

粉体の表面化学

近畿大学理工学部 伊藤征司郎

Surface Chemistry of Powders
Faculty of Sci. and Eng., KINKI UNIVERSITY
Seisiro ITO

固体の表面では原子の規則的な配列がとぎれているため、表面の原子は非常に反応性に富み、多くの場合、周囲の適当な物質と反応して表面化合物（表面官能基）を形成している。アルミニウムなど多くの金属の表面が酸化皮膜でおおわれていたり、シリカやアルミナなどの金属酸化物の表面が水酸基でおおわれているのはこのためである。さらに、これらの水酸基には水分子が配位していることもよく知られている。一般に、これらの表面官能基は表面の活性点となり、表面物性に大きな影響をおよぼす。特に、粉体のように比表面積の大きなものではその影響が著しいといえる。

ここでは、二、三の金属酸化物とカーボンブラックの表面官能基について述べる。

1. 金属酸化物

前述のように金属酸化物の表面は水酸基でおおわれているわけであるが、水酸化基が起りやすい理由は以下のことに基づくものである。

金属酸化物は少なくとも多少の部分的イオン性をもっている（シリカでは共有性とイオン性がほぼ半分づつ。アルミナや酸化チタンはシリカよりもイオン性が強い）、その新性表面には

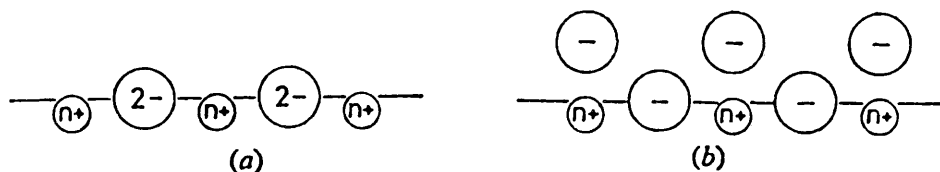


Fig 1

Structure of a crystal surface terminating in bivalent anions (a) and in univalent anions (b).

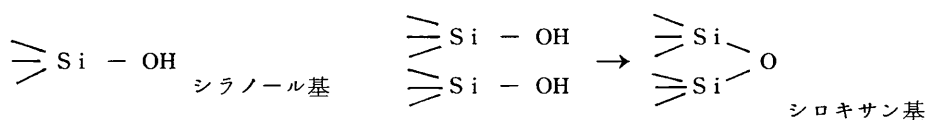
-
- 1) H.P.Boehm, Disc.Faraday Soc., 52, 264 (1971)
 - 2) J.B.Peri, A.L.Hensley, Jr., J.Phys.Chem., 72, 2926 (1968)
 - 3) M.L.Hair, W.Hertl, *ibid.*, 73, 4269 (1969); *ibid.*, 73, 2372 (1969)
 - 4) C.G.Armistead, A.J.Tyler, F.H.Hambleton, S.A.Mitchell, J.A.Hockey, *ibid.*, 73, 3947 (1969); C.G.Armistead,

金属イオン M^{n+} と O^{2-} が存在している。そこで、Pauling の静電原子価則に基づいて考えると、Fig.1 の (a) に示したような構造よりも Fig.1 (b) の方が分極も小さく、静電的中和のひずみも是正された、より安定な構造であるため、表面の水酸化が容易に起るわけである。¹⁾

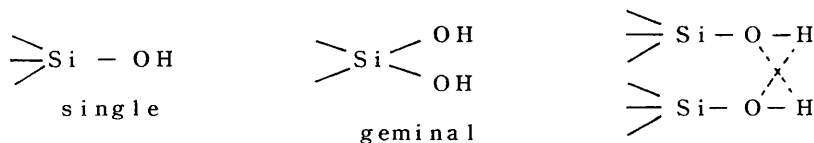
一般に、多価金属に結合する水酸基は両性的である。

(A) シリカ

シリカの表面官能基としてはシラノールと呼ばれている水酸基と二つのシラノールを脱水縮合して得られるシロキサン基とが知られている。



シラノール基には自由シラノールと水素結合性のシラノールとがあり、自由シラノールには 1 個の Si 原子に 1 個の水酸基が結合しているもの (Single) と 2 個の水酸基が結合しているもの (Geminal) があることも知られている。これらのシラノール基のうち、表面の活性点となるのは自由シラノールである。IR では、Single のものは 3747 cm^{-1} に、



(自由 シ ラ ノ ー ル) (水素結合性シラノール)

geminal のものは 3743 cm^{-1} と 3751 cm^{-1} に、水素結合性のものは 3550 cm^{-1} 付近にそれぞれ吸収が現れる。^{2)~4)} また、自由水がないときの水酸基密度は $4.6 \text{ OH} / 100 \text{ \AA}^2$ であることなども報告されている。⁵⁾

シラノールは弱酸性を示すので、塩基による中和反応によっても測定できる。種々の反応を利用して求めたシラノールの測定結果を Table 1 に示す。⁶⁾

(B) 酸化チタン⁶⁾

酸化チタンの表面水酸基も IR スペクトルや化学反応性などから検出されている。

J.A.Hockey, Trans. Faraday Soc., 63, 2549 (1967)

5) 文献4) の J. Phys. Chem.

6) H.P.Boehm, Adv. Catal., 16, 179 (1966)

7) J.B.Peri, J. Phys. Chem., 69, 211, 220 (1965)

8) K.Tanabe, "Solid Acids and Bases", p.48, Kodansha, Academic Press (1970)

Table 2 に種々の化学反応を利用して求めたアナターゼ型酸化チタンの表面水酸基の測定例を示す。

酸化チタンの表面水酸基は Fig 2 のようにして生成するといわれている。表面水酸基の生成は化学吸着した水分子から隣接 O^{2-} へのプロトンの移動による。Fig 2 において、(b) よりも (c) の状態の方がより安定であることは先に述べた通りである。

酸化チタンの表面水酸基は両性を示すことや、チタンの酸化状態と還元状態とでは挙動が異

Table 1 Comparison of Various Silanol Determinations on Aerosil

Reaction	Determined by	Specific surface area (m ² /gm)	SiOH groups (meq/100 gm)
Weight loss minus free water (Karl Fischer titration)	Noll <i>et al.</i>	180	103
Zerewitinoff	Uytterhoeven and Naveau	178	122
Thionyl chloride, outgassed at 180°	Uytterhoeven and Naveau	178	62
Thionyl chloride, outgassed at 180°	Boehm and Schneider	145	55
Deuterium exchange after outgassing at 200°	Boehm and Wistuba	145	113
Titration with NaOH to pH 9.0	Boehm, after Sears	145	57
Reaction with BCl ₃	Boehm <i>et al.</i>	145	56
Methylation with CH ₃ OH at 200-250°	Gökçek	145	55
Al ³⁺ sorption from Al(OH) ₃ Cl	Boehm and Schneider	145	60
UO ₂ ²⁺ sorption from uranyl acetate at pH 5.4	Boehm and Brand after Stanton and Maatman	145	52
Infrared spectroscopy	Wirzing	145	115

9) H.P.Boehm, Angew.Chem.internat.Edit., 5, 533(1966)

10) 井原、伊藤、桑原、木卜、色材、55、20(1982)

11) 伊藤、塗装技術、18(8)、133(1979)

12) 特開昭 57-159856

Table 2

Some Reactions of Surface Hydroxyl Groups on Anatase

Reaction	Number of reacting OH groups (mmole/100 gm)
Sorption of F ⁻ from unbuffered NaF solution	22
Sorption of F ⁻ from NaF solution buffered to pH 4.65	44
Sorption of Na ⁺ from NaOH solution	36
Sorption of Ca ²⁺ from Ca(OH) ₂ solution	41
Exchange with D ₂ O after evacuation at 100°	38
Sorption of Al ³⁺ from Al(OH) ₂ Cl solutions	43
Treatment with SOCl ₂ , Cl ⁻ content after outgassing at 250°	43
Methylation with diazomethane	18
Benylation with phenyldiazomethane	17
Chemisorption of NH ₃ , outgassed at 20°	23
Chemisorption of NO ₂ , outgassed at 20°	21
Sorption of PO ₄ ³⁻ from NaH ₂ PO ₄ solution	40

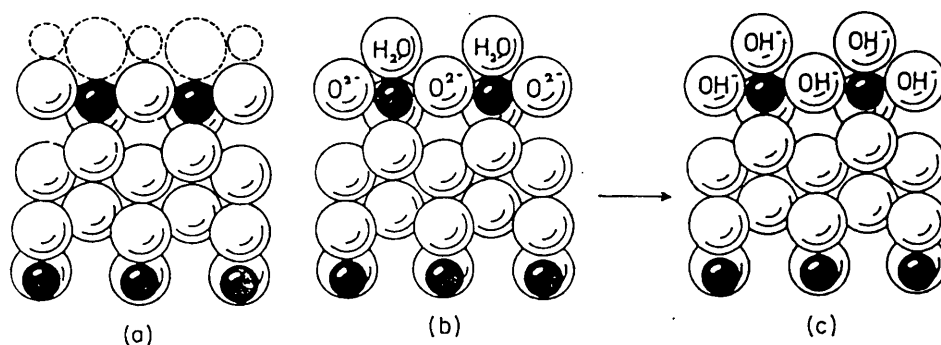


Fig 2 Structures of (001) crystal faces of anatase: (a) clean, (b) hydrated; (c) hydroxylated [cut through (100) face]. The broken circles indicate how the lattice would continue.

なることも知られている。

(c) アルミナ

アルミナには無定形他に、多くの結晶変態があるので、その表面状態も複雑になってくる。現在、 γ -アルミナには5つの型の水酸基があるといわれている。⁷⁾ そのモデルをFig 3に、それに対応する水酸基の状態とIRの吸収波数をTable 3に示す。A型の水酸基は最も

Table 3

Band	Wave number, cm. ⁻¹	Site	No. of oxide nearest neighbors
A	3800	A	4
B	3744	B	2
C	3700	C	0
D	3780	D	3
E	3733	E	1

負電荷密度が大

きく、塩基性で、

C型の水酸基が
より酸性である
と考えられてい
る。十分に水酸
基化したときの
表面水酸基密度
は $12.5 \text{ OH} / 100 \text{ \AA}^2$
であるといわれている。

アルミナでは表面酸性
度に関する研究が多く、
アルミナの酸点は次式に
示すように、脱水によっ
てルイス酸点が塩基点と
ともに発現し、このルイ
ス酸点は水の存在でブレ
ンステッド酸点に変わる
といわれている。⁸⁾

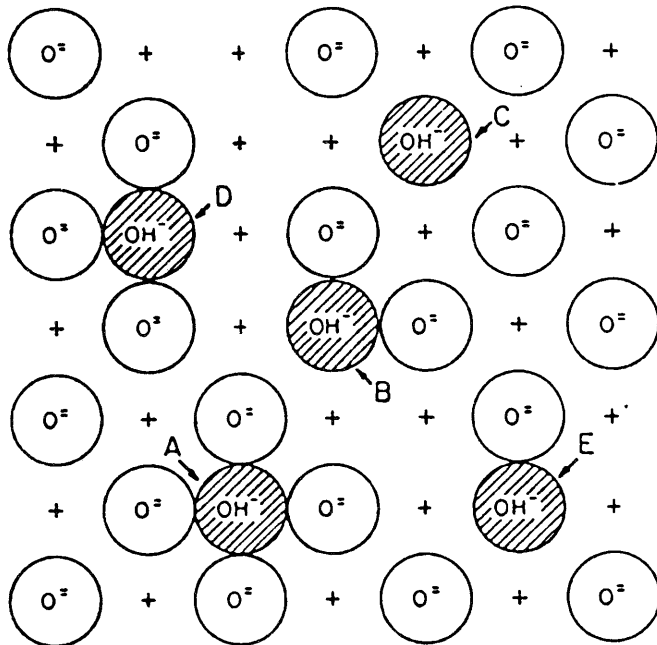
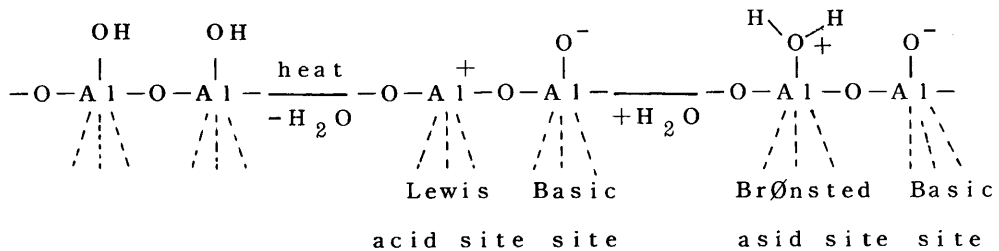


Fig 3 Types of isolated hydroxyl ions (+ denotes Al³⁺ in lower layer).



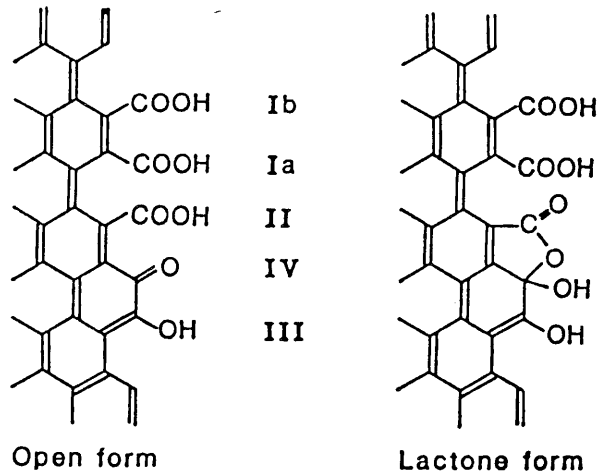
1-2 カーボンブラック

カーボンブラックは黒鉛類似の層からなっているが（層間距離は黒鉛の 3.354 Å よりも大きい約 3.6 Å）黒鉛ほどの規則性はなく、微結晶炭素である。カーボンブラックの場合も、結晶あるいは結晶子の表面では炭素原子の規則的な配列がとぎれているため、極めて反応性に富む自由原子価を有し、周囲に存在する適当な元素と結合して表面官能基を形成している。⁶⁾

カーボンブラックの表面官能基としては含酸素表面官能基が最もよく知られており、カルボキシル基、フェノール性水酸基、カルボニル基、キノン基の存在が確実現されている。

これらの表面官能基に関する研究は多数あるが、現在、最もよく使われている、H.P. Boehm が提案したモデルを Fig 4 に示しておく。⁹⁾ これらの I~IV の表面官能基は種々の塩基性物質で滴定することによって求めることができる。すなわち、炭素水素ナトリウムでは I のカルボキシル基が、炭素ナトリウムでは I とラクトンとして存在するカルボキシル基 (II) との含量が、水酸化ナトリウムでは I と II とフェノール性水酸基 (III) との含量が、ナトリウムエトキシドでは I と II と III とカルボキシル基 (II) と反応してラクトン（あるいはラクツール）になるカルボニル基 (IV) との含量が求まる。低温プラズマ酸化処理したカーボンブラックについての本法による著者らの測定結果を Table 4 に示しておく。¹⁰⁾

カーボンブラックは本来、親油疎水性の顔料で、水分散性の悪い顔料の一つであるが、酸化処



Model containing all the functional groups detected in acidic surface oxides of carbon

- Ia Carboxyl group which is removed at about 200°C (occurs only in products that have been oxidized at 20~150°C)
- Ib Carboxyl group, removable only above 325°C
- II Carboxyl group that occurs as a lactone
- III Phenolic hydroxyl group
- IV Carbonyl group that reacts with the carboxyl group II to form the lactone (or lactol)

Fig 4

Table 4 Surface acidities of Mitsubishi #44
treated by low temperature plasma

Treating conditions			Surface groups ($\times 10^{-4}$ meq/m ²)				
HF * power (W)	Air flow rate (ml/min)	Treating time (hr)	I	II	III	IV	Total
Non-treated			2.60	0.36	8.99	0	11.95
2	200	2	40.10	23.82	24.75	6.49	95.16
		4	86.72	6.13	45.21	27.16	165.22
5	200	2	34.74	11.48	24.35	0.18	70.75
		4	60.65	8.68	32.38	0	101.71
10	200	2	23.34	16.65	32.11	0	72.10
		4	42.33	14.36	10.87	3.58	71.14

* HF: High frequency

理することによって表面官能基量、特に酸性表面官能基量が増加し、水に対するヌレや水分散性が改良される。11)、12)

これらの表面官能基は前記の塩基性物質以外にも多数の有機化合物などと反応することが知られており、それらの反応は表面官能基の化学的測定法の手法になっていると同時に、表面改質の方法としても利用されている。

その他、表面官能基としては塩基性の官能基などが存在するといわれているが、現在のところ未だよく知られていない。