金属酸化物の湿潤熱

Heat of Wetting of Metal Oxides

UDC

536.65:667.622.1

:546.3—31

森 本 哲 雄*

MORIMOTO Tetsuo

1. はじめに

金属酸化物は顔料・吸着剤・充テン剤・触媒・研摩材さらに粉末冶金原料・原子力材料などとして業界において広く取り扱われている重要な一群の物質である。粉体の表面は通常不均一であり、例外的にいくつかの均一表面をもった粉体が報告されている。その例外はグラファイト¹⁾、岩塩型構造をもついくつかのハロゲン化アルカリ²⁾、および特殊な天然粘土鉱物³⁾などであり、金属酸化物の表面は一般に不均一であるといつてよい。このような表面不均一な金属酸化物について、その不均一性の研究が当然行なわれて多くの興味ある結果が報告されている。一方においてこのような不均一表面に対して平均的性質を求める研究も多数行なわれている。粉体の表面についてのこれらの研究は、従来主として気体分子の吸着ならびに液体分子の吸着の方法で行なわれてきたが、後者の液体分子の吸着の際のエンタルピー変化の測定がすなわち湿潤熱法である。湿潤熱測定が単独に行なわれて得られるデータもあるが、気体吸着と併用することによって一層重要な知見が得られる場合もある。なおたいの金属酸化物表面には表面水酸基が存在することが最近明らかになり、表面水酸基に関する研究がつきつき行なわれるようになった。ここでは広く湿潤熱測定によって得られる金属酸化物表面の不均一性と平均的性質とを表面水酸基の挙動にも注目しつつながめることにする。

2. 表面電場の強さ

固体の表面と分子との相互作用は次の3つの原因の総合効果によって起こる。(1)表面静電場と吸着分子の永久双極子との間の力、(2)表面静電場とそれによって吸着分子に誘導された誘起双極子との間の力、(3)固体と

図-1 液体分子の双極子能率と湿潤熱

液体分子との分散力。金属酸化物は極性物質であるから極性分子を強く吸着する。その場合にこれらの3効果がはたらき、大きな湿潤熱を発生するのが普通である。CHESSICK ら⁴⁾⁵⁾は粉体の湿潤熱は湿潤液体の双極子能率の直線的関数であることを見いだした。図-1は湿潤熱と双極子能率との直線関係を示す一例である⁶⁾。この関係は(3)式で表わされる。 F は比例の定数であるが、次元的には表面の静電場の強さである。したがって固体表面の静電場の強さを求めるのには、湿潤熱正確には正味の吸着熱を湿潤液体の双極子能率に対してプロットして、その直線の傾斜から求めることができる。彼らはその計算に際して次のことを仮定した。(1)湿潤液体の分子は極性基を固体表面に向けた方位吸着単分子膜を形成する。(2)用いる湿潤液体(たとえばプテリ誘導体)についてどの分子も単位面積当たり最密充填したとき分子数は同数である。(3) θ (被覆率)=1の吸着量のときの湿潤熱の値は湿潤液体の表面エネルギーに等しい。(4)

昭和 45.7.15 受理

* 岡山大学理学部

岡山市津島

表-1 固体表面の静電場

固 体	$F \times 10^{-5}$ (e. s. u./cm ²)	文 献
CaF ₂	2.5	(6)
SiO ₂ (エアロシル)	1.1	(6)
graphon	0	(5)
teflon	0	(9)
TiO ₂ (ルチル)	2.7	(5)
TiO ₂ (ルチル)	2.0	(10)
Al powder	1.9	(11)
α -Al ₂ O ₃	2.0	(12)
γ -Al ₂ O ₃	1.6	(12)
iron blue	2.2	(13)
chrome yellow	1.9	(13)
barium lithol	1.7	(13)
carbon black	0.7	(13)

吸着分子の充テンは下地粉体の種類には無関係である。(5)高温活性化した金属酸化物も湿潤に際して物理吸着だけが起こる。これらの仮定は後に HOLLABAUGH と CHESSICK⁷⁾により吟味された結果みな正しくはないことがわかった。したがって上記のような仮定の下に計算された F の値には多少問題はあるが、今日まで F を求める方法として用いられて、多数の粉体について表面電場の強さが知られている。表-1は以上のようにして得られた表面電場の強さを金属酸化物およびその他の粉体について比較したものである。金属酸化物は一般に大きい表面電場をもつが、なかでもルチル(TiO₂)のそれは特に大きく、エアロシル(SiO₂)は比較的小さい。表-1から表面電場は物質の種類のほかに製法その他の条件によって変わることが予想される。金属酸化物ではないがグラフオンおよびテフロンは表面電場をもたないという点で特徴がある。

前述のように固体表面と分子との相互作用には3種類の効果が総合的に効いているのであるが、各々の効果の寄与に分ける試みがなされた。固体表面と液体分子との相互作用エネルギーを液体1分子当たりについて考えてみる⁴⁾。湿潤熱の測定によって単位表面積当たりの正味の吸着エネルギーは、次のように表わされる。

$$h_I - h_L = \Gamma(E_A - E_L) \quad (1)$$

h_I は単位表面積当たりの湿潤熱、 h_L は湿潤液体の表面エネルギー、 Γ は単位表面積に吸着した分子数、 E_A と E_L とはそれぞれ吸着分子および液体分子の1分子当たりの内部エネルギーである。

相互作用エネルギーは前述のように3つの項からなるので次のように書くことができる。

$$E_A - E_L = E_W + E_\mu + E_\alpha \quad (2)$$

表-2 固体と液体分子間の相互作用のエネルギー

系	相互作用のエネルギー (ergs/cm ²)		
	E_W	E_α	E_μ
ルチル—炭化水素	62	30	0
グラフオン—炭化水素	67	0	0
ルチル—アルコール	94	21	246
グラフオン—アルコール	66	0	0

E_W は分散力による項、 E_μ は液体分子の双極子と固体表面電場との相互作用の項、 E_α は固体表面による吸着分子の分極の項である。このうち E_μ は図-1からわかるように、

$$E_\mu = -F\mu \quad (3)$$

F は表面電場の強さである。 E_α は次のように表わされる。

$$E_\alpha = -\frac{F^2 \alpha}{2} \quad (4)$$

α は液体分子の分極率である。

まず図-1のようなプロットから表面電場の強さ F を求めて、 E_μ および E_α は(3)および(4)式から計算できる。固体表面と液体分子との間の相互作用エネルギーを3種類の成分に分けた結果の一例を表-2に示す⁵⁾。ルチル(TiO₂)は図-1や表-1からわかるようにきわめて極性の大きい表面をもつが、そのルチルが極性液体と接すると双極子との相互作用が著しく大きく、したがって E_μ の項が大きく効いてくることがわかる。このように F が大きければ E_α の項もかなりの効果を現わすことになる。

3. 選択湿潤と置換湿潤

表面電場の強さの大きい粒子に液体を接触させるときは、表-2の値からも理解されるように極性分子が強く吸着される。そのため無極性液体中にごく微量でも水のような極性分子が混在しているときには極性分子が選択吸着を起こして、その極性液体中への湿潤熱に近い値を示す。またあらかじめ無極性分子を粉体表面に吸着させておいて、その粉体を極性の大きい液体中に浸セキさせるときには吸着分子の交換が起こる。ここではこの現象を置換湿潤と名づける。BOYD と HARKINS¹⁴⁾の次のような実験結果は古くから知られているものである。表-3はアナターゼ(TiO₂)のベンゼン中における湿潤熱を測定する際に、ベンゼン中に混在する水の量によって湿潤熱がどのように影響を受けるかを示したものである。痕跡量の水の存在によってアナターゼの湿潤熱は純水中のそれに近づくことがわかる。この事実は有機液体中にお

表-3 アナターゼのベンゼン中における湿潤熱に及ぼす水分量の影響

水の量 (moles/kg) $\times 10^3$	h_f (ergs/cm ²)
0.0	150
2.0	250
4.0	320
10.0	450
17.0	506
H ₂ O (純)	520

ける金属酸化物粉末の湿潤熱を測定する際には、有機液体を十分に脱水乾燥する必要があることを教えるものである。

DEAR ら¹¹⁾はアルミニウム粉末の湿潤熱を純粋ブタノール中と5%ブタノールを含むベンゼン溶液中とで測定して、同一の値 379 ergs/cm² を得ている。この場合も選択吸着が顕著に起こる。高分子および界面活性剤などと固体表面との相互作用の研究には、気体吸着も通常の湿潤熱測定も用いることができないけれども、適当な無極性溶媒に高分子または界面活性剤を溶解した溶液系を選び、その中への選択湿潤の湿潤熱を測定すれば目的を達することができる¹¹⁾¹⁵⁾。

STOWE¹⁶⁾ は次のような実験を行なった。あらかじめヘプタンで完全にぬれた Al₂O₃ を用意して、これを水に浸セキしたときの熱量を測定した結果 1g の Al₂O₃ につき 11.5 cal の発熱であった。裸の Al₂O₃ の水への湿潤熱は 14.1 cal であった。その差額 2.6 cal はヘプタンでの湿潤熱の実測値 2.7 cal と一致する。このデータはあらかじめヘプタンで完全にぬれた Al₂O₃ を水につけるときにヘプタンの吸着膜が完全にはがれて、水が Al₂O₃ 表面をぬらすことを立証するものである。メチルシクロヘキサン中への Al₂O₃ の湿潤熱は 4.7 cal/g・Al₂O₃ であるが、メチルシクロヘキサンであらかじめ完全にぬれた Al₂O₃ を同様に水に浸セキするときにも完全置換が起こる。ところがあらかじめヘプタンを吸着した Al₂O₃ をメチルシクロヘキサンに浸セキするときには置換は完全でなかった。置換湿潤に関する研究は未だ十分なされていないが、前記の選択吸着あるいは競争吸着と関係して興味ある問題であり、固体表面電場の強さ、使用する2液体の双極子能率および相互溶解度などに依存するものと思われる。

4. 粒子の大きさと湿潤熱

金属酸化物の表面積の増加とともに水中における湿潤熱は減少することがいくつかの物質について報告された。図-2 は TiO₂ の水中における湿潤熱を前処理温度

図-2 酸化チタンの水に対する湿潤熱

の関数としてプロットしたものである¹⁷⁾。アナターゼ型およびルチル型のそれぞれについて湿潤熱は粒度の増大とともに増大する。SiO₂¹⁸⁾ および Al₂O₃¹⁹⁾ についても類似の現象が見いだされた。湿潤熱は基本的には固体表面と液体分子との相互作用エネルギーであり、前述の3種類の分子間力に依存するものであるから、粒度の相違によって湿潤熱が異なった値を示すのもこれら3種の因子の影響であると考えらるべきである。WADE ら²⁰⁾ はこの問題に関連して次のような研究を行なった。すなわち種々の金属酸化物の粒度の異なる試料について吸着のエントロピー変化を求めた。吸着に際してのエントロピー変化は次式で与えられる。

$$\Delta H_A = \Delta G_A + T \Delta S_A \quad (5)$$

ここで ΔH_A は吸着熱、 ΔG_A は吸着の自由エネルギー変化、 ΔS_A は吸着のエントロピー変化である。吸着の自由エネルギー変化 ΔG_A は次式で表わされる。

$$\Delta G_A = RT \int_0^{P_0} \Gamma d \ln P \quad (6)$$

Γ は吸着量、 P は蒸気圧、 P_0 は飽和圧である。右辺の積分は吸着等温線を測定し、それをもとにして $\Gamma - \ln P$ 曲線を描き飽和圧までの図形積分を行なうことによって求められる。SiO₂、Al₂O₃ および TiO₂ に対する水蒸気吸着の結果から求めた吸着水分子のエントロピーを表-4に示す。3種類の金属酸化物はいずれの場合にも比表面積の増大とともに水の吸着エントロピーは減少する。吸

表-4 粉体の粒度と水蒸気吸着の熱力学的パラメーター

粉 体	表面積 (m ² /g)	ΔH_A^* (ergs/cm ²)	ΔG_A (ergs/cm ²)	ΔS_A (ergs/°C·cm ²)
SiO ₂	0.070	729	106	2.09
	0.138	547	128	1.41
	0.910	389	227	0.54
	8.12	334	215	0.40
	188	44	41	0.01
Al ₂ O ₃	2.72	575	202	1.25
	65.2	326	171	0.52
	104	322	206	0.39
	221	236	149	0.29
TiO ₂	7.65	608	298	1.04
	10.5	469	248	0.71
	188	231	179	0.17

* $\Delta H_A = h_I - 118.3$

着エントロピーは 25°C の水を標準にしてそれからの減少量で示してある。 ΔS_A の値が小さいほどその減少量は小さく、液体の水のエントロピーに近いことを示す。酸化物粒子が大きいとその表面に吸着した水分子のエントロピーの減少は大きい、粒子が小さいほど無定形に近づきその表面に吸着した分子のエントロピーの減少は小さい。この理由は次のように考えられる。大きい粒子は表面における結晶性もよく、その表面に吸着した水分子は比較的整とよく吸着されてエントロピーの減少率は大きであるが、小粒子の表面では吸着分子の整とんが悪くエントロピーの減少率が小さくなるものと解釈される。WADE ら²⁰⁾はメチルアルコールおよびヘキサンの吸着についても同様のエントロピー変化を求め、ヘキサンの場合に粉体粒度による吸着エントロピーの変化が最も小さいことを見いだした。この事実は粒子表面と吸着分子との相互作用のうち、固体表面静電場と双極子分子との相互作用が3種の効果のうち最もよく効いていることを暗示するものである。したがって粉体粒度の減少は表面静電場の強さの減少をきたす結果になると考えられる。

5. 湿潤熱等温線

固体表面と液体分子との相互作用を一目で判断する方法に湿潤熱等温線がある。湿潤熱等温線は一定温度における湿潤熱と粉体に予備吸着された分子の量との関係を示す曲線である。図-3 は典型的な湿潤熱等温線を示す。固体と液体との組み合わせによって異なる5つの型が知られている。

図-3・a は均一表面においてみられるもので、アスベスト-水の系³⁾が知られている。予備吸着水量の増加とともに湿潤熱が直線的に減少して最後に水の表面エンタルピーに達して一定値となる。後述するように湿潤熱等温線を微分して微分吸着熱が求められるが、このような系では初期のうち微分吸着熱は一定であり、このような系での固体表面はその吸着分子に対しエネルギー的に均一である。

図-3・b は湿潤熱等温線の最も普通にみられる型で、不均一表面に特徴的である。たとえば TiO₂-H₂O の系²¹⁾についてみられる。金属酸化物は表面不均一であり、水に対する湿潤熱等温線はこの型に属する。図-3・c は少数の親水サイトをもったきわめて疎水性表面への水の吸着、たとえばグラフオン-水の系²²⁾の場合にみられる。グラフオン表面の大部分は無極性でごくわずかの親水性サイトをもっている。吸着の初期には水分子はこの少数親水性サイトに結合し、以後の吸着はその前に吸着した水分子にクラスターをつくって吸着し、被覆率の増大とともに湿潤熱は増大する。この型の等温線はきわめて珍らしく、金属酸化物表面では起こりそうもない型で図-3・b と比較して興味がある。図-3・d はベントナイト-水の系²³⁾にみられるもので、ベントナイト層状格子の格子間隔を広げるように水分子が侵入して膨潤吸着を起こす。図-3・e の型の湿潤熱等温線はアルミナゲル-水²⁴⁾の場合にみられる。粉体が多孔性の場合には、分子の吸

図-3 湿潤熱等温線

着とともに内部表面積は次第に減少し、湿潤熱は細孔が含まれないとしたときの極限值よりも低い値に達する。金属酸化物の場合には図-3・cの型を除き他の4種の等温線の何れかが現われるが、図-3 a, d, e は特定の結晶構造または表面構造をもつ場合に限られる。それゆえ一般には図-3・b が最も普通の型である。

6. 固体表面の不均一性

粉体表面の不均一性に関する知見は微分吸着熱の測定によって得られる。それは固体表面と吸着分子との相互作用におけるエネルギー的不均一性を表わすものである。同一表面も異なった分子に対しては異なった不均一性を示すであろう。微分吸着熱は気体の吸着過程における吸着熱を熱測定によって直接求める方法と、二つ以上の温度において吸着等温線を測定し、次の Clausius-Clapeyron の式によって求める方法とが多く用いられる。

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)_r = \frac{q_{st}}{RT^2} \quad (7)$$

この式を積分して

$$\ln P = -\frac{q_{st}}{RT} + C \quad (8)$$

一定吸着量における $\ln P$ と $1/T$ とのプロットから isosteric heat q_{st} を求める。一方湿潤熱測定によっても微分吸着熱を求めることができる。通常の気体吸着の方法では凝縮熱を含む吸着熱が求められるが、この方法では正味の吸着熱を得ることができる。

湿潤熱法による微分吸着熱は前述のように湿潤熱等温線を微分することによって得られる。図-4 は TiO_2 (ルチル) 表面と水、プロピルアルコールおよびブチルクロリドとの相互作用を示す⁷⁾。図-4・a は湿潤熱等温線である。この湿潤熱等温線を微分して得た微分吸着熱が図-4・b である。この結果からわかるように、ここに使用したルチル試料の表面は水およびプロピルアルコールに対しては被覆率の小さいところで均一であることを示す。一方ブチルクロリドに対しては不均一で、吸着熱の増大とともに微分吸着熱は減少しつづける。このように同一固体表面が吸着分子の種類によって均一表面として働く場合もあり、不均一表面として働く場合もある。

次に吸着量は吸着サイト数を表わすものと考えて、微

図-4 酸化チタン (ルチル) の (a) 湿潤熱等温線と微分吸着熱
○: H₂O ●: PrOH ▲: BuCl

図-5 Attapulgite の (a) 微分吸着熱と (b) サイトエネルギーの分布

分吸着熱曲線を再び微分すると吸着熱に対するサイト数が得られる。すなわち $g(\epsilon) = \frac{dN_A}{d(\Delta H_a)}$ の値が吸着熱に対してプロットできる。これはサイトエネルギーの分布を示す曲線である。図-5 は attapulgite-ブチルアミン系²⁵⁾について得られたサイトエネルギーの分布曲線である。吸着サイトは比較的広いエネルギー範囲にわたっており、表面のエネルギー的不均一性の大きいことを表わしている。

固体表面の不均一性の問題とも関係し、固体表面と吸着分子との相互作用を検討する別の方法は、吸着分子のエントロピー変化を知ることである²⁶⁾²⁷⁾²⁸⁾。HILL²⁹⁾によると、吸着分子のエントロピーは次の関係式で与えられる。

$$T(S_A - S_L) = -\frac{h_I - h_{Ifs}}{T} + \frac{\varphi}{T} - kT \ln x \quad (9)$$

ここで S_A は吸着状態における 1 分子当たりのエントロピー、 S_L は液体分子のエントロピー、 h_I は裸の表面の湿潤熱、 h_{Ifs} はあらかじめ Γ 分子を吸着した表面の湿潤熱、 x は相対圧、 φ は表面圧である。表面圧は次式か

図-6 酸化亜鉛に対する水蒸気の吸着

ら求められる。

$$\varphi = kT \int_0^P \Gamma d \ln P \quad (10)$$

実験的には吸着等温線を求めて (10) 式にしたがって吸着の自由エネルギー変化を計算するとともに、湿潤熱を吸着量の関数として求める。ZnO-H₂O の系について 25°C で行なわれた研究結果を図-6 に示す⁸⁰⁾。ZnO-H₂O の吸着等温線は図-6・a にみられるように変わった型の曲線を与える。相対圧 0.3 ぐらいのところで階段を生ず

るような等温線である。これは ROSS¹⁾²⁾らの研究結果と照らして、ZnO 表面が部分的に均一表面として働いていることを示す。金属酸化物としてはきわめて珍しい型の等温線である。250°C で前処理した試料よりも 450°C で前処理した試料は、化学吸着量が大であるために後者の方が曲線は上に出る。図-6・b は湿潤熱等温線である。図中 V_c および V_m は化学吸着量および単分子物理吸着量を示す。図-6・c は微分吸着熱を吸着量に対してプロットしたものであるが、この図では ZnO-H₂O の相互作用に表面均一性が現われる様子はみられない。図-6・d はこの系におけるサイトエネルギーの分布曲線である。興味があるのは 450°C 処理試料には 20~25 kcal/mole のところに大きなピークが現われている。これが前述の水の化学吸着を起こすサイトで後述の表面水和エネルギーの値とも一致している。このように湿潤熱法による表面不均一性の研究に際しては、化学吸着領域におけるサイトエネルギーの分布や微分吸着熱を知ることができる。図-6・e は吸着等温線から求めた吸着の自由エネルギー曲線である。図-6・f は得られたエントロピー変化 $S_A - S_L$ である。これは 25°C の水のエントロピーを規準にして描いたものであり、図中点線で示した水平線は 0°C の水のエントロピーを示す。図からわかるように、水の積分エントロピーは低圧領域ではきわめて低く 0°C の水の値よりも小さくなる。この事実は (9) 式の計算において、固体表面は吸着に際して不活性であるという仮定から由来するものであると考えられる。(9) 式の計

算では、固体表面も水の強い吸着が起こるときには、エントロピー変化があると予想されるにもかかわらず、全エントロピー変化は吸着分子にだけ依存すると仮定してある。ただいまの ZnO-H₂O の系においても、このことのために低圧部のエントロピーの異常性が現われると考えられる。吸着量が増大するとエントロピー値は液体の水の値に近づく。(9) 式で求まるエントロピー変化は積分エントロピーの変化であるが、吸着の微分エントロピーは次式で計算される。

$$\bar{S}_A = \left(\frac{\partial(\Gamma S_L)}{\partial \Gamma} \right) = \Gamma \left(\frac{\partial S_A}{\partial \Gamma} \right) + S_A \quad (11)$$

$\bar{S}_A$ が吸着分子の微分エントロピーである。図-6・f 中に $\bar{S}_A - S_L$ の値を示す。微分エントロピー曲線においては単分子物理吸着量完成后に小さい階段がみられる。

7. 金属酸化物の表面水酸基

7.1 酸化物の熱処理と湿潤熱

金属酸化物と水との相互作用においては、 $\text{ZnO-H}_2\text{O}$ の場合にも述べたように、固体表面では水の化学吸着と同時に物理吸着が起こる。化学吸着の結果金属酸化物の表面では表面水酸基が存在する。特別の処理をしなくてもたいていの金属酸化物は大気中において水和されて表面水酸基をもっていることがわかってきた。表面水酸基の存在は赤外線吸収スペクトル³¹⁾によっても広く確認された。また有機化合物の水酸基の反応と同様の反応によって、表面水酸基の定性と定量を行なうことができる³²⁾。湿潤熱の測定に際しても表面水酸基の存在によって特徴づけられる現象が現われる。最もしばしば研究された系は $\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ であり、その一例を図-7 に示す¹⁸⁾。このようにシリカの熱処理温度の上昇とともに水への湿潤熱が変化して極大値を示すことはいくつかの報告において一致している^{33) 34) 35)}。その他 TiO_2 ^{17) 36)}、 Fe_2O_3 ³⁷⁾、 ZnO ³⁸⁾、 Al_2O_3 ³⁹⁾ などの水への湿潤熱においても類似の現象が現われる。この現象は次のように考えられる。固体表面にははじめに表面水酸基が存在し、熱処理によってその水酸基は縮合脱水されるが、水への浸セキに際して再び水和されて水酸基にもどる。極大値を示す前の処

図-7 シリカの水に対する湿潤熱

図-8 水の物理吸着と化学吸着

理温度領域では再水和のエネルギーが物理的湿潤のエネルギーに加わり、熱処理温度の上昇とともに脱水量も増加し、したがって浸セキに際して再水量も増加するため湿潤熱は上昇する。極大値を越えたのちの領域では、生じた酸化物表面が安定化されるため再水和されにくくなり、湿潤熱は減少すると解釈される^{18) 34)}。図-8 は金属酸化物表面における表面水酸基と物理吸着水の吸着状態をモデル的に示したものである。真空熱処理によって物理吸着水も化学吸着水も脱離される。物理吸着水はたいていの酸化物について常温で脱離されるが、化学吸着水は 100°C 以上の温度において脱離される。化学吸着水の真空中での脱離開始温度は金属酸化物の種類によって異なる⁴⁰⁾。図-8・b は高温処理したときの表面の状態を示すもので、この状態の表面を水蒸気や水にさらすと再び化学吸着とともに物理吸着が起こって図-8・a の状態にもどる。このときの熱的現象が図-7 のようになって現われるものと考えられる。湿潤熱—前処理温度曲線に極大が現われる例は上記のように SiO_2 、 TiO_2 、 Fe_2O_3 および Al_2O_3 などの酸化物と水との系にみられるが、その極大が現われる温度と極大値の高さは酸化物の種類によって異なる。それは表面水酸基の脱離温度、分布および結合力などが関係しているものと思われる。

図-9 は TiO_2 (アナターゼ)- H_2O の系における湿潤熱—前処理温度の関係を示す⁴¹⁾。湿潤熱曲線の形は試料の種類によって異なり、曲線に極大の現われる場合と現われない場合とがあることがわかる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ の系³⁷⁾においても極大を示す試料と示さない試料があることが報告された。前述の極大値の出現の解釈において、極大値を越えた領域では脱水酸基によって生じたサイトの再水

図-9 酸化チタン(アナターゼ)の水に対する湿潤熱

和が不十分なために湿潤熱が減少すると考えた。すなわち脱水酸基によって生じた酸化物型表面が安定である場合に湿潤熱の極大が生ずる。図-9 における極大値の現われる試料と現われない試料とでは次のような相違がある。400°C 処理した試料の比表面積は湿潤熱に極大の現われる FA 試料で 210m²/g, SA 試料で 70m²/g であるが、極大の現われない AI 試料では 15m²/g である。含水量の測定結果によると、試料 FA および SA では AI に比べて著しく大きい。次に X線解析によって得られた微結晶の大きさは FA, SA および AI についてそれぞれ 114Å, 258Å, および 2260 Å 以上であることがわかった。これらのデータから熱処理によって起こる表面酸化物構造の安定化は結晶性のよい試料表面において起こりやすいことがわかる。ただいまの場合表面水酸基の縮合脱水によって生じた TiO₂ (アナターゼ) 表面の $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ti} \quad \text{O} \quad \text{Ti} \end{smallmatrix}$ 構造の安定化は結晶性の悪い表面では起こりにくく、水に接すると再水和が容易に起こることを示す。

7.2 酸化物の表面水和熱

金属酸化物の水中における湿潤熱は前記のように熱処理によって変化する。この原因は化学吸着すなわち表面

表-5 表面水和熱

粉 体	表面水和熱 (kcal/mole H ₂ O)	文 献
SiO ₂	16.1	(18)
α-Al ₂ O ₃	15.8	(39)
γ-Al ₂ O ₃	9.6	(39)
TiO ₂ (ルチル)	18.6	(36)
TiO ₂ (アナターゼ)	26.4	(41)
α-Fe ₂ O ₃	11.8	(37)
ZnO	23.5	(38)

水酸基生成による追加の熱が通常の湿潤熱に加わるためであるとすれば、極大値に達するまでの上昇部分では表面水酸基生成量の増加によって湿潤熱が増大するものと考えられる。もしも熱処理の各段階で有する表面水酸基の量がわかれば、表面水酸基 1 個当たりの生成熱 (表面水和熱) を求めることができる。図-10 は ZnO-H₂O 系³⁸⁾における湿潤熱と表面水和熱算出の基礎を示す。図-10・a は湿潤熱-前処理温度曲線であり、図-10・b は含水量曲線である。含水量曲線はその温度で表面に存在する表面水酸基の量を単位面積当たりの OH 数で表わしたもので、熱処理によって放出された水蒸気を容量法で求めたものである。含水量と湿潤熱との関係をプロット

すると図-10・c の結果が得られる。この図の直線の傾斜から表面水酸基 1 個生ずるときの熱量を求めることができ、さらに水 1 モル当たりについての表面水和熱を計算することができる。表-5 はこのようにして得られた表面水和熱である。表-5 から表面水和熱は物質の種類によって、また同一物質でも結晶型の相違によっても異なることがわかる。前述のように TiO₂(アナターゼ)-H₂O の湿潤熱-前処理温度曲線は試料の結晶性の相違によって極大の現われる場合と現われない場合がある。それら結晶性の異なる試料について表面水和熱を求めると、最も表面積の大きい試料 FA では 11.8kcal/mole, 中程度の表面積の SA については 14.9kcal/mole, 最も結晶性のよい AI については 26.4 kcal/mole となり、結晶性のよいもののほど表面水和熱が大きいことがわかった。

表-6 には ZnO の前処理条件が異なるときならびに試料の製法が異なるときにも表面水和熱は異なることを示す³⁸⁾。表

図-10 酸化亜鉛の水に対する湿潤熱

表-6 酸化亜鉛に対する水の物理吸着熱と化学吸着熱 (kcal/mole H₂O)

	試料*			
	A	B	C	D
Hphys. (200°C)	3.46	4.37	5.37	4.49
Hchem.	23.5	24.1	21.7	14.8

* A: 金属亜鉛を酸化してつくったもの (未処理)
 B: Aを 80°C で水和したもの
 C: Aを 800°C で処理した後 80°C で水和したもの
 D: シュウ酸亜鉛を熱分解してつくったもの

-6 には湿潤熱測定から得られた物理吸着熱も一緒に示してある。図-10・a において低温処理試料の湿潤熱の値がほぼ一定している領域では、物理吸着のみが起これと考えて水 1 モル当たりの物理吸着熱を求めたものである。得られた値は大体水素結合のエネルギーに相当しており、上記の考え方の妥当であることを示している。

8. 有機液体中における酸化物の湿潤熱

金属酸化物の表面水酸基は高温処理によって脱離する。生じた表面酸化物構造は活性で、前述のように水分子が吸着されるときは水酸基生成という化学変化と、できた水酸基への水素結合による物理吸着との両方が起こる。このような金属酸化物表面に有機物分子を吸着させるときには、その分子の種類によって表面での吸着にはいろいろな場合が起こると考えられる。通常の炭化水素は表面水酸基があってもなくても湿潤熱には影響がないという報告がある。シリカの *n*-ヘキサン中⁴²⁾およびシクロヘキサン中⁴³⁾への湿潤熱はともに表面水酸基含量には無関係であった。ベンゼンは通常の無極性炭化水素とは異なった挙動を示す。すなわちベンゼン中のシリカの湿潤熱は表面水酸基の減少とともに減少する⁴²⁾⁴³⁾。このときはベンゼンのπ電子とシリカの表面水酸基の双極子との相互作用によって吸着が起こり、湿潤熱は *n*-ヘキサンやシクロヘキサンの場合よりも大きい。

アルコール分子の吸着の際は水の吸着と類似している。表面に脱水酸基サイトがあると、アルコール分子は次式に示すように化学吸着を起こす。

WADE ら²⁰⁾は SiO₂ および TiO₂ のメタノール中への湿潤熱と前処理温度との関係を示す曲線に極大を示すことを報告した。また Al₂O₃-CH₃OH の系では熱処理温度の上昇とともに 450°C まで湿潤熱は増加しつづける。これらの事実は酸化物表面とメタノール分子との化学結合形

成を示すものである。HOLLABAUGH と CHESSICK⁷⁾ は 450°C で活性化した TiO₂ (ルチル) の表面では *n*-プロピルアルコール中への浸セキに際して、先ずアルコールの解離吸着が起こりその上に物理吸着が起これと考えた。COCHRANE と RUDHAM¹²⁾ は γ-Al₂O₃ のブチルアルコール中での湿潤熱が他の有機化合物分子と比較して大きいことを見いだした。この場合にも表面反応が起これって表面ブトキシ酸が生ずるためであるとした。一方彼らはブチルアルデヒド中への Al₂O₃ の浸セキに際して異常に大きい熱の発生を知り、その際は次式のように表面ブチレートが生成すると考えた。

表面水酸基と有機物分子との相互作用は、熱測定とともに赤外線吸収スペクトルやその他の方法によって研究されるべき重要な問題である。

9. おわりに

湿潤熱測定を利用する粉体表面の研究方法は ZETTLEMOYER 一派を中心に大いに開発されてきた。そして湿潤熱法によって粉体表面の興味ある多くの知見が得られることがわかった。しかしいま金属酸化物の湿潤熱データを整理してみても、未だ各物質の湿潤熱的表面物性が十分比較できるほどにデータのたくわえは多くないことに気づく。金属酸化物には表面水酸基という表面層があることも大きな特徴でありかつ厄介な問題である。しかし表面水酸基に内緒で金属酸化物の表面の現象をささやうことができない段階にきたように思われる。

文 献

- 1) J. P. OLIVIER, S. ROSS, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A 265**, 447 (1962); W. D. MACHIN, S. ROSS, *ibid.*, **A 265**, 455 (1962); W. R. SMITH, D. G. FORD, *J. Phys. Chem.*, **69**, 3587 (1965); B. W. DAVIS, C. PIERCE, *ibid.*, **70**, 1051 (1966)
- 2) S. ROSS, H. CLARK, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4291, 4297 (1954); B. B. FISHER, W. G. McMILLAN, *ibid.*, **79**, 2969 (1957); S. ROSS, J. P. OLIVIER, J. J. HINCHEN, *Advan. Chem. Ser.*, **33**, 317 (1961)
- 3) A. C. ZETTLEMOYER, G. J. YOUNG, J. J. CHESICK, F. H. HEALEY, *J. Phys. Chem.*, **57**, 469

- (1953)
- 4) F. H. HEALEY, J. J. CHESSICK, A. C. ZETTLEMOYER, G. J. YOUNG, *ibid.*, 58, 887 (1954)
 - 5) J. J. CHESSICK, A. C. ZETTLEMOYER, F. H. HEALEY, G. J. YOUNG, *Can. J. Chem.*, 33, 251 (1955)
 - 6) A. C. ZETTLEMOYER, J. J. CHESSICK, C. M. HOLLABAUGH, *J. Phys. Chem.*, 62, 489 (1958)
 - 7) C. M. HOLLABAUGH, J. J. CHESSICK, *ibid.*, 65, 109 (1961)
 - 8) J. J. CHESSICK, *ibid.*, 66, 762 (1962)
 - 9) J. J. CHESSICK, F. H. HEALEY, A. C. ZETTLEMOYER, *ibid.*, 60, 1345 (1956)
 - 10) L. A. ROMO, *J. Colloid Sci.*, 16, 139 (1961)
 - 11) D. J. A. DEAR, D. D. ELEY, B. C. JOHNSON, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 713 (1963)
 - 12) H. COCHRANE, R. RUDHAM, *ibid.*, 61, 2246 (1965)
 - 13) A. C. ZETTLEMOYER, *Official Digest Federation Paint Varnish Prod. Clubs*, 28, 1238 (1957)
 - 14) G. E. BOYD, W. D. HARKINS, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1190, 1195 (1942)
 - 15) J. D. SKEWIS, A. C. ZETTLEMOYER, "Proc. Third Int. Congr. on Surface Activity", vol. 2, p. 401 (1960)
 - 16) V. M. STOWE, *J. Phys. Chem.*, 56, 487 (1952)
 - 17) W. H. WADE, N. HACKERMAN, *ibid.*, 65, 1681 (1961)
 - 18) G. J. YOUNG, T. P. BURSH, *J. Colloid Sci.*, 15, 361 (1960)
 - 19) W. H. WADE, N. HACKERMAN, *J. Phys. Chem.*, 64, 1196 (1960)
 - 20) W. H. WADE, N. HACKERMAN, *Advan. Chem. Ser.*, 43, 222 (1964)
 - 21) J. J. CHESSICK, A. C. ZETTLEMOYER, *Advan. Catalysis*, 11, 263 (1959)
 - 22) G. J. YOUNG, J. J. CHESSICK, F. H. HEALEY, *J. Phys. Chem.*, 60, 394 (1956)
 - 23) A. C. ZETTLEMOYER, G. J. YOUNG, J. J. CHESSICK, *ibid.*, 59, 962 (1955)
 - 24) W. H. WADE, N. HACKERMAN, *ibid.*, 68, 1029, 1592 (1964)
 - 25) J. J. CHESSICK, A. C. ZETTLEMOYER, *ibid.*, 62, 1217 (1958)
 - 26) G. J. YOUNG, J. J. CHESSICK, F. H. HEALEY, *ibid.*, 58, 313 (1954)
 - 27) F. H. HEALEY, J. J. CHESSICK, A. V. FRAIORI, *ibid.*, 60, 1001 (1956)
 - 28) R. L. VENABLE, W. H. WADE, N. HACKERMAN, *ibid.*, 69, 317 (1965)
 - 29) T. L. HILL, G. JURA, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1598 (1952)
 - 30) M. NAGAO, T. MORIMOTO, *J. Phys. Chem.*, 73, 3809 (1969)
 - 31) G. J. YOUNG, *J. Colloid Sci.*, 13, 67 (1958); J. A. HOCKEY, B. A. PETHICA, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 2247 (1961); D. J. C. YATES, *J. Phys. Chem.*, 65, 746 (1961); M. R. BASILA, *ibid.*, 66, 2223 (1962); J. B. PERI, *ibid.*, 69, 211, 220 (1965)
 - 32) H. P. BOEHM, *Advan. Catalysis*, 16, 179 (1966)
 - 33) A. C. MAKRIDES, N. HACKERMAN, *J. Phys. Chem.*, 63, 594 (1959)
 - 34) J. W. WHALEN, *Advan. Chem. Ser.*, 33, 281 (1961)
 - 35) M. M. EGOROV, V. F. KISELEV, K. G. KRASIL'NIKOV, V. V. MURINA, *Zh. Fiz. Khim.*, 33, 65 (1959)
 - 36) T. MORIMOTO, M. NAGAO, T. OMORI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 42, 943 (1969)
 - 37) T. MORIMOTO, N. KATAYAMA, H. NAONO, M. NAGAO, *ibid.*, 42, 1490 (1969)
 - 38) T. MORIMOTO, M. NAGAO, M. HIRATA, *Kolloid -Z. u. Z. Polymere*, 225, 29 (1968)
 - 39) T. MORIMOTO, K. SHIOMI, H. TANAKA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 392 (1964)
 - 40) T. MORIMOTO, M. NAGAO, F. TOKUDA, *ibid.*, 41, 1533 (1968)
 - 41) T. OMORI, J. IMAI, M. NAGAO, T. MORIMOTO, *ibid.*, 42, 2198 (1969)
 - 42) A. V. KISELEV, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 130, 569 (1960)
 - 43) J. W. WHALEN, *J. Phys. Chem.*, 66, 511 (1962)