



Title	含水酸化鉄の水蒸気吸着速度
Author(s)	古市, 隆三郎; Furuichi, Ryusaburo; 佐藤, 教男 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 57, 173-184
Issue Date	1970-10-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41001
Type	departmental bulletin paper
File Information	57_173-184.pdf



含水酸化鉄の水蒸気吸着速度

古市隆三郎* 佐藤教男** 岡本 剛***

(昭和45年4月20日受理)

Kinetics of Water Vapor Adsorption on Hydrous Ferric Oxide

Ryusaburo FURUICHI* Norio SATO** Go OKAMOTO**

Abstract

Hydrous ferric oxide, obtained by mixing ammonium hydroxide and ferric nitrate solution, was allowed to adsorb water vapor and the kinetics of the adsorption was investigated by use of a microbalance.

The rate of adsorption is described by a modification of the Rozinsky-Zeldovich equation,

$$\frac{dq}{dt} = k_0 P^{0.63} n_0 \exp\left\{\frac{-\beta'q}{P_{H_2O}^{0.5}}\right\} \exp\left\{\frac{E_D}{RT} + \frac{\gamma'q}{RTP_{H_2O}^{0.5}}\right\}$$

where q is the amount of adsorbed water, n_0 the number of active sites for the adsorption at $q=0$, E_D the activation energy at $q=0$, P_{H_2O} the pressure of water vapor and k_0 , β' and γ' are constants.

This equation is interpreted by a model in which the water molecules are adsorbed physically by the hydrous ferric oxide in the first stage of the adsorption and thereafter the water molecules changed to a chemisorbed state. The change of the constant terms in above equation with the increase of the aging time and the calcination temperature of the oxide was discussed.

1. 緒 言

酸化鉄への水の吸着に関しては多くの研究がなされている¹⁻⁶⁾。Jurinak⁶⁾は酸化鉄上に吸着する水分は物理吸着水と化学吸着水の二種類の吸着状態に分類できることを示した。さらに化学吸着水の量は酸化鉄の焼成温度の相違によって変化することを見出している。また Blyholker⁴⁾らは酸化鉄に吸着した水の赤外吸収スペクトルを測定し、吸着した水は OH^- と H^+ とに解離し、 H^+ が酸化鉄の酸素イオンと結合して OH^- イオンを形成することを報告している。さらに De-Bruyn⁷⁾らは水溶液中においては酸化鉄と溶液の界面に吸着したプロトンが Fe_2O_3 内に拡散し FeOOH 層を形成することを推定している。森本⁵⁾は酸化鉄の湿潤熱を測定し、 600°C 以下の温度で焼成した酸化鉄は、焼成処理によって除去された表面の水酸基は水の中に酸化鉄を浸漬する

* 応用化学科

** 理学第二講座

*** 名誉教授 (現、東京理科大学理学部)

と再び水和して、もとの状態にもどるが、 600°C 以上の温度で焼成した場合は表面が安定化され再水和しにくくなることを見出している。以上の各研究は酸化鉄への水分の吸着反応に関して、一定の条件下における平衡吸着量および吸着状態を検討したものである。水蒸気の吸着速度の測定から吸着反応を議論した研究はまだ見出されない。本報告は水蒸気圧、吸着温度を変化した場合の吸着速度を測定し、吸着反応機作を明らかにすること、および、酸化鉄の熟成、焼成処理条件の相違にともなう吸着速度の変化を検討することを目的としている。

2. 実験方法

2.1 試料

試料は硝酸第二鉄溶液をアンモニア水を用いて調製した水酸化鉄(III)沈澱を熟成および焼成処理をして得た含水酸化鉄である⁹⁾。

2.2 水蒸気の吸着速度の測定

水蒸気の吸着量は石英スプリング天秤を用いて重量法により測定した。用いた試料の重量は 0.2 g である。石英スプリングの下端に吊した皿に試料を入れ、 10^{-5} mmHg の真空度になるまで室温で排気する。 110°C で焼成した試料の場合は室温で排気後に 100°C で、 110°C 以上の温度で焼成した試料の場合は 150°C で加熱しながら、さらに3時間脱気処理を行なった。その後試料温度を測定温度に設定して2時間真空に保ち測定を開始する。測定温度は多くの場合 30°C である。

吸着される水蒸気は以下のようにして供給した。天秤系に接続した硫酸水溶液を入れた硝子容器を恒温槽内で 25°C に保つことにより一定圧の水蒸気を得た。水蒸気圧を変化させる場合には硫酸水溶液の濃度を変えた。なお硫酸溶液は測定にさきだち液体窒素で凍結し、硫酸溶液および容器内の空気を真空排気して精製した。

3. 実験結果

3.1 吸着速度に対する酸化鉄の熟成と焼成の影響

図-1は水蒸気吸着量(q)と時間(t)の関係を示す測定結果の一例である(試料: 非熟成, 110°C 焼成, 水蒸気圧: 17.1 mmHg , 吸着温度: 30°C)。この図で q の値はBET法により求めた酸化鉄の比表面積の値⁹⁾を用いて、単位面積当たりの水の吸着量(mg/m^2)で表わしてある。なお、水蒸気を測定系に導入した直後の1~2分間は、系の圧力が 10^{-5} mmHg から水蒸気圧までに急激に上昇するため、石英スプリングが振動し測定は困難であった。

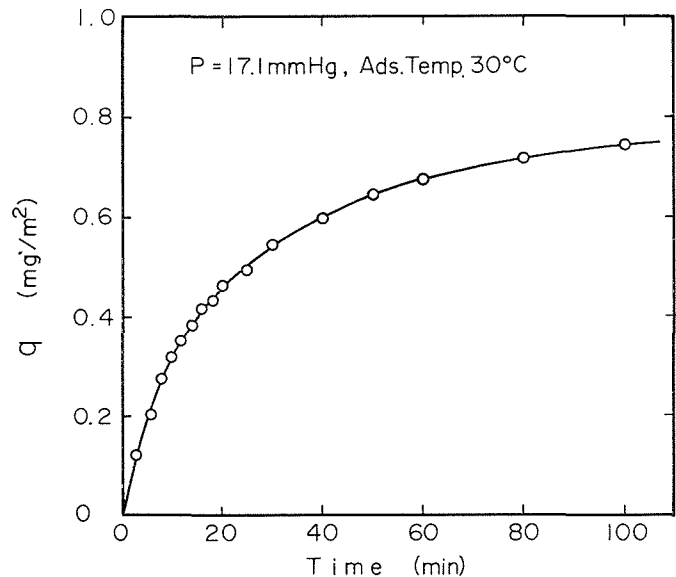


図-1 水蒸気吸着量の時間的变化
(試料: 非熟成, 110°C 焼成)

図-1からわかるように吸着速度は時間とともに急激に減少する傾向を示しているが、図-2

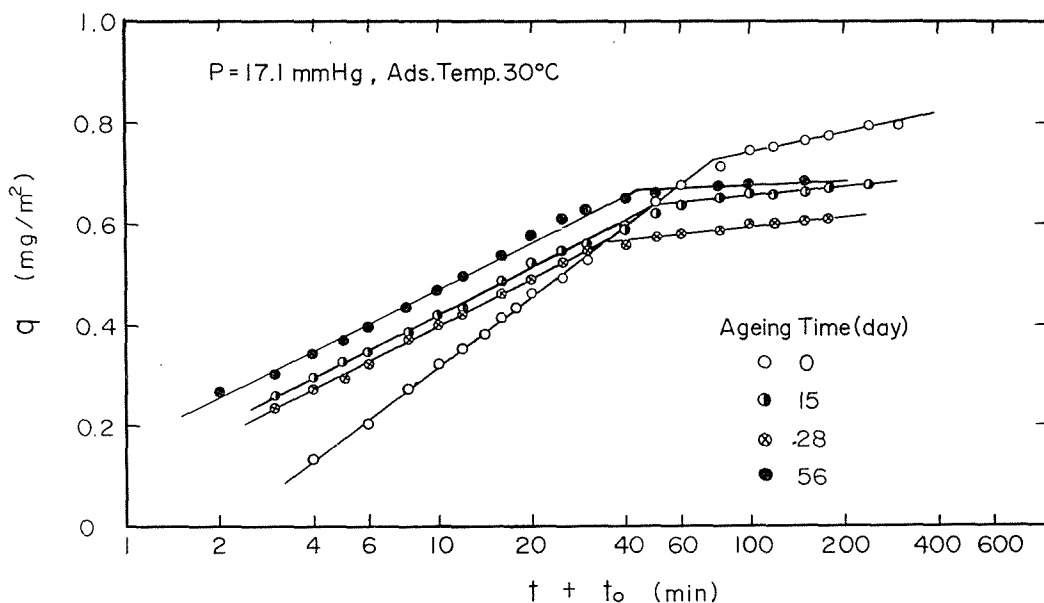


図-2 吸着速度に対する熟成時間の影響
(各試料の焼成温度: 110°C)

のように q を $\log(t+t_0)$ に対してプロットすると直線関係が得られる。ここで t_0 は q と $\log(t+t_0)$ の関係が直線となるように任意に選んだ定数値である。図-2には熟成時間が0, 15, 28, 56日の試料についての結果を示してある。このように q と $\log(t+t_0)$ の間に直線関係が成立する場合、この速度則は Elovich または Rozinsky-Zeldovich の速度則と呼ばれ、次の(1)式によって表わされる¹⁰⁾。

$$\frac{dq}{dt} = k \exp\left(\frac{-\alpha q}{RT}\right) \quad (1)$$

(1)式において、 k および α は定数、 R は気体定数、 T は温度(°K)である。(1)式を $t=0$ で $q=0$ の条件で積分すると(2)式となる。

$$q = \frac{2.303RT}{\alpha} \log\left(t + \frac{RT}{\alpha k}\right) - \frac{2.303RT}{\alpha} \log \frac{RT}{\alpha k} \quad (2)$$

(2)式で $RT/\alpha k$ の値は一定温度においては定数であるから、これを t_0 とおくと(2)式は

$$q = \frac{2.303RT}{\alpha} \log(t+t_0) - \frac{2.303RT}{\alpha} \log t_0 \quad (3)$$

となる。従って図-2の各直線の勾配は $(2.303RT/\alpha)$ の値に相当することになる。また(2)式の k の値は(1)式からわかるように、 $q=0$ における吸着速度すなわち初期の水蒸気吸着速度である先に2.2で述べたように測定系に水蒸気を導入した直後(反応初期)は系の圧力の急激な変動のために石英スプリングが振動し、 k の値は実験的には決定できない。しかし k の値は以下のようにして計算することができる。すなわち任意の $(t+t_0)$ の値における水蒸気吸着量 (q) および $(2.303RT/\alpha)$ の値は図-2の測定結果から知ることができるので(2)式を用いて初期吸着速度 (k) が計算される。Taylor¹¹⁾によれば計算によって求めた k の値は実測値よりも小さい場合が多いことが報告されているが、本実験の方法では先述のように測定できないため計算値の k を初期吸着速度値として採用した。

図-3には図-2の各直線の勾配(S)および初期吸着速度(k)の値と試料酸化鉄の熟成時間との関係を示してある。この図から S の値は熟成時間が0日から15日にかけて急激に減少するが、15日以上ではほぼ一定になること、および k の値は熟成時間の増加とともに大きくなっていることがわかる。

次に図-4には非熟成酸化鉄を110°C、200°C、250°C、300°C、400°Cの各温度で焼成した場合の測定結果を示した(水蒸気圧17.1 mmHg, 吸着温度30°C)。図-4から求められる各直線の勾配の値(S)と初期吸着速度の値(k)と焼成温度との関係は図-5に示した。 k は焼成温度の上昇とともに増加するが、 S は逆に減少し、焼成温度200°Cと300°Cの間ではほぼ一定値となることわかる。

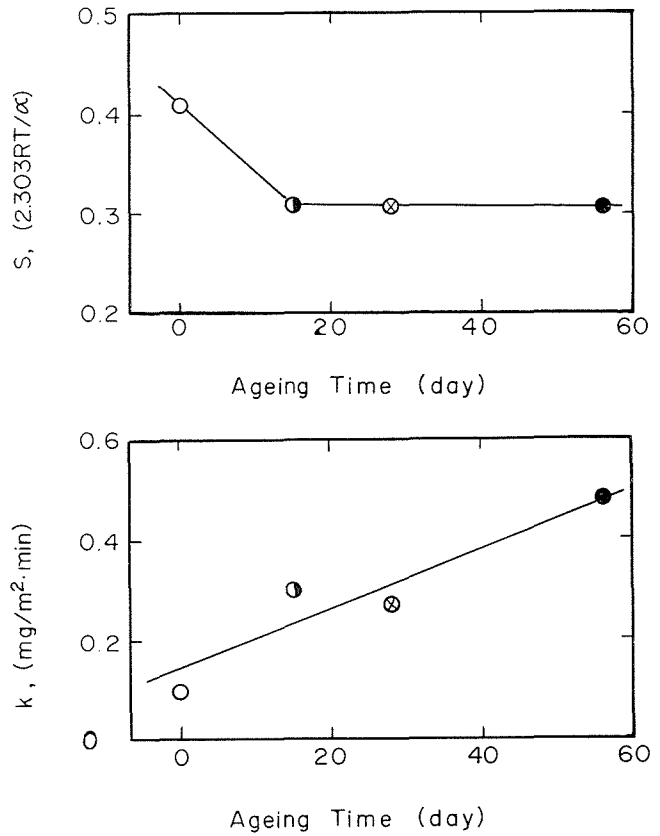


図-3 熟成時間と吸着速度因子 (S , k) との関係

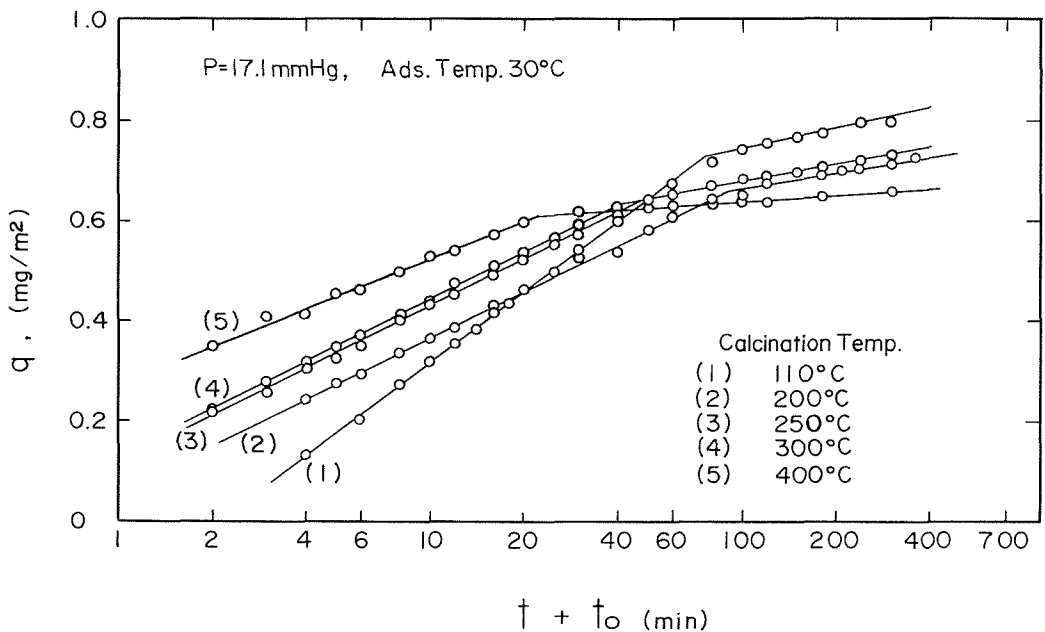


図-4 吸着速度に対する焼成温度の影響 (各試料の熟成時間: 0日)

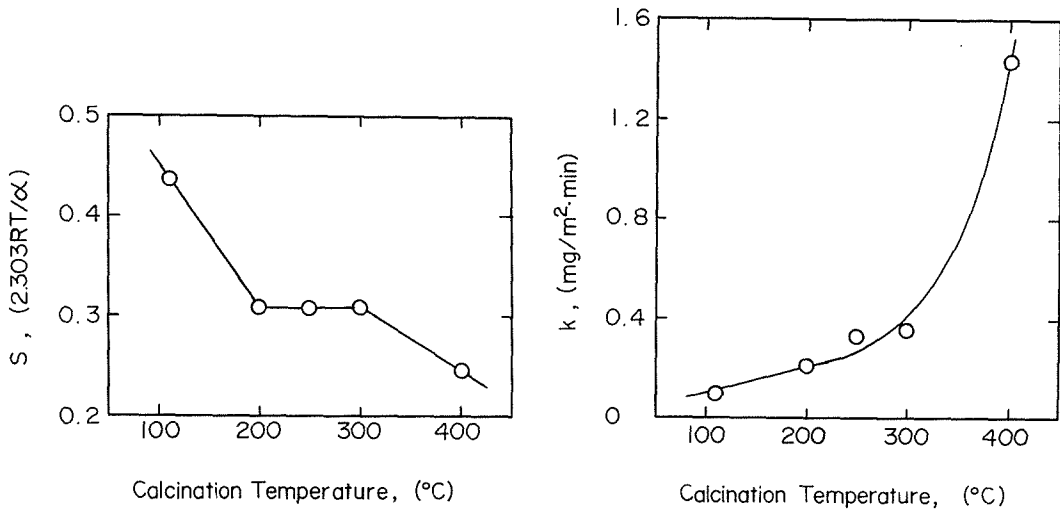


図-5 焼成温度と吸着速度因子 (S, k) との関係

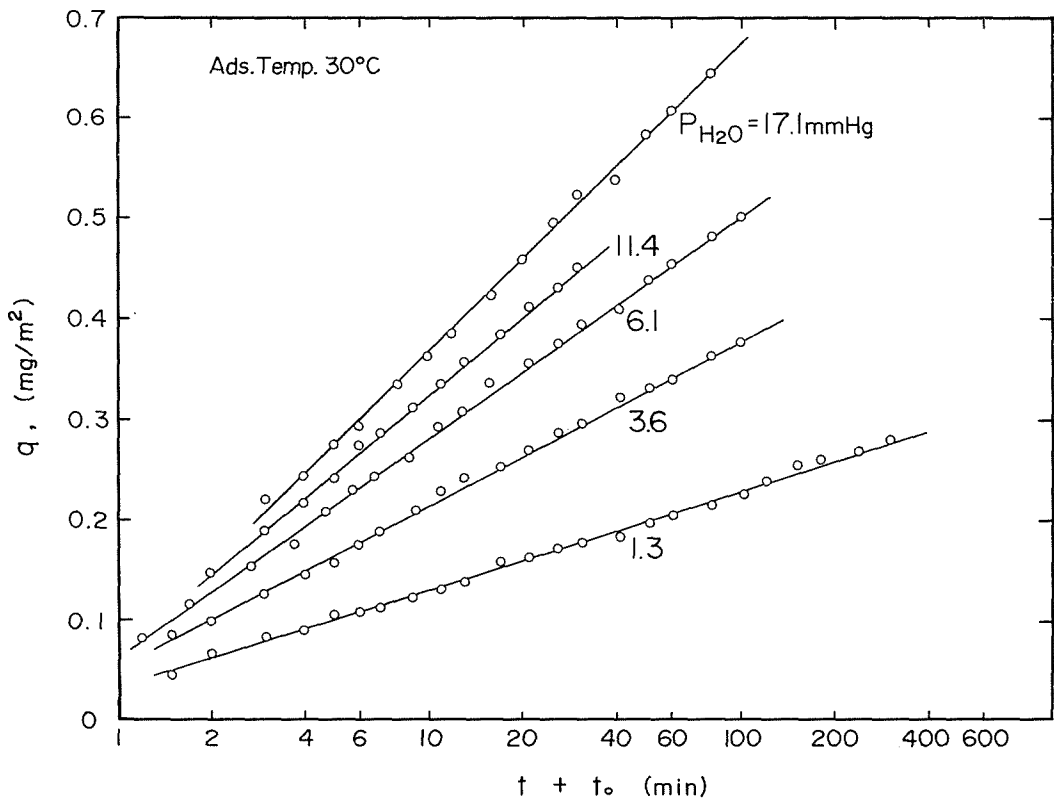


図-6 吸着速度に対する水蒸気圧 (P_{H_2O}) の影響
(試料: 非熟成, 200°C 焼成)

3.2 吸着速度に対する水蒸気圧の影響

非熱成, 200°C 焼成の酸化鉄を試料として, 水蒸気圧 (P_{H_2O}) が 17.1, 14.1, 6.1, 3.6, 1.3 mmHg, 吸着温度 30°C の測定条件での結果を図-6 に示した。

図-6 から直線の勾配 (S) は P_{H_2O} の増加とともに大きくなるのがわかる。そこで図-7 は, $(P_{H_2O})^{1/2}$ と S の値をプロットしたものであるが, 両者は比例していることがわかる。従って比例定数を C とすると (4) 式が得られる。

$$\text{勾配 } (S) = \frac{2.303 RT}{\alpha} = C \times (P_{H_2O})^{1/2} \quad (4)$$

一定温度の場合 (4) 式は次の (5) 式で表わすことができる。

$$\alpha = \frac{2.303 RT}{C} \times (P_{H_2O})^{1/2} \equiv \alpha' \times (P_{H_2O})^{1/2} \quad (5)$$

(5) 式で α' は定数である。次に初期吸着速度 (k) と $\log(P_{H_2O})$ とをプロットすると図-8 のように直線関係が得られ, k と P_{H_2O} の関係は (6) 式で表わされる。(6) 式の k' は定数である。

$$k = k' (P_{H_2O})^{0.62} \quad (6)$$

(5) 式, (6) 式を Elovich の (1) 式に代入すると (7) 式が得られる。

$$\frac{dq}{dt} = k' (P_{H_2O})^{0.63} \exp\left(\frac{-\alpha' q}{RT(P_{H_2O})^{1/2}}\right) \quad (7)$$

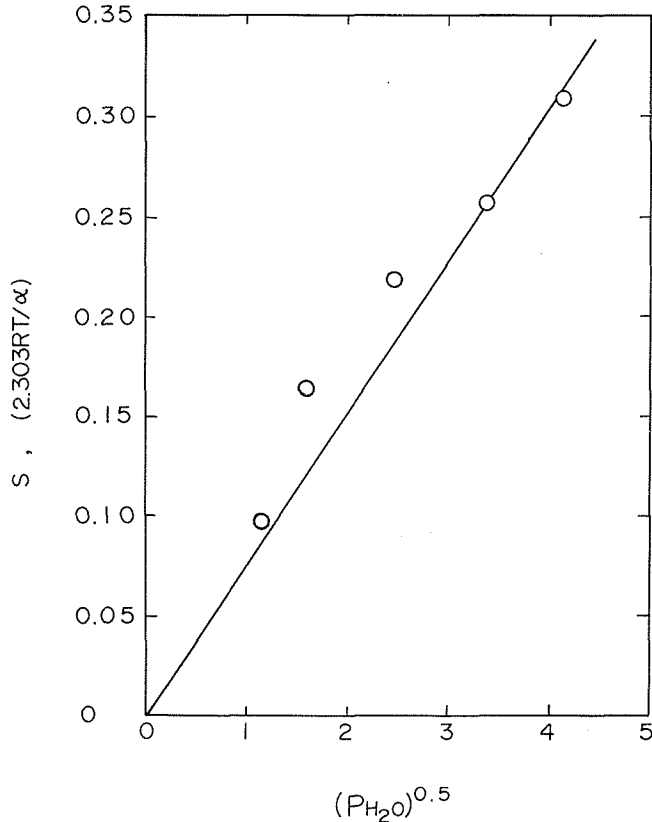


図-7 図-6 の各直線の勾配 (S) と水蒸気圧 (P_{H_2O}) との関係

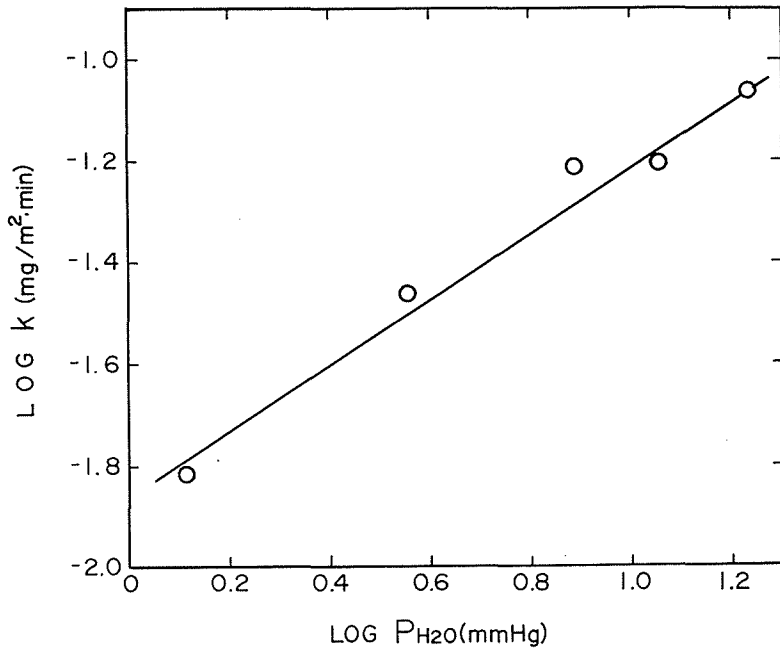


図-8 初期吸着速度 (k) に対する水蒸気圧 (P_{H_2O}) の影響

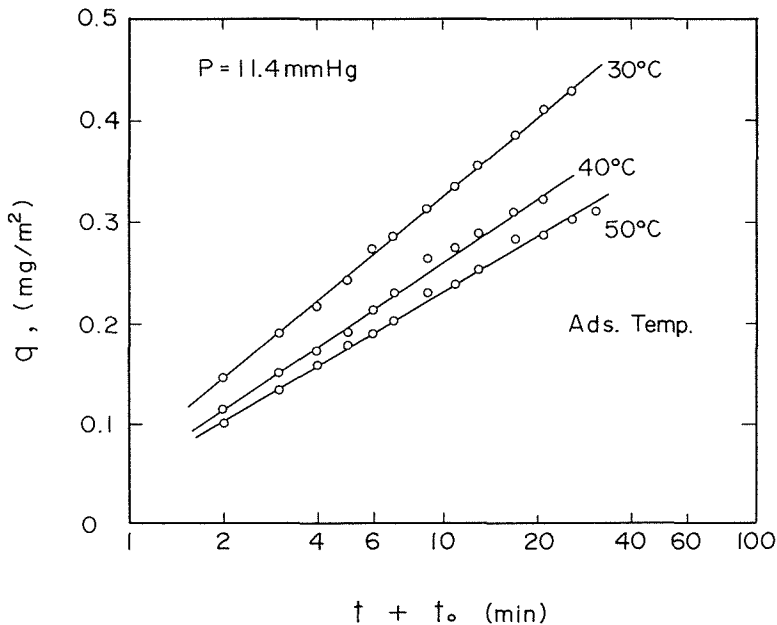


図-9 吸着速度に対する温度の影響

(試料: 非熟成, 200°C 焼成)

3.3 吸着速度に対する吸着温度の影響

非熟成, 200°C 焼成の酸化鉄に 11.4 mmHg の水蒸気を 30°C, 40°C, 50°C の温度で吸着を行なった場合の吸着速度を図-9に示した。また図-10には上記の吸着温度の逆数 ($1/K^\circ$) と初期吸

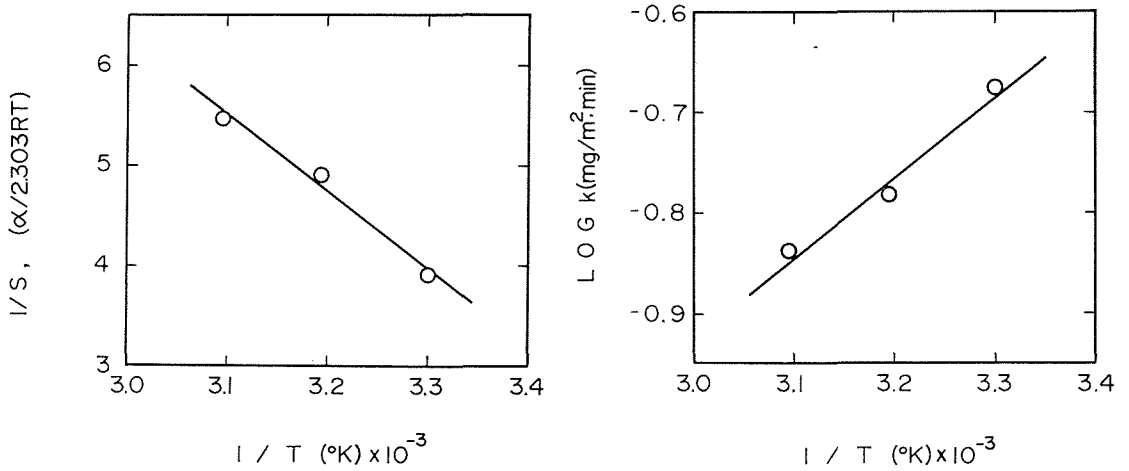


図-10 吸着速度因子 (S, k) と吸着温度との関係

着速度 (k) の対数值および図-9の各直線の勾配の逆数 ($1/S$) との関係を示した。図-10からわかるように、 k と S は温度に対して次の (8) 式および (9) 式で表わすことができる。

$$k = k_0 \exp\left(\frac{E_D}{RT}\right) \quad (8)$$

$$\frac{1}{S} = \frac{\alpha}{2.303RT} = B - \frac{A}{T} = \frac{1}{2.303} \left(\beta - \frac{\gamma}{RT} \right) \quad (9)$$

(8) 式、(9) 式の $k_0, E_D, A, B, \beta, \gamma$ はそれぞれ定数である。従って P_{H_2O} が一定の場合には、吸着速度式は式(1)式、(8)式、(9)式から(10)式となる。

$$\frac{dq}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left\{ \frac{-(\beta RT - \gamma)q}{RT} \right\} \quad (10)$$

4. 考 察

酸化鉄への水蒸気の吸着速度は、図-2、図-4、図-6に示したように(11)式で表わされる。

$$q = S \log(t + t_0) + A \quad (11)$$

ここで q は水蒸気吸着量 ($\text{mgH}_2\text{O}/\text{m}^2$)、 t は時間 (min)、 t_0, S, A は定数である。(11)式は(1)式の Elovich の速度式から導かれる。(1)式の k は先に述べたように、 $q=0$ における初期吸着速度である。ここで反応初期の水蒸気の吸着には、活性化エネルギー (E_0) を必要とすると考え、 k は次式で表わすことができる。

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \quad (12)$$

従って(1)式は(13)式となる。

$$\frac{dq}{dt} = k_0 \exp\left\{ \frac{-(E_0 + \alpha q)}{RT} \right\} \quad (13)$$

(13)式における $(E_0 + \alpha q)$ の項は、吸着反応の活性化エネルギーが吸着量の増加に比例して増大することを示す。一方図-10および(9)式に示したように α の値は吸着温度の変化にともない変化するので、 α は活性化エネルギーに寄与する項と寄与しない項とからなるものと考えられる。そこで水蒸気の吸着速度は、ある時刻に酸化鉄上に存在する吸着点の数 (n) にも比例し、 n は吸着

量 (q) とともに (14) 式に従って減少すると仮定する¹¹⁾。

$$n = n_0 \exp(-\beta q) \quad (14)$$

この式で β は定数, n_0 は $q=0$ における吸着点の数であるが定数とみなすことができる。さらに初期吸着速度は水蒸気圧 (P_{H_2O}) の関数であり, $(P_{H_2O})^x$ に比例するとする。

以上のことから吸着速度は水蒸気圧, 初期吸着反応の活性化エネルギー, 吸着量の増加にともない活性化エネルギーを変化させる項, 吸着点の数などの関数となり, 結局 (15) 式で表わされることになる。

$$\frac{dq}{dt} = k'_0 (P_{H_2O})^x n_0 \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{-\gamma q}{RT}\right) \exp(-\beta q) \quad (15)$$

(15) 式で k'_0 , γ , β は定数である。一定温度, 一定水蒸気圧の条件では, E_0/RT も定数になるので, (15) 式の各定数をまとめて k と置くと, (15) 式は (16) 式となる。

$$\frac{dq}{dt} = k \exp\left\{\frac{-(\beta RT + \gamma)q}{RT}\right\} \quad (16)$$

さらに, 一定温度の条件であるから $(\beta RT + \gamma)$ の項は定数となる。これを α と置くと (16) 式は (17) 式となり (1) 式に一致する。

$$\frac{dq}{dt} = k \exp\left(\frac{-\alpha q}{RT}\right) \quad (17)$$

ここで k および α は, 以上の議論からわかるように次の式で示される。

$$k = k'_0 (P_{H_2O})^x n_0 \exp\left\{\frac{-E_0}{RT}\right\} \quad (18)$$

$$\alpha = \beta RT + \gamma \quad (19)$$

従って一定水蒸気圧の下で求めた初期吸着速度 (k) の値をアレニウスプロットすると, E_0 の値が得られることになる。このプロットは 図-10 に示したが, この図から $E_0 (= -8.2 \text{ Kcal/mol}) < 0$ となり, (8) 式の E_D は $(-E_0)$ の値に相当することになる。

このように活性化エネルギーが見かけ上, 負の値となる化学反応の例は, NO の酸化反応, エチレンの重合反応などで観察されている¹²⁾。この場合には律速素反応の前段素反応として, 速度決定平衡反応が存在し, その平衡反応によって生成した中間体の濃度に関する一次反応として反応速度は表わされ, 見かけの活性化エネルギーは律速反応の活性化エネルギーと速度決定平衡反応の反応熱 (Q) との差で表わされる。

酸化鉄への水蒸気吸着反応を上記のような反応機構から類推すると, 次のように考えることができる。気相の水分子がはじめに物理吸着し, 次に物理吸着の状態から化学吸着状態に移行する。この場合物理吸着過程が速度決定平衡反応となっており, 吸着様式は Freundlich 型の吸着式に従うとする。水分子の吸着熱を Q とすると, 見かけの活性化エネルギー (E_D) は真の活性化エネルギー (E_0) と Q の差 ($E_D = E_0 - Q$) で表わされ, 初期吸着速度は $(P_{H_2O})^{1/m}$, ($m > 1$) に比例することになる。吸着熱の値は正であると考えられるから $|E_0| < |Q|$ であれば $E_D < 0$ となる。Healey⁹⁾ によれば酸化鉄の水和熱は 24 Kcal/mol で相当に大きい値である。従って $|E_0| < |Q|$ となる可能性は十分に考えられる。また 図-8, (6) 式に示したように初期吸着速度は $(P_{H_2O})^{0.63}$ に比例している。

次に (1) 式で示した吸着速度式の S は 図-2, 図-4, 図-6 の各直線の勾配の値に相当するが, S は (3) 式からわかるように $(2.303 RT/\alpha)$ で表わされる。従って (19) 式を用いると (20) 式が得ら

れる。

$$\frac{1}{S} = \frac{\alpha}{2.303RT} = \frac{\beta RT + \gamma}{2.303RT} = \frac{1}{2.303} \left(\beta + \frac{\gamma}{RT} \right) \quad (20)$$

実測した S の逆数と温度 (T) の逆数の関係は、図-11, (9) 式に示したが、 $\gamma < 0$, $\beta > 0$ である。 $\gamma < 0$ の関係は吸着量の増加とともに活性化エネルギーが減少することを示している。このことは最初 E_0 の活性化エネルギーを有する吸着点に水蒸気が吸着するが、吸着することにより酸化鉄上の吸着点に質的な変化が生ずると考えなければならない。

次に (11) 式の勾配 (S) は水蒸気圧の増加とともに (4) 式, (5) 式に従って変化する。従って一定温度においては (20) 式は (21) 式となる。

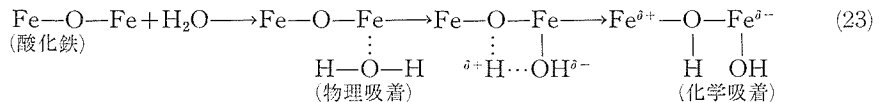
$$\frac{\beta RT + \gamma}{2.303RT} = \frac{\beta' RT + \gamma'}{2.303RT(P_{\text{H}_2\text{O}})^{0.5}} \quad (21)$$

(15) 式からわかるように β は吸着点の数に、 γ は活性化エネルギーの変化に関係する定数であるが、本実験の範囲では $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が β と γ のいずれに寄与するかは決定できない。 γ の項に寄与するならば Eley¹³⁾ が提案したように吸着した水の水分子の双極子モーメントの相互作用により、活性化状態のポテンシャルエネルギーが減少し、その減少量が水蒸気圧の増加関数として表わされるため、水蒸気圧の増加は吸着反応の活性化エネルギーを低下させる方向に作用すると考えられる。しかしポテンシャルエネルギーの相互作用の考え方からは $(P_{\text{H}_2\text{O}})^{-0.5}$ に比例する関係は導かれないので、この点は検討を要する。

以上述べて来たことから、酸化鉄への水蒸気吸着速度は次の (22) 式で表わすことができる。

$$\frac{dq}{dt} = k_0 P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.63} n_0 \exp\left\{\frac{-\beta'}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}\right\} \exp\left\{\frac{E_D}{RT} + \frac{\gamma' q}{RT P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}\right\} \quad (22)$$

先に酸化鉄は n 型の半導体であり、水蒸気吸着を行なうと、導電率が増加することを報告した¹⁴⁾。この場合の伝導電子は Fe^{2+} の $3d^6$ バンドの電子¹⁵⁾ であるから、吸着した水が伝導電子数を増加させるような吸着状態にあると考えなければならない。Blyholder⁴⁾、森本⁸⁾ は酸化鉄に吸着した水は OH の形で化学吸着することを報告している。このことから水蒸気の吸着反応は以下のように考えることができる。



(23) 式の $(\text{FeOH})^{\delta-}$ が伝導電子を与えるドナー中心となると考えられる。

次に 図-3, 図-5 に示したように、試料酸化鉄の熟成および焼成条件がことになると、水蒸気圧、吸着温度が同じであっても吸着速度は変化する。すなわち 図-3, 図-5 から (17) 式の α および k の値は、酸化鉄の熟成時間の増加および焼成温度の上昇とともに増加することがわかる。初期吸着速度 (k) は (22) 式に示したように、 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ 、吸着点の数 (n_0)、活性化エネルギー (E_D) の各項によって決定される。酸化鉄の熟成と焼成の条件の相違によって変化すると思われるのは、活性点の数とその性質である。従って n_0 および E_D がともに変化することになるが、本実験では焼成温度、熟成時間のことなる各酸化鉄の初期吸着速度の温度変化を測定していないので E_D の変化は明らかにできない。しかし久保¹⁶⁾ らは窒素ガスを酸化鉄に吸着させた際に、その吸着熱は酸化鉄の焼成温度が高いほど、すなわち結晶化が進むほど大きくなることを報告している。従って水蒸気の吸着の場合にも同様な現象が生ずるならば、先に述べたように活性化エネルギー (E_D) は真の活性化エネルギーと吸着熱との差であるから、吸着熱が増大するほど見かけの活性化エネルギー

の値は小さくなることになる。従って、熟成、焼成により酸化鉄の結晶化が進行し、初期吸着速度は見かけ上大きくなることになり、本実験の図-3、図-5の結果と一致する。次に α は(22)式からわかるように $(\beta'RT - \gamma')$ に相当する。ここで酸化鉄の熟成と焼成により α の値が大きくなる事実は β' が大きくなるか、 γ' が小さくなることに対応する。前述のように β' 、 γ' はそれぞれ単位量の水蒸気が吸着した時に消滅する活性点の数および増加する活性化エネルギーの値に関係するが、本実験ではどちらの項により大きな影響するかは決定できない。

最後に、図-3、図-4に見られるごとく、水蒸気吸着量が $0.6 \sim 0.8 \text{ mg/m}^2$ において直線が折れ曲り、その勾配は小さくなっている。ここで水分子の断面積¹⁷⁾を 10.8 \AA^2 とすると、単分子層吸着量は 0.28 mg/m^2 と計算される。従って直線の折れ曲りの点は2~3分子層の吸着量に相当する。水蒸気の吸着層が2~3分子層になると、酸化鉄表面への吸着というよりは、吸着した水の層への吸着となるため、酸化鉄表面に吸着し酸化鉄から直接に相互作用を受ける場合とは α の値が変化するものと考えられる。

ま と め

含水酸化鉄への水蒸気吸着を行ない、吸着速度は、水蒸気圧、吸着温度の相違、酸化鉄の熟成、焼成の条件の相違によりことなることを見出した。

(1) 水蒸気圧 ($P_{\text{H}_2\text{O}}$) および温度 (T) が一定の条件下では、吸着速度は Rozinsky-Zeldovich の式

$$\frac{dq}{dt} = k \exp\left(\frac{-\alpha q}{RT}\right)$$

で表わされる。

(2) 酸化鉄の焼成温度の上昇および熟成時間の増加にともない、初期吸着速度 (k) および α の値はともに増大した。

(3) $P_{\text{H}_2\text{O}}$ および T の変化に対しては吸着速度は

$$\frac{dq}{dt} = k_0 P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.63} n_0 \exp\left\{\frac{-\beta'q}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}\right\} \exp\left\{\frac{E_D}{RT} + \frac{\gamma'q}{RT P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.5}}\right\}$$

であることを導いた。

(4) 水蒸気の吸着反応はまず水分子の形で物理吸着が行なわれ、次に化学吸着に移行すること、物理吸着は Freundlich 型であることを推定した。(本研究の一部は昭和44年度松永研究助成金によることを付記する)

文 献

- 1) Foster, A. G.: J. Chem. Soc., (1945), p. 360.
- 2) Rao, K. S.: J. Phys. Chem., 45 (1941), p. 500.
- 3) Healey, F. H., Chersick, S. S., Fraioli, H. V.: J. Phys. Chem., 60 (1956), p. 1001.
- 4) Blyholder, G., Richardson, B. A.: J. Phys. Chem., 66 (1962), p. 2197.
- 5) Gregg, S. S.: Chemisorption, ed. by Garner, W. B., (1957), p. 68, Butter Worths Sci. Pub.
- 6) Jurinak, S. S.: J. Colloid Sci., 19 (1964), p. 477.
- 7) Onoda, G. Y., DeBruyn, P L.: Surface Science, 4 (1966), p. 48.
- 8) 森本哲夫: 日本化学会第20年会予稿集 (I) (1967), p. 242, p. 243.
- 9) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本 剛: 工化誌, 68 (1965), p. 1175.
- 10) Rozinoky, Zeldovich: Acta Physicochim, 1 (1934), p. 499.
- 11) Taylor, H. A., Thon, N.: J. Am. Chem. Soc., 74 (1952), p. 4169.

- 12) 鍵谷 勤：化学, 22 (1967), p. 177.
- 13) Eley, D. D., Leslie, R. B.: Trans. Faraday Soc., 62 (1966), p. 1002.
- 14) 古市隆三郎, 佐藤教男, 岡本 剛：北海道大学工学部研究報告第 56 号 (1970), p. 87, p. 95.
- 15) Morrin, F. S.: Semiconductor, ed. by Hanny, N. B. (1959), p. 600, Reinhold.
- 16) 久保輝一郎, 白崎信一, 谷口雅雄：工化誌, 68 (1965), p. 413.
- 17) Clyde, Orr, Jr., Dallavalle, J. M.: Fine Particle Measurement, (1959), p. 158, Macmillan.