

吸 着 と 毛 管 凝 縮

—表面の構造と液体物性—

近 沢 正 敏・武 井 孝

東京都立大学工学部 192-03 八王子市南大沢 1-1

(1993年8月17日受理)

Adsorption and Capillary Condensation
—Surface Structure and Properties of Condensed Liquid—

Masatoshi CHIKAZAWA and Takashi TAKEI

Department of Industrial Chemistry, Faculty of
Technology, Tokyo Metropolitan University
1-1 Minami-ohsawa, Hachioji 192-03

(Received August 17, 1993)

固体表面の特性評価値である表面積、細孔分布、表面の化学的親和性などを、吸着科学的手法で正確に評価するには、吸着層が気相、液相、固相のいずれの状態かを明確にする必要がある。比表面積の算出において、吸着層が液相、固相とその状態が異なると、単分子吸着量や分子断面積がそれぞれ大きく変動することを不活性ガス、水蒸気の各吸着について指摘した。また吸着層は、固体表面作用力の影響でその構造と物性はバルクの状態とは異なることを固-液の相変化温度の変動結果から明らかにした。

細孔分布は吸着質の細孔内への毛管凝縮現象を利用して求められる。その際用いられる Kelvin の毛管凝縮式の適用限界は、窒素吸着の場合、細孔半径が $20 \text{ \AA}$ までといわれている。適用困難な理由の一つとして凝縮液体に及ぼす固体表面作用力の影響が考えられる。この影響が顕著に現れると推定される水蒸気吸着系において、毛管凝縮のメカニズム、また凝縮液体の物性変化（密度）について、さらには表面の濡れ性と毛管凝縮との関係について解説した。

1. はじめに

固体と気体が共存すると、固体表面には気体の蒸気圧の大きさに応じた量の吸着が生じる。気体の蒸気圧がさらに上昇すると、固体間のマイクロ規模の狭い間隙や空孔内に毛管凝縮が発生する。このような吸着や毛管凝縮は、固体-気体のいろいろな組合せにおいて起こりうる現象である。的を絞って日常身近で生じている水蒸気の吸着現象について眺めてみると、固体材料の物性や機能に、また固体が関与する各種表面現象、界面現象に対して吸着水、あるいは毛管凝縮水は大きな影響を及ぼしている。たとえば、吸着や触媒の活性変動、接着剤の接着強度の変化には微量の吸着水が、また粉体の付着・凝集・潮解・固結などには毛管凝縮水が密接に関係している。その他電子材料の導電性・絶縁抵抗・耐電圧の変

化、金属の腐食、高分子材料における吸湿膨潤などは吸着水分により著しく左右される。

ここでは、吸着層の厚みの差異による吸着層の物理的、化学的性質の変化について述べる。また吸着現象および毛管凝縮現象を利用して表面積の測定、表面特性評価、固体表面のマイクロ幾何学的構造、すなわち細孔分布の測定などが盛んに行われている。これらの測定における問題点について、特に細孔分布の計算に使用されている Kelvin の毛管凝縮式が、非常にマイクロな系にまで適用可能なのか、その適用限界などについても言及する。

2. 吸着層の状態—気体、液体、固体—

物理吸着現象において、吸着層の状態が気相、液相、固相のいずれの状態であるのか、種々議論されてきた。この問題は非常に重要である。すなわち固体の表面積は

以下に示すように BET 式 ((1)式) を利用した BET 法で求められている。

$$V = \frac{V_m C X}{(1-X)(1+(C-1)X)} \quad (1)$$

$$\frac{X}{V(1-X)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} X \quad (2)$$

(縦軸) (切片) (勾配) (横軸)

$$S = V_m \frac{N}{2.24 \times 10^4} \sigma \quad (3)$$

ここで、 V : 吸着量 (ml STP), V_m : 単分子吸着量, C : $e^{(E_1-E_2)/RT}$; (E_1 : 吸着熱, E_2 : 吸着質の液化熱), X : P/P_0 ; (P : 平衡圧, P_0 : 飽和蒸気圧), S : 表面積, N : アボガドロ数, σ : 吸着質の分子断面積。

しかし、その算出においては、吸着層の相状態の違いで吸着質の分子断面積の値 (σ) や飽和蒸気圧の値 (P_0) が異なるからである。まず P_0 の問題について述べる。

吸着実験の測定温度は、一般に吸着質が液体状態で存在する温度を採用しているの、吸着層は liquid-like 状態にあると考えられる。したがって BET の理論を適用する場合、固体表面上に吸着した分子は 2 次元最密充填構造の 6 配位で、liquid-like 状態で存在すると仮定されている。また吸着等温線作成に必要な蒸気圧は、絶対圧あるいは相対圧のいずれを使用してもよいが、BET プロット ((2)式) では相対圧 (P/P_0) が用いられる。すなわち分母となる飽和蒸気圧 (P_0) は、液体状態 (P_{l0})、固体状態 (P_{s0}) では値が違うので、それぞれを基準とすると測定点の BET プロットの位置は変動し、BET プロット直線の勾配や切片の値は違った値となる。それゆえ単分子吸着量 (V_m) は液相状態、固相状態それぞれで異なり、試料の比表面積値は変化することになる。今吸着層が液相状態で BET 式の C 値が $C=100$ の等温線について、仮に吸着状態が固相状態と仮定して求めた単分子吸着量の変動結果を Table 1 に示す。窒素吸着において、吸着質と固体表面との相互作用の大きさを示す C 値は通常 100 以上とされている。

つぎに分子断面積 (σ) について述べる。吸着質の液相

あるいは固相状態の構造を面心立方構造で 12 配位、また固体表面上で吸着質は、6 配位の最密充填構造で単分子層を形成すると仮定すると、 σ は次式によって求められる。

$$\sigma = 2\sqrt{3} \left(\frac{M}{4\sqrt{2} N_a \cdot d} \right)^{2/3} = 1.091 \left(\frac{M}{N_a \cdot d} \right)^{2/3} \quad (4)$$

ここで、 M : 分子量, d : 吸着温度における液体、または固体の密度, N_a : アボガドロ数。

吸着層の密度は、吸着状態が液相、固相では当然異なるので、 σ の値もそれによって違ってくる。種々の温度における各種吸着質の過冷却液相、固相の各状態を仮定したときの σ 値を Table 1 にあわせて示す。吸着層の状態の違いによって表面積の算出結果に差が生じることがわかる。表面積の測定は、表面の特性評価や各種表面・界面現象の解析に、また表面の制御や設計にせひとも必要な事項である。したがって吸着状態を特定することはきわめて重要である。

Ar, Kr の 77 K における吸着実験では、この測定温度がそれらの吸着質の 3 重点より低い温度である。それゆえ Ar, Kr の吸着層を liquid-like, solid-like のいずれの相として取り扱うべきかが種々の観点からなされてきた^{2,4)}。Litvan は⁵⁾固体表面上に吸着した Ar⁶⁾, N₂⁷⁾ の吸着層が、それら吸着質のバルク状態の 3 重点以下の温度でも凝固しない点に着目し、77 K における Ar 吸着の場合、吸着層は液相状態として P_{l0} 基準で整理することの根拠とした。

吸着層の液相-固相変化の現象は、熱容量, DSC, NMR, デイラトメトリ, Clausius-Clapeyron プロット (同一吸着量における吸着平衡圧と温度との関係)、その他種々の方法によって検討されている。

TiO₂ (ルチル) 上に、Ar が 1.6, 2.9, 4.0, 4.6 V_m (V_m : 単分子吸着量) と多分子層を吸着した系の熱容量を 60~85 K の温度領域で測定した結果を Fig. 1 に示す⁶⁾。吸着量が 1.6 V_m と少ない場合相変化はこの温度領域では認められなかった。吸着量が 2.9 V_m となると、3 重点より 10 K 低い 74 K 付近で相変化温度 (T_{tr}) が

Table 1 Changes in specific surface area calculated from BET method for different adsorbed states (liquid/solid)

adsorptive	T (K)	P_{l0} (Torr)	P_{s0} (Torr)	V_{ms}/V_{mt}	$\sigma_s^{(a)}$ (Å ²)	$\sigma_l^{(a)}$ (Å ²)	S_s/S_l
Ar	77	220	205	0.96	13.8 ¹⁾	12.8 ¹⁾	0.89
Kr	77	2.49	1.78	0.90	15.0 ¹⁾	14.3 ¹⁾	0.86
H ₂ O	258	1.436	1.240	0.94	10.5	11.1	0.99

^{a)} Cross-sectional areas calculated from eq. (1)

σ_l : adsorbed state is assumed to be liquid

σ_s : adsorbed state is assumed to be solid

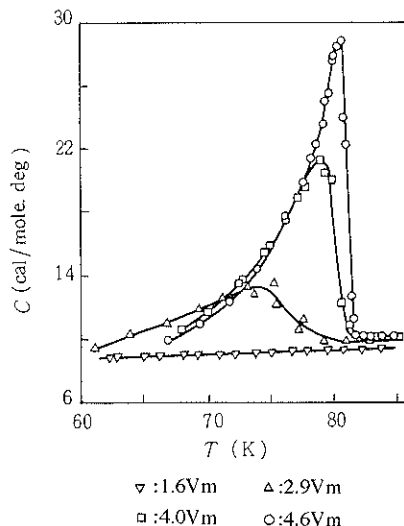


Fig. 1 Molar heat capacity of Ar adsorbed on rutile surface.

熱容量—温度曲線の極大ピークとして認められた。吸着量がさらに増大すると T_{lr} はしだいにバルクな液体の T_{lr} に近づいた。同様な現象は、 TiO_2 (ルチル) 上への N_2 吸着においても認められている⁹⁾。約 $2.2V_m$ の吸着層では、 N_2 の通常の融点 63.14 K よりおよそ 14 K も低い温度で吸着層の比熱に極大ピーク (固—液の相変化のため比熱が急増) が現れ、固—液の相変化の存在が確認された。このような吸着層の相変化温度 T_{lr} が、層の厚みの減少と共に低温側に移行するのは、吸着層の厚みが少なくなるとにつれ固体表面の作用力の影響が増大し、吸着層内の吸着分子が正常な固相状態の格子配置をしだいにとりにくくなったためと解釈される。

固体表面作用力の吸着層の物性に及ぼす影響は、不活性ガスの場合より水蒸気吸着の場合に一層顕著に現れると予想される。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上の吸着水の相変化温度と吸着層の厚みとの関係を、蒸気圧—温度のデータの Clausius-Clapeyron プロットより検討した例について述べる⁹⁾。プロットは2本の直線で表わせ、その2本の直線の交点における温度が相変化温度である。求めた結果を Fig. 2 に示す。吸着量は BET 式より求めた単分子吸着量 V_m を基準にした。相変化温度は $1.7V_m$ より認められ、そのときの相変化温度 T_{lr} は -35°C であった。吸着量が $2\sim 3V_m$ の間で T_{lr} は -35 から -20°C 付近へ急上昇した。その後吸着量の増大につれ T_{lr} はゆるやかに 0°C に近づいた。また Clausius-Clapeyron プロットの傾きから、その吸着量における等量吸着熱が求められる。相変化温度 T_{lr} 以上の温度領域で求められた吸着熱は水の蒸発潜熱に、また T_{lr} 以下の領域で算出された吸着

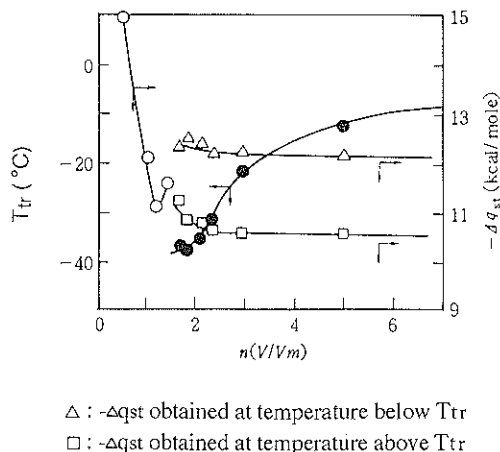


Fig. 2 Phase transition temperature, T_{lr} , and isosteric heat of adsorption, $-\Delta q_{st}$, plotted against V/V_m .

熱は水の昇華熱によく一致した。このことから T_{lr} の上下で吸着水膜の物性は、それぞれ liquid-like, ice-like 状態にあると考えられる。また $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面に対する各種温度における水蒸気の吸着等温線を、過冷却液体の飽和蒸気圧を基準とした P/P_{i0} を用いてプロットすると互いによく一致し、1本の等温線で近似できた⁹⁾。

以上のことから、たとえば 77 K における Ar 吸着、 -35°C 以上での $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ への H_2O 吸着などでは、BET 領域 ($0.05 < P/P_0 < 0.35$) において、吸着層は liquid-like 状態で、固—液の相変化は生じていないことが確認される。したがって等温線を P_{i0} 基準で作成し、また測定温度における吸着質の液体密度から計算した σ 値を用い、BET 法にて比表面積を求めることは妥当である。しかしある特定の吸着質—吸着剤の組合せにおいて、吸着質のバルク状態での3重点温度より何度下の温度まで吸着層が液体状態として考えてよいのか、などを予想するような理論は確立されていない。それゆえ BET 式を用いて表面積を算出する場合、液体状態 P_{i0} 、固体状態 P_{s0} のいずれを基準に用いるべきかについては、吸着質—吸着剤の組合せごとに吸着層の状態の温度変化をよく吟味してはじめて判断されうると考える。

3. 吸着質—吸着剤の組合せ

単分子吸着層の充填構造が吸着質—吸着剤の組合せによって変化し、分子断面積 σ が異なる例を Fig. 3, 4 に示す^{9,10)}。縦軸の σ_{liq} は、測定温度における吸着質の液体の密度より算出した吸着質の分子断面積値である。一方横軸の σ_{ad} は、各種固体に対する N_2 吸着から

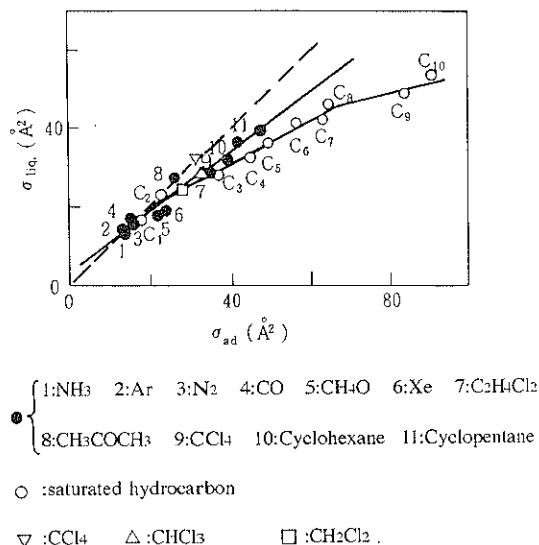


Fig. 3 Correlation of cross-sectional area from two methods.

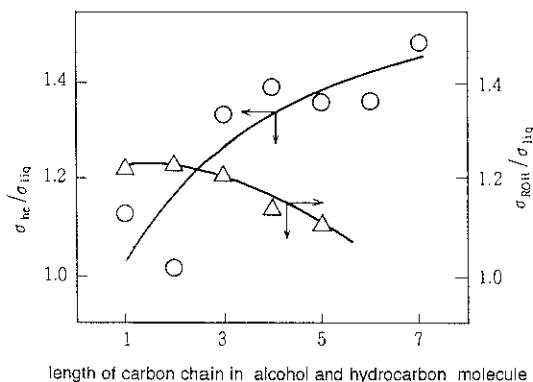


Fig. 4 Comparison of cross-sectional area between hydrocarbon and alcohol molecule.

求めた表面積を基準とし、その表面上に用いた種々の吸着質が単分子吸着層を形成したときの1分子当たりの平均占有面積である。球形分子の場合でも σ_{liq} と σ_{ad} の一致はよくなく、 $\sigma_{ad} > \sigma_{liq}$ となった。分子の形状が球形と近似できない鎖状炭化水素類では、両者の違いはさらに大きくなった。したがって固体表面上で炭化水素は、鎖長の増大につれ液体中の存在状態よりさらに広がった分子構造で吸着していると推察される。吸着分子同士の相互作用より、吸着分子と固体表面との相互作用が大きく寄与している結果と考えられる。吸着質を炭化水素とアルコール類の2種類をとりあげ比較すると、Fig. 4に見られるように両者の傾向は逆で、アルコール類は鎖長の増大にしたがい一層密に充填する傾向が認められた。アルコール分子中の極性基である水酸基は固体

表面と強く相互作用し、逆に炭素鎖は表面に対して相対的に弱い相互作用となるので、吸着分子は表面に水酸基を向けた構造をとるようになるものと考えられる。

したがって吸着状態が、固相、液相のいずれであるのかが明らかにされたうえでも、吸着構造に配向が認められる場合、吸着分子の幾何学的構造の差異により吸着量は大きく影響されるので十分注意する必要がある。

4. 毛管凝縮

気体の蒸気圧が高くなると、固体間の狭いマイクロな空隙内に気体は毛管凝縮する。この蒸気圧 (P/P_0) と細孔の大きさ (曲率半径 r_1 , r_2) の関係は、Kelvin の毛管凝縮の式として知られておりそれは次式で示される。

$$\ln(P/P_0) = - \left(\frac{\gamma V \cdot \cos \theta}{RT} \right) \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2)$$

ここで r_1 , r_2 : 細孔半径の曲率を表わし、一方向の曲率 r_1 に直角方向の曲率が r_2 , γ : 凝縮液体の表面張力, V : 凝縮液体のモル分子容, θ : 凝縮液体の細孔内での接触角。

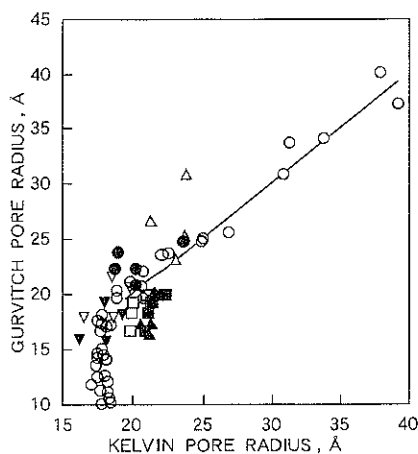
この毛管凝縮の式がどの程度の細孔半径まで適用可能かについての研究例は非常に少ない。一般に吸着科学的手法を用いての細孔分布の測定では、 N_2 の吸脱着等温線が利用される。このとき上式の適用限界は、細孔を円筒型と仮定すると半径約 20 Å と報告されている。それは Fig. 5 に示すように、細孔半径が 20 Å を境にして、それより小さい細孔の場合、次式で示される Gurvitch の式、細孔容積 V_p と表面積 S よりから求められる円筒型細孔半径 r_p が、Kelvin 式を利用して算出される細孔半径 r_k との対応が認められなくなる点を根拠としている^{11,12)}。

$$r_p = 2V_p/S \quad (3)$$

この報告では各種の試料を用いているが、種々の試料中の細孔の形状は同一の円筒型細孔で、大きさだけが異なっていると仮定している。しかしながらこれらの仮定が正しいのかについての議論はされていない。細孔半径 r_p は、一般に(4)式で示されるように、バルクな液体の物性値を用いて Kelvin 式より求められる毛管凝縮半径 r_k と、同一蒸気圧下ですでに吸着が起きている吸着層の厚み t の和で評価される。また非常にマイクロな細孔内において、吸着層や凝縮液体の構造と物性 (分子容や表面張力) に対する固体表面の影響についてもまったく考慮されていない。

$$r_p = r_k + t \quad (4)$$

固体表面の影響は極性吸着質の場合に顕著に現れると考えられる。つぎに水蒸気の毛管凝縮に焦点をあて、吸着層の構造と物性について整理してみる。シリカゲル



- : Data from Harris Porous glass data
- : N_2 Lippens et al. model
- : N_2 Shull model
- ▽ : Ar liquid model
- ▼ : Ar forced fit model
- △ : n-Butane liquid model
- ▲ : n-Butane forced fit model
- : Data from Porous glass

Fig. 5 Correlation between Kelvin pore radius and Gurvitch pore radius.

粉体を各種の湿度下に放置して十分吸着平衡に達したのうち、水への浸漬熱を測定すると、相対湿度 60%rH 以上で浸漬熱の急激な減少が認められている¹³⁾。この浸漬熱の急激な低下は、シリカゲルの細孔内に毛管凝縮が起こり粉体の表面積（水蒸気多分子吸着層が形成されている表面）が著しく減少したためと解釈されている。つぎにミクロな細孔を有する粉体試料と、そのような細孔を有しない粉体試料に対する水蒸気の吸着等温線を Fig. 6 に示す¹⁴⁾。細孔を有する粉体試料はパイレックス管を酸素バーナーで加熱し、素早くガラス繊維状に非常に細く引き、それを粉砕して得た。したがって、試料はいろいろな大きさの円筒型の孔径を有していると考えられる。一方比較用の試料は、パイレックスのガラス棒を同様に繊維状に引いて粉砕した試料なので細孔を有していないと判断できる。両試料に対する水蒸気の吸着等温線は、窒素吸着により求められた単位表面積 (1 m^2) 当たりに吸着した水蒸気量で示す。試料の表面組成は同一と考えられるので、単位表面積当たりの水蒸気吸着量は当然一致することが予想される。しかしながら、測定した等温線を比較すると低水蒸気圧領域における等温線は完全に一致するが、相対湿度 60%rH 以上の高水蒸気圧下で等温線に解離が認められた。また細孔を有する試料

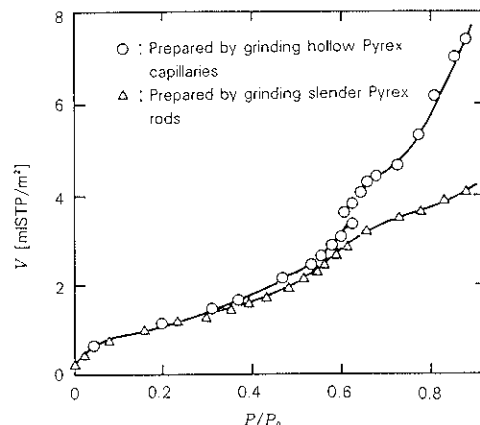


Fig. 6 Adsorption isotherms of water vapor on Pyrex glass particles at 20°C.

の水蒸気吸着量は、水蒸気圧の上昇につれしだいに増大し、等温線の解離も大きくなった。このような現象は、種々の大きさの細孔を有する試料に対し毛管凝縮が発生し、そのため水蒸気吸着量の増加が起こったためと判断される。したがって毛管凝縮を開始する水蒸気圧は、およそ 60%rH と求められる。一般にガラス表面に対する水蒸気吸着において、相対湿度 60%rH では、大体 2~3 分子層前後の吸着層が形成されている。それゆえ、2~3 分子層の吸着層の厚みになって初めて吸着水膜はある程度の液体的性質を具備し、毛管凝縮が発生するものと考えられる。今 3 分子層の吸着構造において考えてみる。吸着層内の 2 分子層目に存在する水分子は、周囲をすべて水分子によって配位され、近接距離内の環境として初めてバルクの水の中と同じ状態と近似される。したがって 2 分子層から 3 分子層の間で吸着水膜の物性が顕著に変化したものと解釈できる。この考えはまた W. Drost-Hansen の 3 分子層モデルとも一致する¹⁵⁾。

以上の結果から水蒸気吸着において相対湿度 60%rH は、物理化学的に非常に重要な意味をもっていることがわかる。すなわち、一般の親水性表面においても、約 60%rH 雰囲気下では約 2~3 分子層の吸着多分子層が形成されており、この吸着多分子層は、パイレックスガラス表面上の場合と同様に液体的性質を具備し、毛管凝縮の発生を可能にするものと考えられる。

それでは 60%rH において、どの程度の大きさの細孔内に水蒸気は毛管凝縮するのであろうか。円筒型の均一な細孔（半径 20 Å；窒素吸着による測定）を有する多孔質ガラスへの窒素および水蒸気の脱吸等温線を Fig. 7 に示す¹⁴⁾。窒素の脱吸等温線から求めた細孔分布曲線は、非常に均一な細孔（半径 20 Å の円筒型細孔）

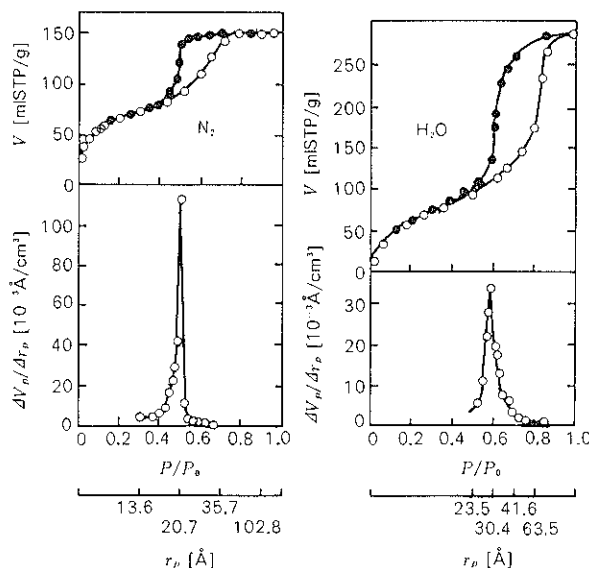


Fig. 7 Adsorption and desorption isotherms of porous silica glass and pore size distributions calculated from their desorption isotherms.

を有していることがわかる。一方、水蒸気の脱着等温線よりそのような細孔において、毛管凝縮はおよそ 60% rH で起こっていることがわかる。したがって、60% rH にて毛管凝縮がおこっている細孔半径は、円筒型細孔と仮定すると、半径は約 20 Å と判断される。

つぎに細孔内凝縮液体の密度は、バルクの液体の密度と同一であろうか。固体表面に吸着した吸着層の密度についての研究例は少なく、まだ未解明事項は多い。多孔質ガラスを用いて検討した例について述べる。試料中の細孔容積は、多孔質ガラスに対する窒素と水蒸気の各吸着等温線 (Fig. 7) で相対圧 $P/P_0=1$ において求められた吸着量から算出することができる。今、仮に -196°C におけるバルクの液体窒素の密度を用い、 $P/P_0=1$ における窒素の飽和吸着量から求められた細孔容積を正しい容積と仮定する。この細孔容積量と、種々の吸着質を用いて、 $P/P_0=1$ において測定されたおのおのの飽和吸着量とから、測定温度におけるそれぞれの吸着質の毛管凝縮液体の密度が求められる。水蒸気については半径約 20 Å の円筒型細孔内の凝縮水の密度はおよそ 0.84 g/cm^3 と求められ、バルクの液体の水の密度に比較して小さくなっていることがわかる。このような凝縮水の密度の異常は、細孔の半径が増大するにつれて小さくなり、バルクな水の密度に近づいた。また細孔内凝縮水の密度は固体表面の極性の大小にも影響され、たとえば表面水酸基量が増大すると密度の減少が認められている¹⁰⁾。

以上吸着層の厚みが薄いとき、あるいはミクロな細孔

内に毛管凝縮した場合、固体表面の影響は無視できず、吸着層や凝縮液体の構造や物性はバルクのものとは異なっていることを述べた。

5. 毛管凝縮を左右する表面の濡れ性

粉体の物性制御は、表面改質によって試みられている。しかしながら改質によるミクロな表面物性変化とマクロな表面物性変化との間の相関関係の定量的評価は正確に行われていない。すなわち表面にどのような構造の疎水基を、どの程度導入すると接触角が何度になり、目的の濡れ特性を制御できるのか、また毛管凝縮の開始圧がどのように変動するのか、などの点についての知見や研究例は非常に少ない。

Fig. 8 に各種アルコールで表面改質したシリカ表面に対する水の接触角を示す¹⁷⁾。接触角は改質基の炭素鎖長が長くなるにつれ増大し、およそ炭素鎖長が 4 以上で一定となった。しかしながらこの場合、表面改質基の濃度やその分布状態については表面積が小さいことなどから定量されていない。また各種アルコールで表面改質したシリカ粉体の水に対する浸漬熱は、炭素鎖長の増大につれ徐々に減少し、炭素鎖長が 4 になると急激に減少した。さらに炭素鎖長が 6 以上になると浸漬熱は一定となった¹⁸⁾。これは接触角の傾向と対応している。浸漬熱が炭素鎖長が 6 以上で一定化するのは、粉体が水に濡れずに水表面に浮いているためである。

また多孔質ガラス表面をヘキサメチルジシラザンで処

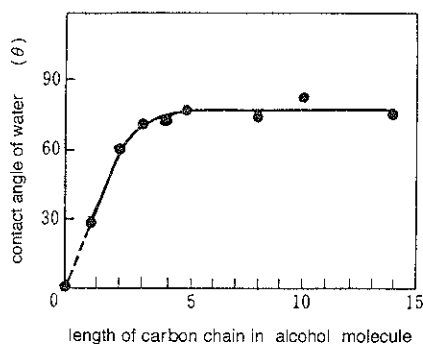


Fig. 8 Contact angle of H_2O on CVD- SiO_2 film modified by various alcohols.

理し、トリメチルシリル基を表面に導入改質すると、水蒸気の毛管凝縮が部分的に抑制される。たとえば表面に約 1.2 個/ nm^2 (表面被覆率約 67%) のトリメチルシリル基を導入すると、窒素吸着で求めた細孔容積の約 2 割が水蒸気吸着で占められ、残りの 8 割の体積は未吸着空間として残存することが認められた。疎水基を覆っての水膜の形成は困難になっているものと考えられる¹⁹⁾。

疎水基の形や大きさ、そしてその被覆率などと、水の接触角、あるいは濡れる濡れない、すなわち毛管凝縮の有無などについての定量的知見の蓄積が、今後強く望まれる。またこのような知見は、表面の機能化、材料の高性能化などの表面設計にきわめて重要と考える。

文 献

- 1) I. M. K. Ismail: *Langmuir* **8**, 360 (1992).
- 2) J. D. Carruthers, D. A. Payne, K. S. W. Sing

- and L. J. Stryker: *J. Colloid Interface Sci.* **36**, 205 (1971).
- 3) A. J. Knowles and J. B. Moffat: *J. Colloid Interface Sci.* **37**, 860 (1971).
- 4) A. J. Knowles and J. B. Moffat: *J. Colloid Interface Sci.* **41**, 116 (1972).
- 5) G. G. Litvan: *J. Phys. Chem.* **76**, 2584 (1972).
- 6) J. A. Morrison and L. E. Drain: *J. Chem. Phys.* **19**, 1063 (1951).
- 7) J. A. Morrison, L. E. Drain and J. S. Dugdale: *Can. J. Chem.* **30**, 890 (1952).
- 8) A. Tsugita, T. Takei, M. Chikazawa and T. Kanazawa: *Langmuir* **6**, 1461 (1990).
- 9) A. L. McClellan and H. F. Hamsberger: *J. Colloid Interface Sci.* **23**, 577 (1967).
- 10) M. Chikazawa, M. Amada and T. Kanazawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 2086 (1983).
- 11) M. R. Harris: *Chem. Ind. (London)* **268** (1965).
- 12) R. G. Orr, R. Branion and J. Lielmezs: *Chem. Ind. (London)* **1250** (1968).
- 13) 久保輝一郎, 水渡英二, 中川有三, 早川宗八郎編: “粉体理論と応用” (丸善, 1962) p. 160.
- 14) M. Chikazawa, T. Kanazawa and T. Yamaguchi: *KONA* **2**, 54 (1984).
- 15) W. Drost-Hansen: *Ind. and Engin. Chem.* **61**, 10 (1969).
- 16) 向笠和夫, 近沢正敏, 金澤孝文: 日本化学会第 54 秋季年会 (1986).
- 17) 小石真純, 角田光雄: “粉体の表面化学” (日刊工業新聞社, 1975) p. 173.
- 18) 化学工学協会編: “特殊粉体技術” (丸善, 1975) p. 73.
- 19) 山崎 厚, 武井 孝, 渡辺 徹, 近沢正敏: 第 44 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集 (1991) p. 204.