マグネシアの表面物性に及ぼす焼成温度の効果

江 角 邦 男*・目 黒 謙 次 郎*

* 東京理科大学理学部

東京都新宿区神楽坂 1-3

The Effect of Calcining Temperature
on the Surface Properties of Magnesia

Kunio ESUMI* and Kenjiro MEGURO*

*Department of Applied Chemistry, Faculty
of Science, Science University of Tokyo

1-3, Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo

Abstract

The electron donor properties of magnesia were investigated by means of 7, 7, 8, 8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) adsorption. The radical-forming activity, i. e., the relative TCNQ anion radical concentration, was measured as a function of magnesia calcining temperature which was varied from 200 to 800°C. The result showed that the concentration of the electron donor sites on magnesia which can reduce TCNQ to the corresponding anion radical depends upon the calcining temperature and has the minimum value at 500°C. It was recognized from infra-red studies that two absorption bands are present at 3,720 and 3,640 cm^{-1} on the surface of magnesia and the intensities of the two bands changes against the calcining temperature. A correlation was found to exist between the concentration of electron donor sites, presumably, the concentration of surface hydroxyl ions, and the radical-forming activity.

要 旨

マグネシアの電子供与性を TCNQ 吸着により研究した。ラジカル生成度 (TCNQ 陰イオンラジカルの相対濃度) を 200 から 800°C まで変化させたマグネシアの焼成温度の関数として測定した。その結果、TCNQ を還元し TCNQ 陰イオンラジカルにできるようなマグネシアの電子供与点は焼成温度に依存しており、焼成温度 500°C で最小濃度を示した。IR スペクトルの測定から、マグネシア表面に 3,720, 3,640 cm^{-1} に吸収をもつ水酸基が存在し、それらの吸収強度は焼成温度により変化していることが認められた。電子供与点である表面水酸

基イオンの量とラジカル生成度の量との間により相関があった。

1. 緒 言

熱処理による粉体の構造や物理化学的性質などの変化については多くの研究^{1),2)}がある。マグネシアは体質顔料、充てん剤などとして用いられ、熱処理によるその表面物性変化は重要な役割をしていると考えられる。そこで、マグネシアの熱処理による表面物性の変化を強い電子受容体である 7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) 吸着により、ESR, 電子スペクトル, IR などを用いて調べた結果を報告する。

* 昭和 50.3.4 受理

2. 実 験

2.1 試 料

試料は市販特級のマグネシアを用いた。熱処理としては、シリカボートに入れた試料を電気炉中で一定温度で2時間焼成し、その焼成温度範囲を200~800°Cとした。TCNQ³⁾は1,4-シクロヘキサジオンとマロニトリルの生成物から合成し、再結晶して用いた。市販特級のアセトニトリルを溶媒として用いた。

2.2 装置および操作

比表面積は液体窒素温度におけるN₂ガス吸着から、BET法により、100°Cで1時間排気した試料についての測定により求めた。

IR吸収スペクトルは日立のEPI-G3型IR分光計を用い、NaCl窓に装着した石英セル中で測定した。試料をおよそ6.5 mg/cm²の厚さのウェーファにプレスし、セルに入れ100°C、10⁻⁵ Torrで1時間排気した。その後、真空中で室温まで冷やしスペクトルを記録した。

熱処理した試料をL字管に入れ、100°C、10⁻⁵ Torrで1時間排気した後、真空中で25°Cまで冷やした。その後、TCNQのアセトニトリル溶液(10 mM, 20 ml)をL字管中の試料にストップコックを通して加え、25°Cで2時間振とうした。振とう後、試料を遠心分離して集め室温、真空中で乾燥した。乾燥した試料を電子スペクトル測定に用い、ESR測定ではさらに10⁻⁵ Torrで排気して用いた。

ESRスペクトルは日本電子製JES-3BS-X型ESR

装置により測定した。 g -値は標準物質であるMn²⁺の値と比較して得た。ラジカル生成度(試料の単位表面積当たりの相対ラジカル数)は、試料の吸収とMn²⁺の吸収との大きさの比較により算出した。

電子スペクトルは日立製EPS-3T型分光光度計に同社製積分球を装着して測定した。

3. 結果および考察

強電子受容体であるテトラシアノエチレン(TCNE)やトリニトロベンゼンを吸着することによって、金属酸化物表面の電子供与性を調べた研究^{4,7)}が報告されている。Flockhart⁴⁾らはいろいろの温度で排気処理したアルミナに、TCNEを吸着することによりその表面に2種類の電子供与点が存在することを認めている。

TCNQをそのアセトニトリル溶液から、200から800°Cの間で焼成したマグネシアに吸着させると、特徴的な色をその表面上に呈した。焼成温度200°Cでは黄緑色、300°C以上ではうすい青色となった。マグネシア表面の色の変化は新しい吸着種がその表面に生成していることを示すものである。このことは色のついた試料がフリーラジカル種の存在を示すESR吸収をあらわすということにより確認される。そのESRスペクトルは超微細構造を示さない(図-1; g -値, 2.003)。これは超微細構造の異方性が運動の自由度の不足から生じるという事実により説明することができる。吸着種の状態を電子スペクトルにより調べた。焼成温度の違いによる電子スペクトルの変化は、ほとんど観測されなかった。図-2に

Fig. 1. ESR spectrum from TCNQ adsorbed on magnesia calcined between 200°C and 800°C

Fig. 2. Electronic spectra from TCNQ adsorbed on magnesia. Dotted line, MgO prior to aesorption

Fig. 3. Radical-forming activity of magnesia as a function of calcining temperature with TCNQ as adsorbate

Fig. 4. Change of infra-red spectra of magnesia with calcining temperature

その電子スペクトルを示す。450 nm 以下に観測される吸収はニュートラルな TCNQ の物理吸着した状態に対応していると考えられる。このことはニュートラルな TCNQ がそのアセトニトリル溶液中で 395⁹⁾nm に吸収をもつことから推察される。また、600 nm 付近にみられる吸収はニュートラルな TCNQ やマグネシア自身の吸収としては帰属できないが、643⁸⁾nm に吸収をもつダイマー TCNQ 陰イオンラジカルから生じていると思われる。このことは TCNQ が高い電子親和力をもち、また TCNQ 陰イオンラジカルの誘導体が室温でさえも安定である⁹⁻¹¹⁾ という事実により示唆される。以上の結果から、マグネシア表面から TCNQ への電子移動の結果として、ラジカルイオンが生成することが ESR や電子スペクトルにより確認された。

マグネシアのラジカル生成度に及ぼす焼成温度効果を図-3 に示す。図-3 から分かるように、ラジカル生成度は焼成温度と共に減少し、500°C で最小値をもち、その後増加する。この結果は電子供与点が焼成温度により変化していることを示している。詳細に焼成したマグネシア表面を研究するために、TCNQ 吸着前のマグネシアの IR スペクトルを測定した。図-4 は焼成温度によるマグネシアの IR スペクトルを示している。図より明らかなように、2つの表面水酸基が 3,720, 3,640 cm⁻¹ に観測される。3,720 cm⁻¹ の吸収強度は焼成温度 200~500°C の間で徐々に減少し、それより高温では急激に減少している。また、3,640 cm⁻¹ の吸収は焼成温度 600°C 以上で現われ、その吸収強度は焼成温度の増加と共に増加している。マグネシア表面上に2つの表面水酸基の存在が Anderson¹²⁾ らにより確認されている。水酸基イオンのイオン化ポテンシャルは比較的小さい (~2.6 eV¹³⁾, 気相中)。それゆえ、水酸基イオンから電子受容体に電子移動する可能性がある。実際に、Fomin¹⁴⁾ らは適当な受容体分子が存在する溶媒系において、水酸基イオンからの電子移動が生じることを示している。Che⁵⁾ らはマグネシア表面の電子供与点は水酸基イオンに基づくものであることを述べている。上述のことを考慮すると、図-3 に示したマグネシアのラジカル生成度の結果は、次のように説明することができると考えられる。焼成温度 200~500°C の間でのラジカル生成度の減少は、3,720 cm⁻¹ に吸収をもつ表面水酸基数の減少に対応している。それに続いてのラジカル生成度の増加は、3,640 cm⁻¹ に吸収をもつ表面水酸基数の増加に対応している。

以上の結果から、低温焼成のマグネシアではその電子供与点は主に 3,720 cm⁻¹ に吸収をもつ表面水酸基であ

り、高温焼成のものでは、 $3,640\text{ cm}^{-1}$ に吸収をもつ表面水酸基に基づくものであることが確認された。

なお実験に協力された島田博彰氏に感謝致します。

参考文献

- 1) R. I. Razouk, R. Sh. Mikhail : *J. Phys. Chem.*, 62, 920 (1958)
- 2) A. Bielański, J. Sloczyński : *J. Catalysis*, 4, 324 (1965)
- 3) D. S. Acker, W. R. Hertler : *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 3370 (1962)
- 4) B. D. Flockhart, I. R. Leith, R. C. Pink : *Trans. Faraday Soc.*, 65, 542 (1969)
- 5) M. Che, C. Naccache, B. Imelik : *J. Catalysis*, 24, 328 (1972)
- 6) A. J. Tench, R. L. Nelson : *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2254 (1967)
- 7) T. Iizuka, H. Hattori, Y. Ohno, J. Sohma, K. Tanabe : *J. Catalysis*, 22, 140 (1971)
- 8) R. H. Boyd, W. D. Phillips : *J. Chem. Phys.*, 43, 2927 (1965)
- 9) R. G. Kepler, P. E. Bierstedt, R. E. Merrifield : *Phys. Rev. Lett.*, 5, 503 (1960)
- 10) D. B. Chesnut, H. Foster, W. D. Phillips : *J. Chem. Phys.*, 34, 684 (1961)
- 11) L. R. Melby, R. J. Harder, W. R. Hertler, W. Mahler, R. E. Benson, W. E. Mochel : *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 3374 (1962)
- 12) P. J. Anderson, R. F. Horlock, J. F. Oliver : *Trans. Faraday Soc.*, 61, 2754 (1965)
- 13) V. M. Vedenev, L. V. Gurvich et al. : *Cleavage Energies of Chemical Bonds. Ionization Potentials and Electron Affinity. Handbook (in Russian)*, Izd. AN SSSR (1960)
- 14) G. V. Fomin, L. A. Blyumenfel'd, V. I. Sukhorukov : *Proc. Acad. Sci. (U. S. S. R.)*, 157, 819 (1964)

色 材 協 会 誌 Vol.48 No.10 (予告)

報 文

漆塗膜の硬化に及ぼす不飽和脂肪酸メチルエステルの影響

.....国立文化財研究所 見城敏子他

エポキシ樹脂の硬化に関する研究 (第4報)

.....京都市工業試験場 加門隆他

テーマ資料 (エマルジョン塗料)

エマルジョン概論.....神戸大学 松本恒隆

エマルジョンポリマーの塗料への応用.....大日本インキ化学工業(株) 河井一郎

エマルジョン塗料.....日本油脂(株) 疋田淳

マスチック塗料.....恒和化学工業(株) 松本能治

特許公告

文 献