

# 熱量測定による固体表面の研究

Studies on the Surface of Solids by Calorimetric Measurement

堤 和 男\*・高 橋 浩\*

Kazuo TSUTSUMI and Hiroshi TAKAHASHI

固体表面を研究するには表面官能基の化学反応性を利用する化学的方法と IR, ESR など機器的方法とがある。近年、表面の現象をエネルギー的に解明する手段として熱測定が広く用いられるようになった。熱測定には DTA, DSC など動的測定のほか、エンタルピー変化を直接測定する比熱、混合熱、溶解熱測定などがあるが、表面を対象とする場合には後者に属する浸漬熱、吸着熱が主である。本稿では、浸漬熱についてその理論と応用例を紹介する。

## 1. ま え が き

現象を観測する場合、分子・原子のような微視的なものから分子集団、原子集団のような集合系を考察するものとして統計力学があり、逆に集合系から微視的なものをみるには分光学的手法が用いられる。熱測定は巨視的現象から、集合系、微視的なものを解明する方法であり、熱容量(比熱)、溶解熱、混合熱、吸着熱、浸漬熱などの値から、分子運動、分子間相互作用などを推論することが可能である。

熱測定による粉体表面の研究では、固体と気体、固体と液体との相互作用をエネルギー的に解明することができるので粉体の表面現象の理解に重要な情報を与える。表面現象を対象とした熱測定には大別して気体の吸着熱、液体への浸漬熱がある。前者はそのほとんどが吸着量の温度依存性から Clausius-Clapeyron の式を用いて計算するものである<sup>1)</sup>。一部はガスクロマトグラフの保持時間を利用しての測定であり<sup>2)</sup>、直接熱量を測定した例は少ない<sup>3,4,5)</sup>。

液体への浸漬熱は、最近の熱検出器の発展に伴い、微小の熱量も測定できるようになったので、近年、固体表面の研究にしばしば応用されている。

## 2. 浸漬熱とは

微粉体を液中に浸漬すると、微粉体が液中に溶解もせず、また、液との間に化学反応が起きないにもかかわらず発熱がみとめられる。浸漬熱  $\Delta H_i$  の内容は固体を液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。固体表面および固-液界面のエンタルピーを各々  $H_s$ ,  $H_{SL}$  とすると、浸漬熱は両エンタルピーの差として表わせる。

$$\Delta H_i = H_s - H_{SL} \quad (1)$$

$H_s$ ,  $H_{SL}$  は固体および固-液界面の界面自由エネルギー  $\sigma_s$ ,  $\sigma_{SL}$  と Gibbs-Helmholtz の関係式から各々次のように表わせる。

$$H_s = \sigma_s - T(\partial\sigma_s/\partial T)_p \quad (2)$$

$$H_{SL} = \sigma_{SL} - T(\partial\sigma_{SL}/\partial T)_p \quad (3)$$

(1) (3) 式により、浸漬熱  $\Delta H_i$  は

$$\Delta H_i = \sigma_s - \sigma_{SL} - T\left(\frac{\partial\sigma_s}{\partial T} - \frac{\partial\sigma_{SL}}{\partial T}\right) \quad (4)$$

$\sigma_s - \sigma_{SL} = f$  とすると (5) 式が得られる。

$$\Delta H_i = f - T(\partial f/\partial T)_p \quad (5)$$

$f$  は清浄な固体面が吸着分子でおおわれた時の自由エネルギーの減少量で、浸漬の自由エネルギーといわれる。エンタルピー  $H$  と全エネルギーの間には (6) 式の関係が存在するが、浸漬の過程では  $\Delta v \approx 0$  であるから  $H \approx \epsilon$  と考えられ (7) 式を得る。

$$\Delta H = \Delta \epsilon + p \Delta v \quad (6)$$

$$\Delta H_i = \epsilon_s - \epsilon_{SL} \quad (7)$$

すなわち、固体を液中に浸漬する時の全エネルギーの変化量が、発熱として観測されるわけである。全エネルギー変化の内容は次のように考えられる。固体を液中に浸漬すると固体近傍の液体分子は固体表面力の場合におかれることになる。このような過程では液体分子に作用する力が変化するだけでなく、液体分子の配向や会合状態にも変化をきたし、それらのエネルギーの和が熱の形で遊離するわけである。

上述の浸漬過程を図示すると図 1 のようになる。

PATH 1 は清浄表面が液体に浸漬する過程である。

PATH 2 は清浄表面が気体を吸着する過程である。

PATH 3 は表面に吸着層を有している固体が液体に浸漬する過程である。そして  $\text{PATH 1} = \text{PATH 2} + \text{PATH 3}$  の関係にある。これらの過程でのエンタルピー変化は (8) 式の関係にある。

$$-\Delta H_{i(SL)} = -\Delta H_{a(SV)} - \Gamma h_L - \Delta H_{i(SFL)} \quad (8)$$

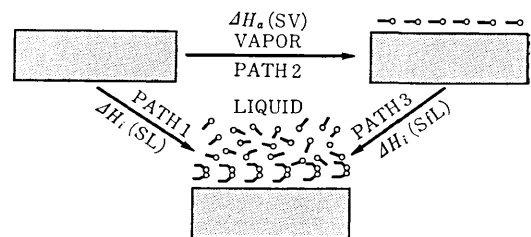


図 1 浸漬および吸着過程

\* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

ここで、 $\Gamma$  は吸着分子数/cm<sup>2</sup> であり、 $h_L$  は浸漬媒の気体状態のモル液化熱である。

一定温度条件下のもとで起こる熱変化を測定する熱量計には種々あるが、基本的には、恒温槽、熱量計本体、温度計、既知熱量供給装置などからなる。熱量計本体の種類は大別すると、恒温壁熱量計、断熱型熱量計、伝導型熱量計、相変化熱量計などである。前三者については、2つの同じ測定容器を作りこれを差動的につないで外温の変動の影響を与えなくした双子型熱量計もある。これらの熱量計、および感熱体などについては、天谷の総説に詳しく述べられている<sup>9)</sup>。

### 3. 表面官能基との相関性

表面の水和度と水への浸漬熱の関係は、多くの研究がある<sup>7-11)</sup>。シリカでは一般に前処理温度を高くすると水への浸漬熱は増大し 500°C 前後の前処理で最大値になり、それ以上高い温度では逆に減少する。物理吸着水は室温程度の前処理でほとんど脱離するが 180~500°C ぐらいで、化学吸着水が脱離する。したがって、この範囲で前処理された試料は、再び水に浸漬されると再水和し、その熱量が発生するために高い熱量を出す。500°C 以上ではシラノールが縮合脱水してシロキサンが生成する。シロキサンは、低温で生成したものは水和させれば、シラノールに戻りさらに水を吸着するが、高温で生成したものは、シロキサンとして安定化するために再水和し難い。そのため 500°C 以上の前処理をしたものでは逆に浸漬熱が減少していく。

このような水和度との相関性は、表面水酸基の数による効果である。すなわち、水を化学吸着していない表面水酸基が存在すると、水へ浸漬させれば、吸着するので浸漬熱は大きくなる。Young ら<sup>8)</sup> は、結晶性石英、粉碎シリカ、火炎分解で作ったシリカゲルについて、水への浸漬熱を測定した。浸漬熱(単位表面積当たり)は、450°C 前処理で 100~800 ergs/cm<sup>2</sup> に変化するが、一般に結晶性石英>粉碎シリカ>火炎分解シリカゲルの順になる。これは、表面の極性の効果であり、Si-OH 結合の極性がこの順になり、水との双極子-双極子相互作用の大きさに影響を有する。このような事実は、表面水酸基濃度のみで水への浸漬熱がきまるわけではなく、個々のサイトの強さも影響を有することを示している。一般に、表面水酸基濃度と水への浸漬熱との相関性には、 $15 \times 10^{13}$  個/cm<sup>2</sup> 位の所に最大値がある。濃度が高くなれば大きくなるのは確かだが、余り高いのは孤立水酸基以外の水酸基の存在が多くなって、むしろ、浸漬熱には負の効果を有する。

カーボンブラックは、その表面に水酸基、カルボキシル基、キノン基、ラクトン基など多種類の官能基を有する。前二者の活性水素量を Zerewitinoff 法により定量

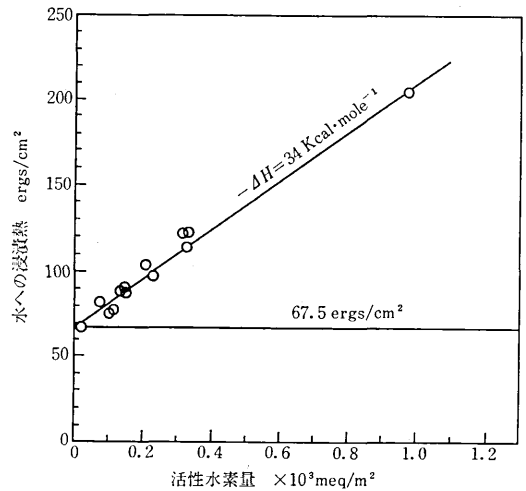


図 2 種々のカーボンブラックの水への浸漬熱と活性水素量

し、水への浸漬熱との相関性をみると図 2 のようになる<sup>12)</sup>、活性水素量と浸漬熱は良い相関性を有し、活性水素と水との相互作用は 34 kcal/mol になる。この値は、水素結合から予想されるものよりはるかに大きく、カルボキシル基、水酸基の解離水和反応に対応するものと思われる。

Healy ら<sup>13)</sup> は、金属酸化物を水へ浸漬する場合には、電気二重層を形成することによる自由エネルギー変化  $\Delta G_{ei}$  を考えなければならないとして、固体表面の等電点 (zpc) と、浸漬熱の相関性を明らかにした。金属酸化物表面での平衡



$$K = \frac{(a_{MOH_2^+})}{(a_{MO^-})(a_{H^+})^2} \quad (10)$$

において、zpc では  $a_{MOH_2^+} = a_{MO^-}$  である。したがって  $\Delta G_{ei} = -RT \ln K$

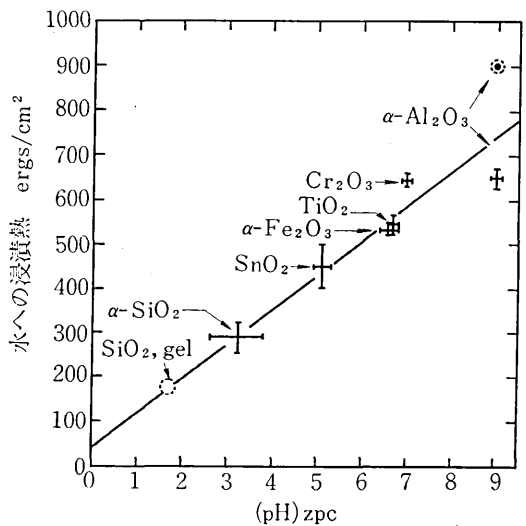


図 3 金属酸化物の等電点と水への浸漬熱

$$=2RT \ln a_{H_3O^+}$$

$$=-4.606RT (\text{pH})_{zpc} \quad (11)$$

になる。\$a\_{H\_3O^+}\$ は zpc におけるプロトンの活動度である。\$(\text{pH})\_{zpc}\$ は zpc の時の pH を示す。

したがって、浸漬熱 \$\Delta H\_i\$ は \$(\text{pH})\_{zpc}\$ と直線関係になることが予想される。種々の金属酸化物について \$(\text{pH})\_{zpc}\$ と水への浸漬熱の相関性をみると、図3のようになり、直線関係が得られる。

4. 表面の極性

分子間力に加成性が成立するとすれば、浸漬熱 \$\Delta H\_i\$ は分散力 (\$h\_i^d\$)、分極力 (\$h\_i^a\$)、液体の永久双極子と固体表面の電場との相互作用 (\$h\_i^e\$) の和で示される。

$$\Delta H_i = h_i^d + h_i^a + h_i^e \quad (12)$$

分散力の寄与は、Fowkes<sup>14)</sup> によると

$$h_i^d = \Delta G_i - T \left( \frac{d\Delta G_i}{dT} \right)$$

$$= \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_L^d \gamma_s^d}$$

$$- T \left( \frac{d\gamma_L}{dT} - 2\sqrt{\gamma_L^d} \frac{d\sqrt{\gamma_s^d}}{dT} - 2\sqrt{\gamma_s^d} \frac{d\sqrt{\gamma_L^d}}{dT} \right) \quad (13)$$

で表わせる。ここで \$\gamma\$ は表面張力を示し、\$L, S\$ は液体、固体を示す、Fowkes は炭化水素への浸漬熱より \$\gamma\_s^d\$ を Graphon について 108 ergs/cm<sup>2</sup>、ルチルについて 143 ergs/cm<sup>2</sup> と求めている。この場合の浸漬熱には、\$h\_i^d, h\_i^a\$ が寄与しているので、むしろ \$\gamma\_s^d\$ には分極力による寄与も含まれる。\$\gamma\_L^d \approx \gamma\_L\$ とし、また、分極力の \$\gamma\_L^d\$ への寄与を無視すれば、(13) 式の \$h\_i^d\$ は \$h\_i^{d+a}\$ となり、\$h\_i^{d+a}\$ を計算することができる。Zettlemoyer ら<sup>15)</sup> は、ルチル、Graphon についての浸漬熱を測定し、表

表 1 ルチルの浸漬熱への各エネルギーの寄与 (ergs/cm<sup>2</sup>) (25°C)

	\$h_i\$ (実測)	\$h_i^{d+a}\$ (計算)	\$h_i^e\$ (計算)
ヘプタン	-144±9	-144	0
オクタン	-140±5	-147	0
ブチルアミン	-330±40	-145	-185
ブタノール	-410±1	-139	-271
塩化ブチル	-502±8	-143	-359
ブタン酸	-506±11	-143	-363
ニトロプロパン	-664±6	-159	-505
水	-550±18	-65	-485

表 2 Graphon の浸漬熱 (ergs/cm<sup>2</sup>) (25°C)

	\$h_i\$ (実測)	\$h_i^d\$ (計算)
ヘプタン	-103±3	-112
ブチルアミン	-106±6	-112
ブタノール	-114±5	-107
塩化ブチル	-106±2	-111
ブタン酸	-115±1	-110
水	-32.2±0.1	-34.0

1, 2 のような結果を得た。

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

$$E_A - E_L = E_d + E_\mu + E_\alpha \quad (14)$$

となる。\$E\_d\$ は London 分散力、\$E\_\mu\$ は、液体の双極子と固体の静電場との相互作用、\$E\_\alpha\$ は固体の電場による分子の分極による寄与である。これらは、各々次式で表現される<sup>16)</sup>。

$$E_d = \frac{N_V \pi}{-4\gamma_0^3} \alpha_1 \cdot \alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (15)$$

$$E_\mu = -\mu F \quad (16)$$

$$E_\alpha = -\frac{\alpha_1 F^2}{2} \quad (17)$$

\$\alpha\_1, \alpha\_2\$ は吸着質と吸着媒の分極率、\$I\_1, I\_2\$ はイオン化電位、\$N\_V\$ は 1cm<sup>3</sup> 当たりの電媒の原子数、\$\gamma\_0\$ は最近接イオンの距離、\$\mu\$ は吸着質の双極子能率、\$F\$ は吸着媒表面の静電場の強度を示す。浸漬媒の液化熱を \$H\_L(\Gamma h\_L)\$ とする

$$\Delta H_i - H_L = \Gamma(E_A - E_L) \quad (18)$$

である。液体の双極子能率の相違による浸漬熱の違いを \$E\_\mu\$ によるとすれば \$(\Delta H\_i - H\_L)\$ と \$\mu\$ の関係から、静電場の強さ \$F\$ が決まる (図4)。この \$F\$ の値を用いて式 (16), (17) より \$E\_\mu, E\_\alpha\$ を決めることができる。この値を用いれば、\$E\_d\$ を求めることができる。一方、Fowkes によると

$$E_{d+a} = h_i^{d+a} - H_L \quad (19)$$

であるから、\$E\_d\$ を求めることもできる。\$n\$-butanol-rutil について \$E\_{d+a} - E\_{d+a}\$ より \$E\_\mu\$ を求めると、271 ergs/

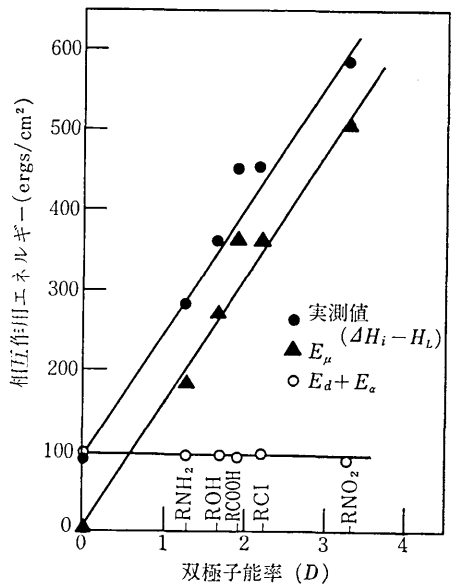


図 4 ルチルと有機溶媒の相互作用

表 3 ルチルとヘプタンおよびブタノールとの相互作用 (ergs/cm<sup>2</sup>) (25°C)

系	$E_d$	$E_a$	$E_\mu$	$E_{HB}$	方法
ヘプタン-ルチル	62	30	0	0	Zettlemoyer
ヘプタン-ルチル	65	30	0	0	Fowkes
ブタノール-ルチル	94	21	246	0	Zettlemoyer
ブタノール-ルチル	69	21	246	25	水素結合補正
ブタノール-ルチル	70	21	246	25	Fowkes

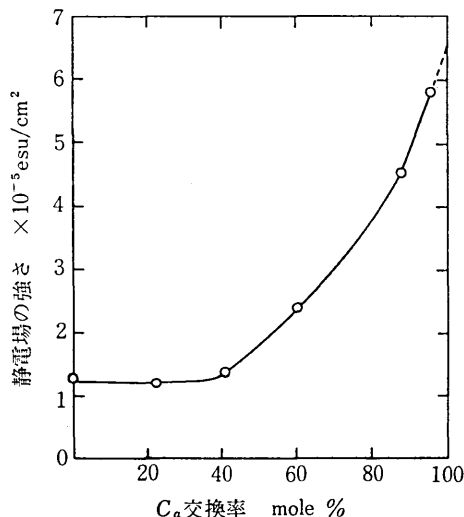


図 5 Na-Ca-Y ゼオライトの静電場の強さ

cm<sup>2</sup> になり (16) 式より求めた値より 25 ergs/cm<sup>2</sup> 大きくなる。これは水素結合によるエネルギー ( $E_{HB}$ ) とと思われる。以上のことから、Fowkes, Zettlemoyer に従って  $E_d$ ,  $E_a$ ,  $E_\mu$ ,  $E_{HB}$  をきめると表 3 のようになる。

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 5 のようになる。Ca 交換率が 40% を越えた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る、ということで説明できる。同じゼオライトを用いて、キュメン分解反応の触媒能を調べると、図 5 と

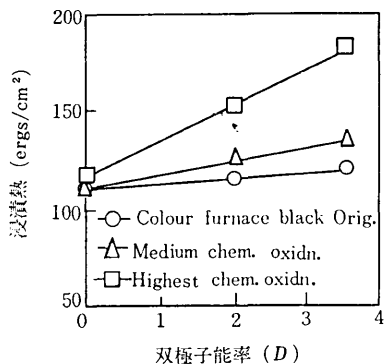


図 6 酸化処理カーボンブラックの有機溶媒への浸漬熱

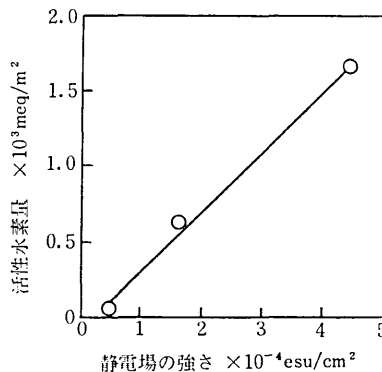


図 7 カーボンブラックの静電場の強さと活性水素量

全く同じ傾向を示し、固体表面の静電場が触媒活性について支配的になることが明らかである<sup>17)</sup>。

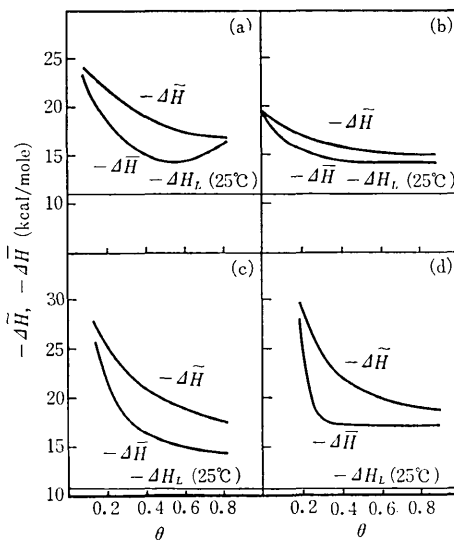
カーボンブラックの表面特性を酸化処理により改質し、有機溶媒への浸漬熱を測定すると図 6 のようになる。酸化の度合いが高い程、表面の静電場の強度が増大していく。表面の活性水素量との相関性をみると、図 7 のようになり、表面の含活性水素官能基が、静電場の強度に寄与していることが明らかである<sup>18)</sup>。

5. 吸着熱との関係

$n_s$ ,  $n_o$  モルの水を既に吸着しているものへの浸漬熱  $b_{ns}$ ,  $q_{no}$  は (20) 式で示される。 $h_L$  は水の場合 10.51 kcal/mole となる。

$$q_{ns} - q_{no} = (n_s - n_o)(\Delta\tilde{H} - h_L) \quad (20)$$

積分吸着熱 ( $\Delta\tilde{H}$ ) と微分吸着熱 ( $\Delta\bar{H}$ ) とは (21), (22) 式の関係にある。



(a) NaX, (b) NaY  
(c) NaA (d) (Ca,Na) chabazite

図 8 ゼオライト-水系の  $-\Delta\tilde{H}$ ,  $-\Delta\bar{H}$  と  $\theta$  の相関性

$$\Delta\tilde{H} = \frac{1}{(n_s - n_0)} \int_{n_0}^{n_s} \Delta\bar{H} dn \quad (21)$$

$$\Delta\tilde{H} + (n_s - n_0) \left( \frac{\partial \Delta\tilde{H}}{\partial n_s} \right) = \Delta\bar{H} \quad (22)$$

被覆率  $\theta$  は  $\theta = \frac{n_s}{n_{sat}}$  となる。Barrer らは、種々のゼオライトについて、水への浸漬熱を測定し、図 8 のような結果を得ている<sup>19)</sup>。

### 6. 活性サイトのエネルギー分布

Chessick ら<sup>20)</sup> は、Attapulgit の固体酸性を調べるために、ブチルアミンへの浸漬熱を測定した。加熱排気処理後、種々の量のブチルアミンを吸着させた試料について、ブチルアミンへの浸漬熱を測定して、清浄表面を有する試料のブチルアミンへの浸漬熱との比較から、Attapulgit へのブチルアミンの微分吸着熱を求めた。吸着量と微分吸着熱との相関性から、(23) 式に従い

$$dN/d(\Delta\bar{H}) = g(\Delta\bar{H}) \quad (23)$$

吸着サイトのエネルギー分布を求め、図 9 を得た。サイトのエネルギーが  $\epsilon$  と  $\epsilon + d$  の間にあるものの分布函数が  $g(\epsilon)$  であり、 $N$  は微分吸着熱が  $\Delta\bar{H}$  のものの吸着モル

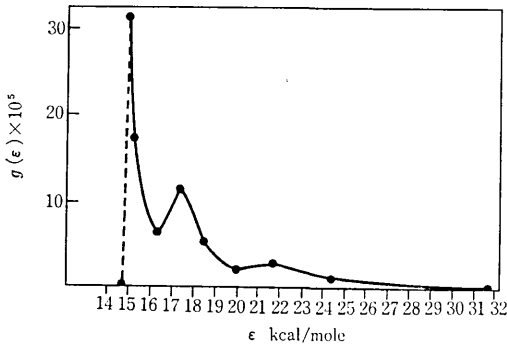


図 9 Attapulgit のブチルアミン吸着サイトのエネルギー分布

数である。この分布から、触媒活性と選択性を類推したりすることが可能である。

### 7. 表面エネルギー, 表面自由エネルギー

固体の表面自由エネルギー, 表面エネルギーは、固体の関与する表面現象に関係する重要なパラメーターであるが、その定量的取扱いは困難で、絶対値を測定した例はほとんどない。Girifalco<sup>21, 22)</sup> らは、二物質の相互作用定数に関する Berthelot の関係式を使い、(24), (25) 式より浸漬熱の値を用いて、表面自由エネルギー, 表面エネルギーを求めた。

$$\gamma_s = \frac{(\gamma_t - \Delta G_t)^2}{4\gamma_t\phi^2} \quad (24)$$

$$\epsilon_s = \frac{(\epsilon_t - \Delta H_t)^2}{4\epsilon_t\phi^2} \quad (25)$$

$\gamma$  は表面自由エネルギー,  $\epsilon$  は表面エネルギー,  $\phi$  は二物質の相互作用定数に関係するもので、1 と仮定した。グラファイトについて求めると  $\epsilon_s = 119$  ergs/cm<sup>2</sup>,  $\gamma_s = 73$  ergs/cm<sup>2</sup> である。

### 8. その他

顔料, あるいは塗料用に粉体を用いる場合には、その表面とビヒクルとの親和性が大きな問題である。硫化カドミウム系は黄色顔料, 赤色顔料として耐熱性, 耐候性に秀れた特性を有しているが、立方晶のものと六方晶のものとして、プラスチックへの分散性がかなり異っている。これらの水およびベンゼンへの浸漬熱は、表 4 のようになる<sup>23)</sup>。明らかに、立方晶硫化カドミウムの方が親油性が強い、これはポリエチレン, ポリ塩化ビニールへの分散性が立方晶の方が秀れていることと一致する。酸化チタンも工業的に重要な顔料であるが、処理によっては chalking (白亜化) を起こす場合がある。通常、これを防ぐため、顔料粒子をシリカまたはアルミナによって被覆する。Zettlemoyer らは、シリカで被覆した酸化チタン (ルチル型) の浸漬熱を測定した<sup>24)</sup>。被覆は、ルチルを珪酸ナトリウム溶液および硫酸に浸漬して行なうもので、A 型のは、被覆が粗いが、B 型は処理を緩漫に行なっているため、均一な被覆が得られている。表 5 に示すように、A 型の水への浸漬熱は、裸のルチルと余り変わらないが、B 型の浸漬熱は著しく大きくなる。シリカそのものの浸漬熱は 140~200 ergs/cm<sup>2</sup> 故、この値は異常に大きい。水の吸着による表面着を求めて、浸漬熱

表 4 硫化カドメニウムの水, ベンゼンへの浸漬熱 (ergs/cm<sup>2</sup>) (25°C)

試料	水	ベンゼン
立方晶—1	430	380
2	500	440
3	420	320
六方晶—1	910	270
2	920	220
3	930	330
4*	960	260
5	900	320
6	950	280

\* 六方晶—4, 5, 6, は立方晶—1, 2, 3 を熱処理により六方晶に転移させたもの

表 5 ルチルの水への浸漬熱 (ergs/cm<sup>2</sup>) の排気温度依存性

温度 (°C)	裸のルチル	A (表面シリカ 1 wt%)	B		
			(15)	(15)	(15)
110	505	410	1085		
120	505	385	1095	910	765
130	595	515	1075		
140	605	515	1150	935	780
150	595	520	1195		

を計算すると、被覆率が5%を越えると約500 ergs/cm<sup>2</sup>になる。したがって、均一にシリカが被覆されている表面には、窒素は入らないが、水は吸着するサイトが形成されるものと思われる。

固体の結晶型による浸漬熱の相違についても前述の硫化カドミウムも含めて幾つか測定されている。アルミナには無定形のほかに多くの結晶変態が存在するが Mac-Iver ら<sup>25)</sup> は η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について浸漬熱と排気による脱水量の関係を調べ、図10のような結果を得た。η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では比例関係にあるが、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では初期の脱水過程では浸漬熱を余り増大させない。したがって、η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方は、250°Cの排気でも物理吸着水が除去されていることが示される。

溶液への浸漬熱についても、各々の親和性との検討にしばしば測定される、Fuerstenau ら<sup>26)</sup> は、α-アルミナのドデシルスルホン酸ナトリウム(SDS)水溶液への浸漬熱と濃度との相関性を測定し、図11のような結果を得ている。また、SDSの濃度を一定にし、水溶液のpHを変化させると、図12のようになる。NaClのみを加えた水溶液での浸漬熱は、pHにかかわらずほぼ一定になる。さらに、SDSを2.5×10<sup>-4</sup>M加えると、pH9以

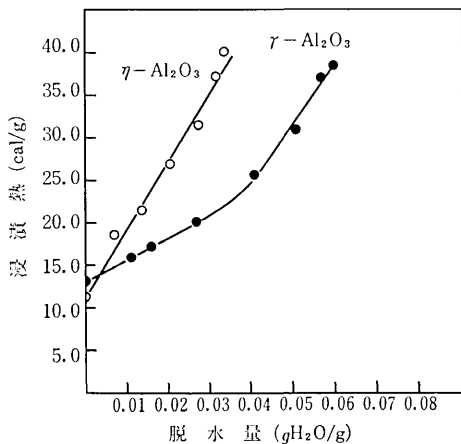


図10 アルミナの水への浸漬熱

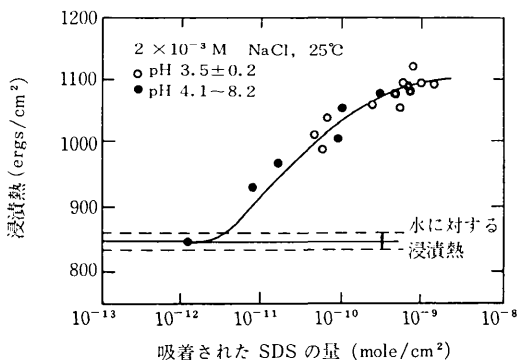


図11 α-アルミナのドデシルスルホン酸ナトリウム(SDS)水溶液への浸漬熱と濃度

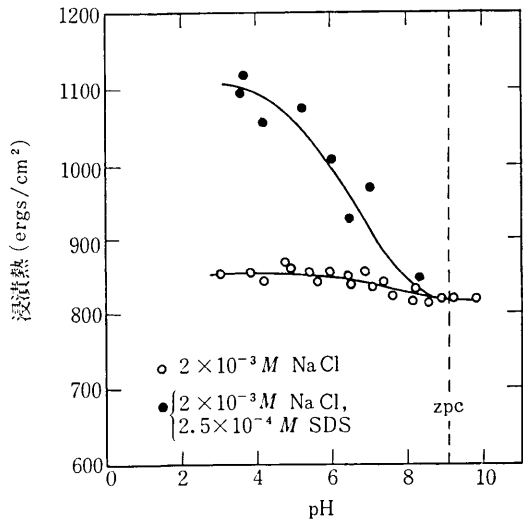


図12 α-アルミナのドデシルスルホン酸ナトリウム(SDS)水溶液への浸漬熱とpH

上では一定になるが、pH9以下にすると、次第に熱は大きくなり、-1100 ergs/cm<sup>2</sup>に達する。図11に示すようにpH8以下でSDSの濃度を変えると、一定濃度を越えてから熱量は増大する。したがって、SDSのStern層への吸着が熱量増大に寄与することが明らかである。この際、pHが低い程熱量増加が著しいことは、SDSのスルホン酸イオンが吸着に関与するものと考えられる。スルホン酸塩の水溶液からの吸着熱は単分子層までは-12 kcal/moleであり、さらに吸着する場合には、ミセル形成に関連する熱量が含まれる。

目黒ら<sup>27)</sup>は、カーボンブラックのドデシル硫酸ナトリウム水溶液への浸漬熱を測定し、濃度変化に対し2つの極小値が存在することを見出した(図13)。

一方、吸着量を求めると、この点で吸着量の急激な増加がみられる。これら2つの極小値に対応する平衡濃度は界面活性剤濃度と電気伝導度とを相関させる式

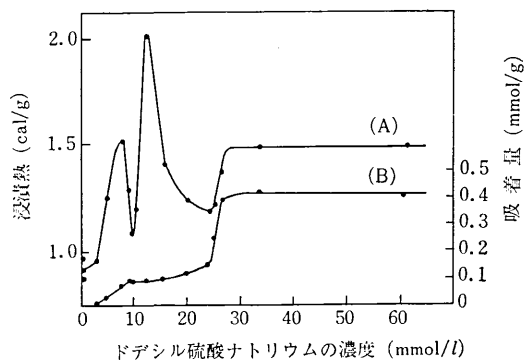


図13 (A) 純水およびドデシル硫酸ナトリウムのカーボンブラックへの浸漬熱と初濃度 (B) ドデシル硫酸ナトリウムのカーボンブラックへの吸着量と平衡濃度

$$(A-A_0)/\sqrt{C} \cdot VS\sqrt{C}$$

( $A$ : 当量伝導度,  $C$ : 濃度)

に現われる最小値と最大値に対応する  $C_{\min}$  と  $C_{\max}$  に相当する濃度である。  $C_{\min}$  の物理的意味は、ミセルができ、対イオンの固定相が生ずる濃度であり、  $C_{\max}$  はミセルの表面で強固な対イオンの固定相が完成する濃度である。したがって、浸漬熱の変化は、界面活性剤のミセル形成に密接に関連しているものであろう。

### 9. あとがき

このように浸漬熱は固体の表面現象に関連する種々の情報を与え、基礎および応用の両面にわたって近年多くの興味ある結果が得られている。これらの大部分は他の手段では定量的な解明がしにくいものであり、浸漬熱により index を作ることの可能性がある。

(1971年5月19日受理)

### 文 献

- 1) たとえば P. A. Elkington & G. Curthoys, J. Phys. Chem., **73**, 2321 (1969)
- 2) たとえば P. E. Eberly, Jr., *ibid.*, **66**, 812 (1962)
- 3) V. Kevorkian & R. O. Steiner, *ibid.*, **67**, 545 (1963)
- 4) J. L. Carter, D. J. C. Yates, P. J. Lucchesi, J. J. Elliot & V. Kevorkian, *ibid.*, **70**, 1126 (1966)
- 5) K. H. Sichhart, R. Kolsch & W. Schirmer, Proc. 2nd. Int. Conf. Molecular Sieve Zeolites, p. 848 (1970)
- 6) 天谷, 工化, **69**, 1571 (1966)
- 7) G. J. Young, J. Colloid Sci., **13**, 67 (1958)
- 8) G. J. Young & T. P. Bursh, *ibid.*, **15**, 360 (1960)
- 9) A. C. Makrides & N. Hackerman, J. Phys. Chem., **63**, 594 (1959)
- 10) W. H. Wade, R. L. Every & N. Hackerman, *ibid.*, **64**, 355 (1960)
- 11) W. H. Wade & N. Hackerman, *ibid.*, **64**, 1196 (1960)
- 12) S. Hagiwara, H. Takahashi & K. Tsutsumi, Carbon, in press
- 13) T. W. Healy & D. W. Fuerstenau, J. Colloid Sci., **20**, 376 (1965)
- 14) F. M. Fowkes, Ind. & Eng. Chem., **56**, No. 12, p. 40 (1964)
- 15) J. A. Lavelle & A. C. Zetlemoyer, J. Phys. Chem., **71**, 414 (1967)
- 16) J. J. Chessick, A. C. Zetlemoyer, F. H. Healey, & G. J. Young, Can. J. Chem, **33**, 251 (1955)
- 17) K. Tsutsumi & H. Takahashi, J. Phys. Chem., **74**, 2710 (1970)
- 18) 萩原・堤・高橋, 第23回炭素材料研究発表会, (1970)
- 19) R. M. Barrer & P. J. Cram, Proc. 2nd. Int. Conf. Molecular Sieve Zeolites, p. 328 (1970)
- 20) J. J. Chessick & A. C. Zetlemoyer, J. Phys. Chem., **62**, 1217 (1958)
- 21) L. A. Girifalco & R. J. Good, *ibid.*, **61**, 904 (1957)
- 22) R. J. Good, L. A. Girifalco & G. Kraus, *ibid.*, **62**, 1418 (1958)
- 23) 綱島, 毛利, 堤, 高橋, 工化, 印刷中
- 24) A. C. Zetlemoyer, R. D. Iyengar & P. Scheidt, J. Colloid & Interface Sci., **22**, 172 (1966)
- 25) D. S. MacIver, H. H. Tobin & R. T. Barth, J. Catalysis, **2**, 485 (1963)
- 26) P. Roy & D. W. Fuerstenau, J. Colloid & Interface Sci., **26**, 102 (1968)
- 27) 目黒, 小石, 岡部, 工化, **68**, 2055 (1965)

