応答から湿潤熱を算出する。この際アンプルだけをこわしたときに発生する熱をあらかじめ測定しておき、これを差し引く。

湿潤熱の測定は試料粉体の比表面積に応じて直流増幅器の出力と記録計の感度を適当に定めて行なう。本実験では、記録計の感度をフルスケール 1 mV に固定して、フルスケールが $1 \sim 3 \times 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ の温度変化に相当するように直流増幅器の出力を調節した。

2・3 試料

粉体として酸化チタン、シリカゲル、 γ -アルミナ、シリカアルミナを用いた。酸化チタンは帝国化工製で、硫酸チタンを加水分解して得られたものである。酸化チタンのゾルにアンモニア水を加えて pH を 9~10 に保ち、80°C でよくかきまぜたのち、高速遠心分離機で粒子を沈降させ、上澄液をとり除いた。このような操作を 25 回くり返した。さらに電気透析を 3 回行なって精製した。その結果、不純物の主成分と考えられる硫酸イオンはバリウムイオンと白沈を生じないまでに除去されていることを確かめた。精製酸化チタンは 100°C で減圧乾燥した。

シリカゲルは、蒸留により精製したエチルオルトシリケートに 30 当量の水を加えて、100°C で加水分解して得た。アルミナは、減圧蒸留によって精製したアルミニウムイソプロポキシドに 8 当量の水を加え、25°C で加水分解して得た。シリカアルミナは、エチルオルトシリケートの加水分解によって得られたケイ酸ポリマーに、アルミニウムイソプロポキシドを添加し、よくかきまぜて合成した。アルミニウムイソプロポキシドの添加量の異なる A, B, C, D 4 種類のシリカアルミナをつくった。これら 6 種類の粉体を 100°C で 12 時間乾燥し、つぎに 500°C で 6 時間力焼した。

X線解析の結果、酸化チタンはアナターゼ、シリカゲルは無定形、アルミナは γ -アルミナ、シリカアルミナの A, B, C は無定形であり、D は γ -アルミナの弱いピークを示した。

液体窒素温度で窒素ガスの吸着実験を行ない、BET 法から求めた粉体の比表面積、ならびにシリカアルミナのアルミナ含量 (重量 %) を表 2 に示した。

2・4 水蒸気吸着

水蒸気吸着量と湿潤熱の関係を調べるために、前処理した粉体へ一定量の水蒸気を吸着させた。吸着量はオイルマンメーターを用い容量法で求めた。

3 結果

3・1 温度差検出限界

温度差の検出限界は記録計に現われる雑音により支配される。カロリメーター内部の温度上昇を一定に保ち、直流増幅器の出力

図2 温度差検出試験

を最高にして、ブリッジの一边の抵抗を 0.1Ω 変化させたときの記録計の応答を図 2 に示す。この抵抗変化はサーミスターの 0.1Ω の変化に対応するようにブリッジを組立ててある。図 2 の雑音は $\pm 0.7 \times 10^{-2} \Omega$ の抵抗変化に等しい。一方、サーミスターの抵抗の温度による変化は、23~27°C の温度範囲で $420 \Omega/^{\circ}\text{C}$ であった。したがって、記録計に現われる雑音は $\pm 1.7 \times 10^{-5}^{\circ}\text{C}$ の温度変化に相当する。

3・2 熱量の検出精度

ヒーターに電流を通じて、カロリメーターの温度を 10^{-2}°C 程度上昇させた際、10 joule の熱量に対する記録計の応答を表 1 に示されている。この結果から、熱量は $\pm 1\%$ の精度で検出可能なことがわかる。

表1 カロリメーターの精度
10 joule の熱量に対する記録計の応答

119 mm
120 "
119 "
121 "
119 "
119 "
平均 120 ± 1 mm
(119.5 $\pm$ 0.77)

3・3 湿潤熱

粉体の湿潤熱測定例とアンプルのみをこわした空実験を図 3 に示す。アンプル破壊による熱量は 0.4 ± 0.1 joule である。種々の粉体について得られた湿潤熱の値を表 2 にかかげた。これらの値はアンプル破壊による熱の補正を施したものである。なお、湿潤熱は、窒素吸着より求めた比表面積をもとにして erg/cm^2 の単位で表わした。

表2 湿潤熱測定結果

試料	前処理	比表面積 (m^2/g)	湿潤熱 (erg/cm^2)
酸化チタン	300°C, 10^{-3} mmHg, 3 hr	142	640
シリカゲル	350°C, 10^{-3} mmHg, 3 hr	230	175
シリカアルミナ ^{a)} A		262	270
B		290	287
C		278	352
D		355	404
γ -アルミナ		188	580

注 a) アルミナ含量 (重量%), A: 5, B: 12, C: 24, D: 40

3・4 水蒸気吸着量と湿潤熱

一定量の水蒸気を吸着させた粉体の湿潤熱を測定し、水蒸気吸着量と湿潤熱との関係を酸化チタン、シリカアルミナ B について

図3 湿潤熱測定とアンフル破壊試験

図4 湿潤熱と水蒸気吸着量 (25°C)

●：酸化チタン，○：シリカアルミナB

図5 酸化チタンへの水蒸気吸着等温線 (25°C)

求めた結果を図4に示す。図中の $\theta=1$ は水蒸気吸着等温線 (図5) より BET 法で求めた水蒸気単分子吸着量である。

4 考 察

湿潤熱は粉体の製法、前処理条件、比表面積などにより著しく異なる。宮田⁸⁾ と Hackerman⁹⁾ は比表面積の増加とともに湿潤熱が減少することを報告し、Hackerman⁹⁾、森本¹⁰⁾、Kiselev¹¹⁾ はある処理温度で湿潤熱に極大値を与えることを報告している。したがって、湿潤熱を比較する際、比表面積と処理温度を考慮しなければならない。アナターゼ、シリカゲル、 γ -アルミナについて得た湿潤熱の値を Hackerman⁹⁾ の値と、比表面積と処理温度を考慮に入れて比較した結果、よい一致が見られた。

シリカアルミナは、アルミナ含量の増加とともに湿潤熱も増加する。図6はアルミナ含量と湿潤熱の関係を示す。点線で示した直線はアルミナとシリカゲルの機械的混合物の場合に相当する。この直線からのずれは、10~20% のアルミナ含量の範囲で最大となっており、このことはシリカアルミナの触媒活性と関連して興味ある問題であるので、今後さらに研究を進めていく予定である。

図6 アルミナ含量と湿潤熱

つぎに、水蒸気吸着に対する粉体表面の不均一性について考察する。図4からわかるように、酸化チタン、シリカアルミナBは水蒸気吸着量の増加につれて、湿潤熱-吸着量曲線の勾配が減少する。このことから、これら2種の粉体の表面は水蒸気の吸着に対して均一でなく、吸着エネルギーの異なる吸着席が存在することがわかる。吸着エネルギーの不均一性をさらに明確にするために、酸化チタンについて図4を利用して微分吸着熱¹²⁾を求めた結

- 8) 大屋佳子, 宮田謙一, 信岡聰一郎, 阿部和明, “第18回コロイド化学討論会講演要旨集” (1965) p. 28.
- 9) W. H. Wade, N. Hackerman, *Adv. Chem. Ser.*, 43, 222 (1964).
- 10) T. Morimoto, K. Shiomi, H. Tanaka, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 62, 1217 (1964).
- 11) M. M. Egorov, V. F. Kiselev, K. G. Krasilnikov, *J. Phys. Chem. (USSR)*, 33, 65 (1959).
- 12) A. C. Zettlemoyer, *Adv. Chem. Ser.*, 43, 88 (1964); *Ind. Eng. Chem.*, 57, 87 (1965).

図7 水蒸気吸着量と微分吸着熱

果を図7に示す。微分吸着熱は吸着等温線の温度依存性を利用して求めることができるが、吸着率の小さいところ ($\theta=1$ 以下) では大きな誤差を生じ、粉体表面の不均一性を調べる目的には適しない。湿潤熱を利用する方法は、吸着率の小さいところまで微分吸着熱を求めることができ、表面の不均一性を詳しく調べることが可能である。

また、吸着のエントロピー変化は Jura と Hill の式¹³⁾から求められる。

$$T(S_A - S_L) = \frac{h_{I(SL)} - h_{I(S_L)}}{I} + \frac{\phi}{I} - RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

ここで、 S_A は吸着した水のエントロピー、 S_L は自由水のエントロピー、 $h_{I(SL)}$ ははだか表面の湿潤熱、 $h_{I(S_L)}$ は水蒸気が一定量吸着した表面の湿潤熱、 I は吸着量、 ϕ は水蒸気吸着による表面自由エネルギーの減少、 p は水蒸気圧、 p_0 は水の飽和蒸気圧、 T は絶対温度、 R は気体定数である。さらに、 ϕ は次式で与えられる。

$$\phi = RT \int I' d \ln p \quad (2)$$

ここで、酸化チタンへ水が吸着した際のエントロピー変化を求める。まず、(2)式により、図5の水蒸気吸着等温線から ϕ を求めた。その結果を図8に示す。(1)式へそれぞれの値を代入してエントロピー変化を計算した。その結果を図9に示す。図9の点線のところは、25°Cの水が絶対零度までに冷却されたときのエントロピーの減少量¹⁴⁾を示している。水が酸化チタン表面へ吸着して固定されると、エントロピーは減少する。しかし、その減少量が点線で示された減少量以上になることは考えられない。吸着

図8 水蒸気吸着による酸化チタン表面自由エネルギーの減少

図9 水蒸気吸着によるエントロピー変化

量が減少するにしたがって、点線をこえて著しく減少することは、酸化チタン表面がエントロピー的に著しい影響を受けていることを示している。

Hackerman¹⁴⁾も指摘しているように、現段階では系のエントロピー変化を、吸着質と吸着媒にふりわけることにはできないが、図9から酸化チタン表面のエントロピーも、水の吸着によって減少していることがわかる。これは将来に残された興味ある問題である。

(1966年3月、日本化学会第19年会で講演)

13) G. Jura, T. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1598(1952).

14) R. L. Venable, W. H. Wade, N. Hackerman, *J. Phys. Chem.*, **69**, 319 (1965).