

磁性粉体の表面化学

ソニー（株） 渡辺春夫

1. はじめに

本講では、磁気記録媒体に用いられる酸化鉄系磁性粉体の表面の性質について解説する。磁気記録技術の歴史は古く、1898年、デンマークの Poulsen により、鋼線の磁気記録媒体を用いて、原理確認が行なわれた時に遡る。それから今日まで、ほぼ一世紀が経とうとしている。この間に磁気記録は、材料技術の進歩とエレクトロニクス技術の進歩により、今日の隆盛を見るに到り、オーディオ、ビデオ、コンピュータからプリペイドカード、乗車券に到るまで、広い分野で普及している。

磁気記録の原理を、図1に示す。記録ヘッドで、磁気記録媒体に信号を着磁して記録する。この信号を再生ヘッドで読み出す。磁気記録媒体の構造ならびに構成を、図2に示す。記録を担うのは、磁気記録層であり、これがベースフィルム上に形成される。磁気記録層は、磁性粉体、バインダー樹脂を主体に有機溶媒に分散溶解した磁性塗料を塗布乾燥して形成する(1, 2)。

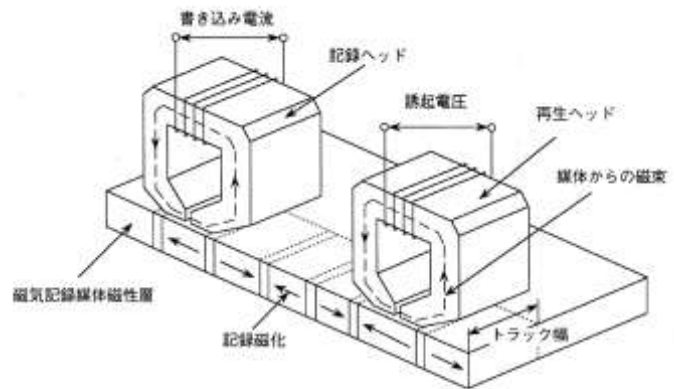


図1 磁気記録の原理説明図

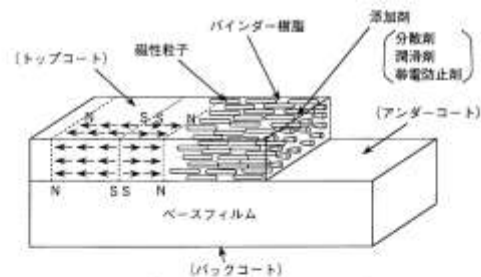


図2 (a) 磁気テープの構造

2. なぜ磁性粉体の表面化学が必要か？

磁気記録層の磁性粉体は、永久磁石の粒子であり、細長い棒状の粒子とすることで磁化の安定性が得られる。実際の磁気記録媒体では、磁性塗料の塗膜の乾燥前に磁場配向を施し、この粒子の長軸をヘッド走行方向に配向させる。ここで重要となるのが、磁性塗料中での磁性粉体の分散性である。すなわち、塗膜の粒子の配向性と充填性を決定するのが、この分散性である。分散性

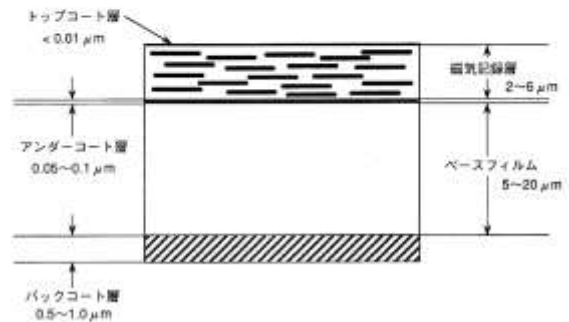


図2 (b) 磁気テープの断面の層構成

の良好な塗料系 (a) と不良な系 (b) の磁気記録層のヘッド走行方向の典型的な磁気履歴曲線を、図 3 に示す。媒体の出力に直接関与するのは、飽和磁束密度 (B_s) ではなく、残留磁束密度 (Br) である。高出力媒体を得るには、高い Br を達成することが必要であり、この手法として (a) 粒子の配向度を高める (配向度: $R_s = Br / B_s$) (b) 粒子の充填性を高める、ことである。このために、粒子の分散性向上を支配する粒子の表面の性質が重要となる(1)。

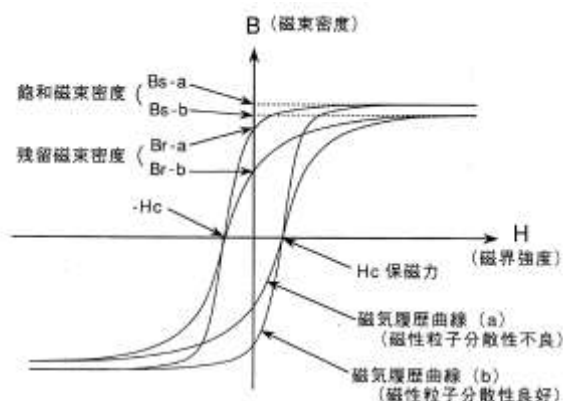


図 3 磁気テープの磁気履歴曲線

3. γ -酸化鉄と α -酸化鉄

磁気記録媒体に広く用いられている酸化鉄磁性粉体は、 γ -酸化鉄 (γ - Fe_2O_3 : maghemite) であり、逆スピネル型結晶構造を有するフェリ磁性体である。粒子の保磁力を高めるために、針状の形態のものが磁気記録媒体に用いられる。針状形態を得るために針状の含水酸化鉄結晶を出発材料に用いる。含水酸化鉄としては、 α - $FeOOH$ (goethite), β - $FeOOH$ (akaganeite), γ - $FeOOH$ (lepidocrocite), δ - $FeOOH$ などがあるが、現在は、主に α - $FeOOH$ が用いられている。これを加熱脱水、還元、酸化して針状 γ -酸化鉄粉体を得られる。これらの含水酸化鉄・酸化鉄の生成経路を、図 4 に示す。

本講では、今まで検討されていなかった γ -酸化鉄の表面の性質を、同質多形でコランダム型結晶構造を有し、非磁性 (厳密には、寄生強磁性で定義される、反強磁性のスピンの反平行が、僅かにずれた微弱な磁性) を示す α -酸化鉄 (α - Fe_2O_3 : hematite) と比較検討することで、表面の性質と下地結晶の性質の関係を明らかにする。

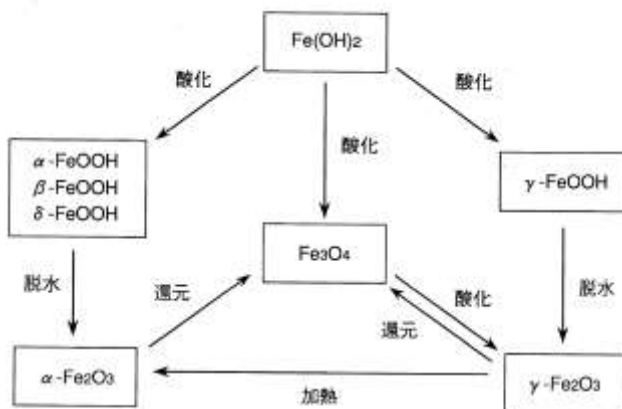


図 4 含水酸化鉄・酸化鉄の生成経路

4. 吸着水

酸化鉄のような金属酸化物の表面では、図 5 に示すように化学吸着水の水和によって表

面水酸基が生成する。この表面水酸基の上に水素結合を介して物理吸着水が吸着する。化学吸着水は、物理吸着水に対比して定義されるが、その実体は、図5で示される様に2つの表面水酸基であり、化学式の水分子として存在する物理吸着水と大きく異なる。又、水和した金属酸化物表面からの脱着挙動を比較すると、物理吸着水が表面の場の効果により、自由水よりエントロピー的に低いとはいいながら比較的容易に脱着できる。これに対して、化学吸着水の脱着は容易ではなく、300℃程度の加熱によって脱着し、完全な脱着には1000℃の加熱を要する。

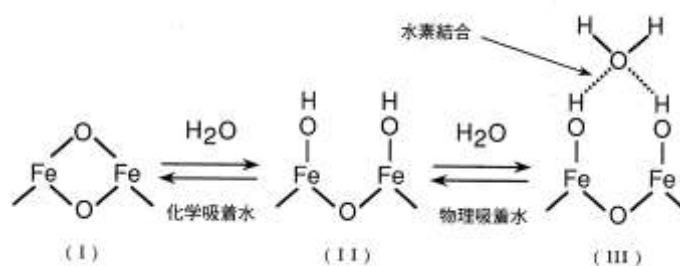
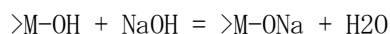


図5 酸化鉄表面の吸着水

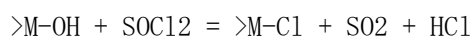
5. 表面水酸基の表面密度

化学吸着水に対応する表面水酸基の性質は、微粉体の表面の性質を最も大きく規定する。この表面水酸基の性質として、まずこの表面密度を定量することは、一つの重要な表面物性の評価方法である。この定量方法としては、次のように化学反応を用いるものがある(3)。

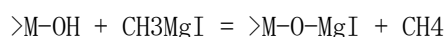
(1) アルカリとの反応



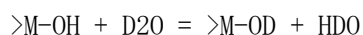
(2) 塩化チオニルとの反応



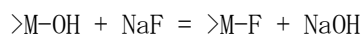
(3) グリニャール試薬との反応



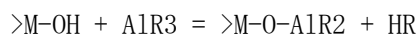
(4) 重水素交換反応



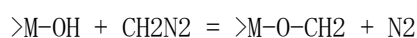
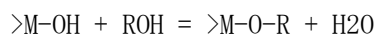
(5) Fイオンの吸着



(6) 金属アルキルとの反応



(7) エステル化反応



この定量方法として、簡便で正確なものとしては、試料を昇温加熱し脱着した水をトラップし定量する方法がある。 γ -酸化鉄と α -酸化鉄についての表面水酸基密度 (V_c) を、

表 1 に示す。さらに、物理吸着水の吸着等温線の B E T プロットより求めた物理吸着水の表面密度 (V_p) を、表 1 に示す。これによると、両酸化鉄で、表面水酸基密度 (V_c) と物理吸着水の表面密度 (V_p) との間に 2 : 1 の関係が見い出され

表 1 Specific Surface Area (S_{N_2}) and Surface Density of Adsorbed Water (V_p and V_c)

	S_{N_2}	V_p	V_c	V_p/V_c
	$m^2 g^{-1}$	H_2O molecules nm^{-2}	OH groups nm^{-2}	
Maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$)	16.6	5.52	11.90	0.47
Hematite ($\alpha-Fe_2O_3$)	16.0	5.85	12.82	0.46

表 2 X-Ray Density (D_x), Unit Volume of Fe^{3+} ($V_{Fe^{3+}}$) and Surface Density of Fe^{3+} ($S_{Fe^{3+}}$)

	D_x	$V_{Fe^{3+}}$	$S_{Fe^{3+}}$
	$g\ cm^{-3}$	\AA^3	Fe^{3+} ions nm^{-2}
Maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$)	4.967	27.03	11.10
Hematite ($\alpha-Fe_2O_3$)	5.277	25.13	11.66

る。一方、結晶密度から求めた表面鉄イオン密度 ($S_{Fe^{3+}}$) を、表 2 に示す。表面鉄イオン密度 ($S_{Fe^{3+}}$) と表面水酸基密度 (V_c) との間に 1 : 1 の対応関係が見い出される。これらの値の関係に基づく酸化鉄の表面モデルは、図 5 に示したものとなる。すなわち、表面の鉄イオンに一つの表面水酸基が結合し、第一層目の物理吸着水 1 分子が 2 個の表面水酸基と水素結合しているものである。この関係は、必ずしも全ての金属酸化物についていえるものでなく、酸化亜鉛や酸化珪素では、1 : 1 であることがわかっている。

以上のモデルの成立する表面は、しっかりとした酸化物層を下地にした場合で、粉碎、焼成などのいわゆる乾式プロセスで調製した微粉体表面の水和状態である。この場合、表面水酸基の性質は、下地の金属酸化物の結晶の性質の影響を大きく受ける。これに対して、湿式プロセス、例えば、金属塩水溶液中での酸化物微粉体の析出方法で調製したものでは、酸化物微粉体の表面に含水酸化物あるいは水酸化物層が存在することが知られている。この場合、表面水酸基の表面密度は上記モデルをはるかに上回る値となり、その性質は下地の金属酸化物の性質をあまり反映せず、含水酸化物あるいは水酸化物の水酸基としての性質を強く示すようになる。

表 1 に示すように、 γ -酸化鉄の表面水酸基密度ならびに物理吸着水の表面密度は、 α -酸化鉄に比べ低く、これは、表 2 に示した結晶の 2 次元密度に対応している (4)。

6. 水に対する湿潤熱

酸化鉄の表面水酸基の生成 (図 5 のスキーム (I) \rightarrow (II)) ならびに物理吸着水の吸着 (図 5 のスキーム (II) \rightarrow (III)) に伴う熱を調べることを目的に、湿潤熱の検討を行った。 γ -酸化鉄と α -酸化鉄の表面残留水分と湿潤熱のプロットを、図 6 に示す。プロットの傾きから表面水和熱を算定することができる。プロットの最右点は、化学吸着水の飽和吸着点であり、これ以上の残留水分領域では、吸着水は物理吸着水として吸着する。ここの水和熱は、 γ -酸化鉄で 32.2 kJ/mol であり、 α -酸化鉄で 37.6 kJ/mol である。

物理吸着は、下地の2つの表面水酸基と2つの水素結合によりなされる。そこで、これに伴うエネルギーは、水素結合形成エネルギー（20 kJ/mol 以下）の2倍の値以下であり、上記の値は、妥当な値である。そして、 γ -酸化鉄の値が、 α -酸化鉄より低いことは、表面水酸基密度が低く、表面水酸基間の平均距離が長いことにより、前記水素結合が弱いことに起因するものと結論される(4)。

さらに、表面の水和が半分の状態に対する水合熱をみると、 γ -酸化鉄で、35.1 kJ/mol、 α -酸化鉄で 60.6 kJ/mol であり、 γ -酸化鉄は、 α -酸化鉄に比べ低い水合熱を示す。これは、 γ -酸化鉄の表面水酸基の下地結晶との結合は、 α -酸化鉄より弱いことを示す(4)。

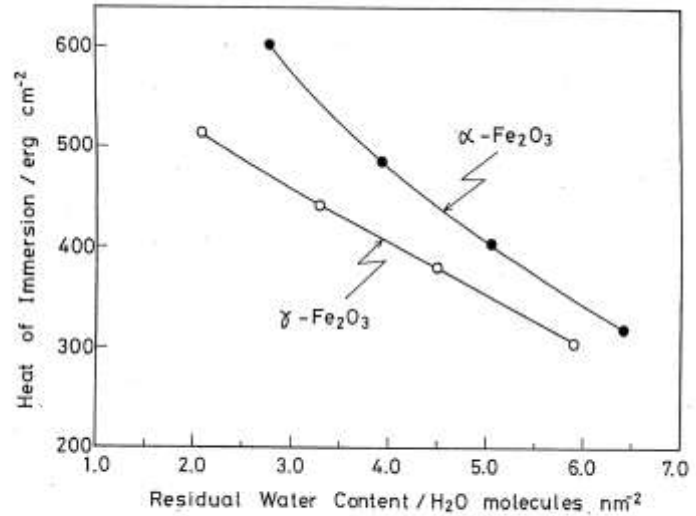


図 6 Heat of immersion in water of maghemite (γ -Fe₂O₃) and hematite (α -Fe₂O₃) as a function of water content.

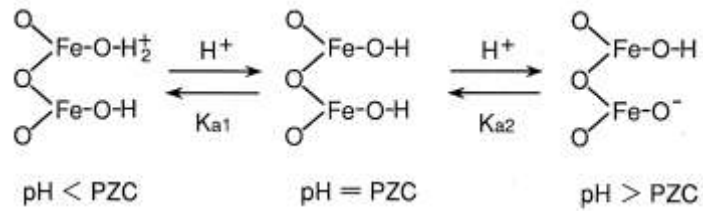


図 7 酸化鉄表面水酸基の水素イオンの吸着と脱離

7. 表面水酸基の平均的な酸・塩基性

表面水酸基は、図7の酸化鉄表面で示すように、プロトンを解離してブレンステッド酸点として機能すると共に、プロトンを受容してブレンステッド塩基点として機能し、両性を示す。この酸化物微粉体固有の表面水酸基のプロトンの吸脱着挙動を特徴づけるパラメーターとして、PZC (Point of Zero Charge : 電荷零点) あるいは、IEP (Iso-electric Point : 等電点) が用いられる(5)。これらは、水分散系の pH の値で示される。

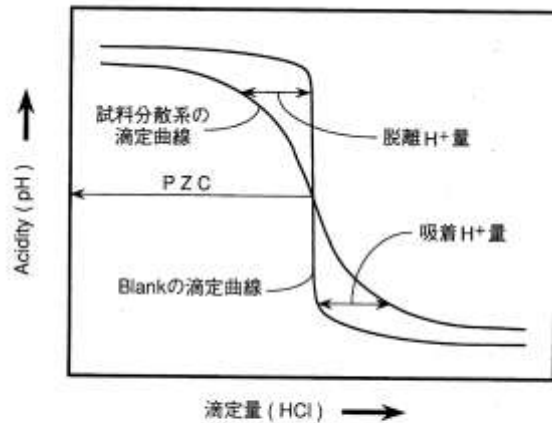


図 8 電位差滴定曲線のモデル図

PZCは、水分散系の定量手法、例えば電位差滴定により求められる。典型的な滴定曲線を、図8に示した。微粉体を分散した系と、微粉体のない系のそれぞれの滴定曲線の交点のpHの値がPZCとなる。又、この2つの曲線の差分が、プロトンの吸着・脱離量となる。このプロトンの吸着・脱離量を試料表面積で規格化し、表面電荷密度として示すことができる。γ-酸化鉄のこの値とpHのプロットを、図9

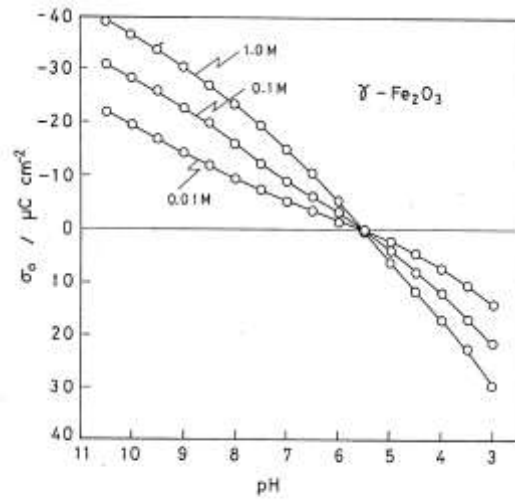


図 9 Surface charge density of γ - Fe_2O_3 as functions of KCl electrolyte concentration and pH at 25 °C.

に示す。同様に、α-酸化鉄のプロットを、図10に示す。PZCを境に、低pH側ではプロトンの吸着によって表面はプラスに帯電し、高pH側ではプロトンの脱離によってマイナスに帯電する。

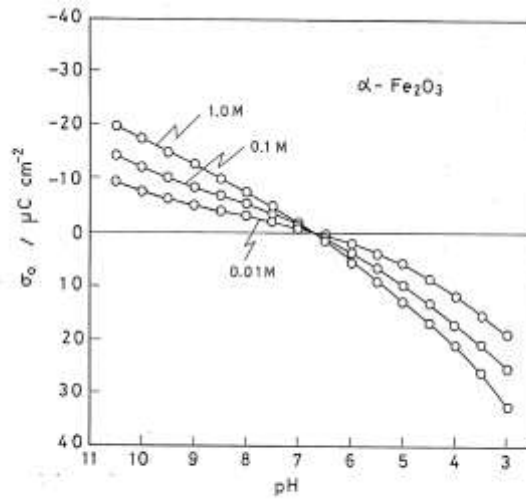


図 10 Surface charge density of α - Fe_2O_3 as functions of KCl electrolyte concentration and pH at 25 °C.

これに対して、IEPは、界面動電現象（例えば、電気泳動法）に基づき規定される値である。酸化鉄粒子分散系での粒子のζ電位を、電気泳動法で測定し、その分散系のpHに対してプロットしたものを、図11に示す。低pH側ではプロトンの吸着に伴いζ電位は、正の値を持ち、高pH側ではプロトンの脱離によりζ電位は、負の値となる。ζ電位が零のpHの値が、IEPの値となる。

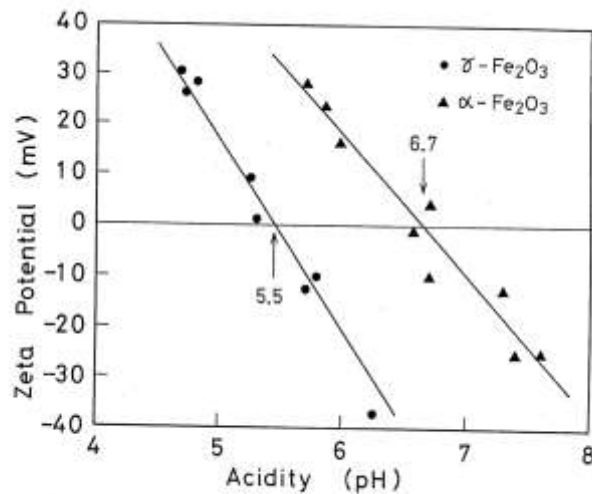


図 11 Zeta potentials of γ - Fe_2O_3 and α - Fe_2O_3 as a function of pH.

10でもとまる γ -酸化鉄と α -酸化鉄のPZCの値がよく一致しており、試料表面の清浄度の高いことが示される。

さらに、 γ -酸化鉄のPZCならびにIEPの値が、5.5であるのに対し、 α -酸化鉄では、6.7であり、1.2 pH 単位低いことが確認できた。これは、下地結晶構造の違いに起因していると結論づけられた(5, 6)。

8. PZC値の決定因子

このPZCあるいはIEPの値については、多くの検討や総説があり、その推算法もいろいろ提案されている(7, 8)。この値を最も大きく決めるものは、酸化物を構成している金属イオンの種類である。この値と、金属イオンの電気陰性度の相関が報告されている(9)。

表面水酸基の生成熱に
 関連する湿潤熱と、この
 値の間には、直線関係が
 報告されている(10)。す
 なわち、生成熱が大きく、
 結合の強い表面水酸基
 ほど、強い塩基性を示す。
 又、結晶構造の違いも、
 この値を大きく変える。
 γ -酸化鉄ならびに α -
 酸化鉄のような同質多
 形の金属酸化物につい
 て、PZCの値と下地結

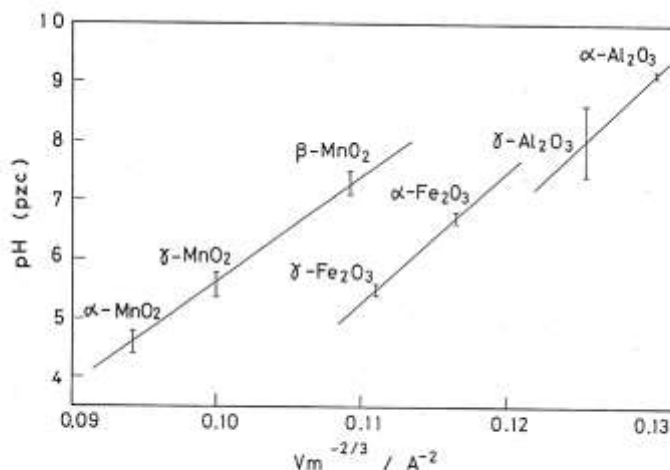


図 12 Inter-relationship of the values of the PZCs (pH_{PZC}) and the average volume of the unit cell per metal ion (V_m) for various metal oxides series.

晶の2次元密度との関係の
 プロットを、図12に示す。こ
 れより、同一金属イオンより
 なる酸化物では、結晶密度の
 高いもの程、高いPZCを示
 す(4)。

このような、下地結晶と表
 面水酸基の性質の相関は、 γ -
 酸化鉄ならびに α -酸化鉄に
 ついて、つぎのように説明で
 きる。前記のように、 γ -酸
 化鉄の結晶密度は、 α -酸化
 鉄より低い。 γ -酸化鉄のバ

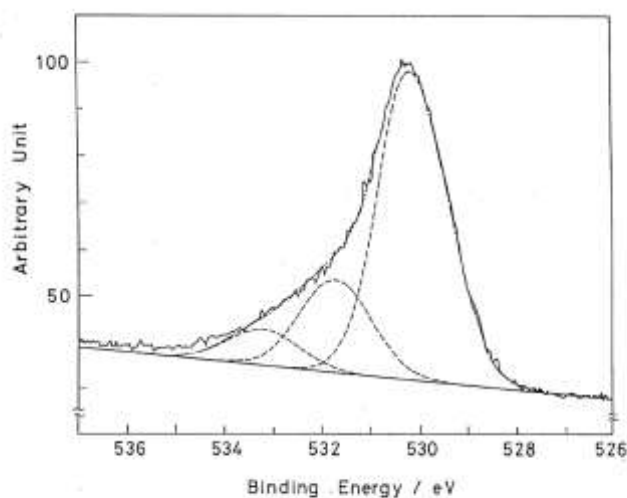


図 13 The signal intensities of XPS of O_{1s} for maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) as a function of the binding energy.

バルクの Fe-O の平均結合距離は、 α -酸化鉄より長いことになる。また、 γ -酸化鉄の結晶生成のエンタルピーは、 α -酸化鉄より低い (11)。そこで、 γ -酸化鉄のバルクの Fe-O の結合は、 α -酸化鉄に比較して結合が弱く、そのイオン性も低いと考えられ、結晶中の原子のイオン性も低いと考えられる。これに伴い、 γ -酸化鉄の酸素原子の電子密度は、 α -酸化鉄より低いことが予測される。

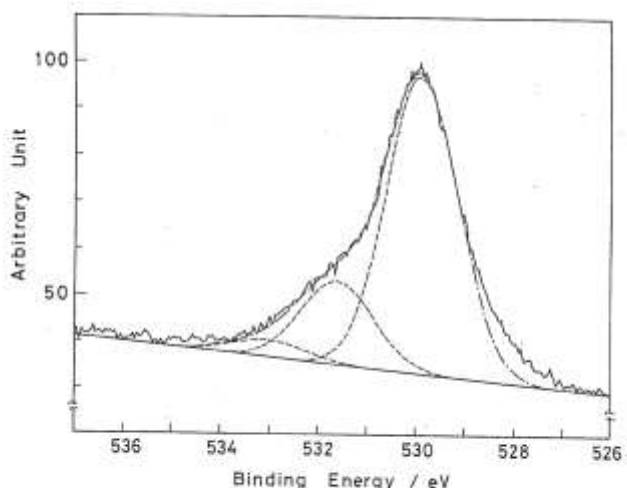


図 14 The signal intensities of XPS of O_{1s} for hematite (α -Fe₂O₃) as a function of the binding energy.

この酸素原子の電子密度の違いは、XPSの O 1s の結合エネルギーのケミカルシフトから明らかにできる。図 13 並びに図 14 に、それぞれ、 γ -酸化鉄並びに α -酸化鉄試料の O 1s のスペクトルを示した。これらのスペクトルは、結晶格子の酸素原子による強い主ピークと、高結合エネルギー側の弱いバンドにより構成されている。バルクの酸素原子の主ピークに関し、 γ -酸化鉄の結合エネルギーの 530.1 eV は、 α -酸化鉄の 529.9 eV に対してほぼ 0.2 eV 高結合エネルギー側へのケミカルシフトが観測できる (12)。この結果は、 γ -酸化鉄のバルクの酸素原子の電子密度が、 α -酸化鉄より低いことを支持する。さらに、これらのスペクトルの表面水酸基の酸素原子と考えられる高結合エネルギー側の弱いバンドも、 γ -酸化鉄では α -酸化鉄より高結合エネルギーに位置しており、 γ -酸化鉄の表面水酸基の酸素原子の電子密度がバルクの酸素原子と同様に、 α -酸化鉄より低いことが示唆される。そこで、酸素原子の部分電荷の低い γ -酸化鉄の表面水酸基は、 α -酸化鉄に比べ、高い酸性を示す。

又、さきに述べたが、表面の水和の影響も、PZCの値に大きく反映される。水和した試料は、水和の程度が低い試料に対して、平均的にPZC値が、pH値で 2.4 高いことが報告されている (7)。又、不純物の表面への吸着も、PZC値を変化させる。

9. 表面吸着イオンの性質

下地結晶の違いが及ぼす表面吸着イオンの性質の違いについて、 γ -酸化鉄ならびに α -酸化鉄に吸着した硫酸イオンの検討を通して明らかにした。

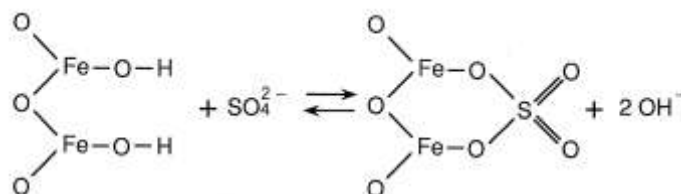


図 15 硫酸イオンの酸化鉄表面への吸着反応

酸化鉄への硫酸イオンの吸着は、図15に示すように、隣接した2つの表面水酸基と置換して吸着する。このように、2座吸着した硫酸イオンでは、結合部の2つの酸素原子と硫黄原子から2重結合で外へ突きだした2つの酸素原子が、硫黄原子に対して、擬四面体型 (pseudo-tetrahedral) に配位している。

硫酸イオンを吸着した γ -酸化鉄と α -酸化鉄の吸着硫酸イオンの赤外線吸収スペクトルの伸縮モードの温度依存性を、図16と図17に示す。水素結合の摂動の最も少ない200℃の試料でのS=Oの非対称伸縮振動モードは、 γ -酸化鉄で1340 cm⁻¹、 α -酸化鉄で1360 cm⁻¹である。S=Oの対称伸縮振動モードは、やや明瞭性に欠けるが、 γ -酸化鉄で1260 cm⁻¹、 α -酸化鉄で1270 cm⁻¹である。S-Oの非対称伸縮振動モードは、 γ -酸化鉄で1140 cm⁻¹、 α -酸化鉄で1150 cm⁻¹である。 γ -酸化鉄の上記振動モードが、 α -酸化鉄に比較して低波数であることは、 γ -酸化鉄表面の硫酸イオンの結合強度が、 α -酸化鉄より弱いことを示す。

酸化鉄表面の硫酸イオンのXPSによるS 2pのスペクトルプロファイルを、図18に示す。Sの表面含量が極めて低く、詳細なプロファイルのカーブフィティングが困難であるが、S 2p_{1/2}とS 2p_{3/2}のダブルレットのプロファイルが明確に見いだせる。 γ -酸化鉄において、 α -酸化鉄に対して、ほぼ600 meVの結合エネルギーの低下が見いだされる。すなわち、 γ -酸化鉄に吸着している硫酸イオン

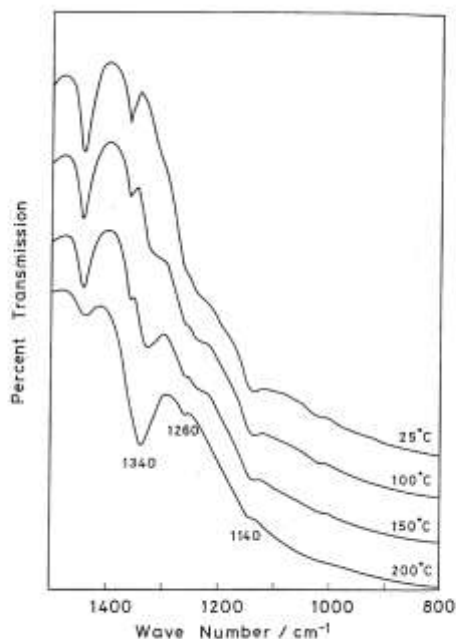


図16 Infrared spectra of maghemite (γ -Fe₂O₃) with sulfate ions. Sample temperatures of 25,100,150,200°C.

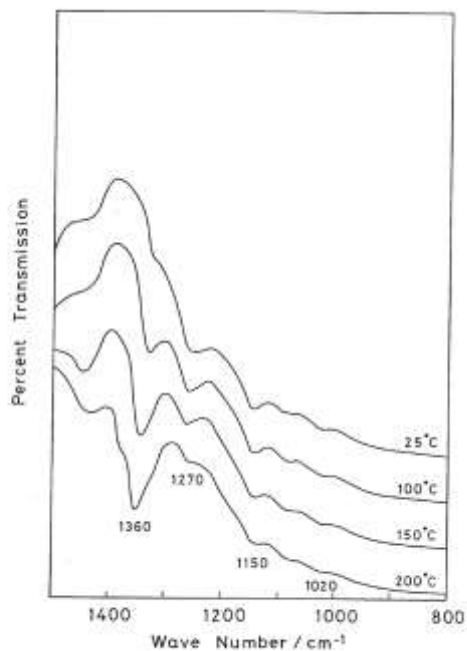


図17 Infrared spectra of hematite (α -Fe₂O₃) with sulfate ions. Sample temperatures of 25,100,150,200°C.

のS原子の電子密度は、 α -酸化鉄のものに比べ高いことが示唆される。このようにXPSの結果から、 γ -酸化鉄に吸着した硫酸イオンの結合のイオン性は、 α -酸化鉄のものに比べ、低いことが示唆される。

以上より、 γ -酸化鉄と α -酸化鉄の表面硫酸イオンの性質の違いを、図19に模式的に示した。硫酸イオンの吸着する γ -酸化鉄

と α -酸化鉄の表面の大きな違いは、結晶密度の違いに起因する隣接表面水酸基間の平均距離の違いである。硫酸イオンの吸着は、2つの隣接した表面水酸基に置換する形で行なわれるので、この距離が、表面硫酸イオンの2座結合の結合間隔距離となる。この距離は、 γ -酸化鉄で長く、 α -酸化鉄で短い。結合が同一平面内で角度の変化がないと仮定すると、表面硫酸イオンは、図19に示すように、結合間隔が短くなると、イオン内の各結合距離は短くなり、結合強度は大きくなり、各結合のイオン性が高まる。この結合強度の違いは、前述のIRの各伸縮振動のシフトとして、又、結合のイオン性の違いに基づくS原子の電子密度の違いは、前述のXPSのケミカルシフトとしてとらえられ、それぞれ、合理的な対応関係が確認できた。

以上、表面の硫酸イオンは、前記表面水酸基と同様に、下地バルク結晶での結合のイオン性とこれに伴った酸素原子の電子密度の高低の傾向をそのまま反映することが見いだされた。すなわち、 γ -酸化鉄表面の硫酸イオンの結合のイオン性は、そのバルク結晶での結合のイオン性と同じく、 α -酸化鉄のものより低くなることが確認できた。

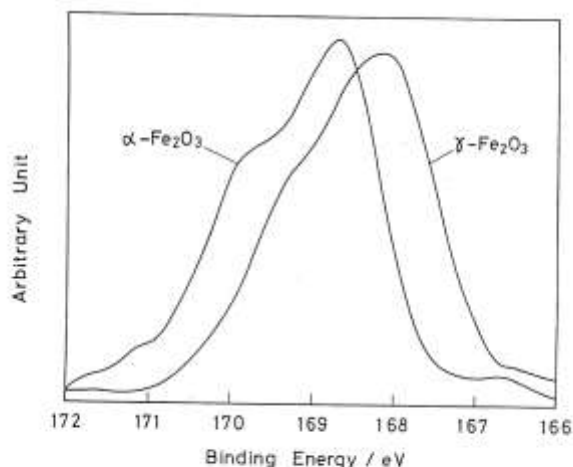


図 18 The signal intensities of XPS of $S_{2p}(1/2 \text{ and } 3/2)$ for adsorbed sulfate ions on maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

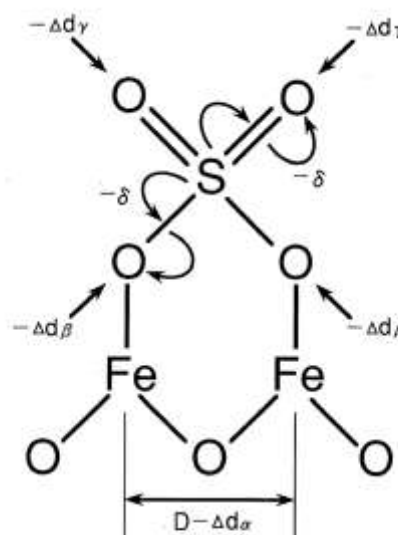


図 19 Illustrative change of the surface sulfate ion according to the alteration of the substrate from maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

10. 表面水酸基の酸・塩基触媒活性

酸化鉄の表面水酸基の平均的な酸・塩基性は、すでに、PZCならびにIEPの決定を通して明らかにした。しかし、この表面水酸基のブレンステッド酸・塩基性は、全て均一

ではない。特に、 γ -酸化鉄は、スピネル型の結晶構造を有し、表面水酸基は、6配位の鉄イオンと4配位の鉄イオンにそれぞれ植立したものが混在しており、 α -酸化鉄の6配位の鉄イオンのみで構成されているものとは異なることが予想される。そこで、表面水酸基のミクロな酸・塩基性を、反応分子をミクロなプローブとする触媒活性を通して比較検討した。これには、アセトンのアルドール縮合反応（塩基性触媒活性）と、それに引き続く脱水反応（酸性触媒活性）を選択し、酸・塩基性の触媒活性を同時に評価した。

アセトンは、図20に示すように、アルドール縮合反応によりジアセトンアルコール（4-hydroxyl-4-methyl-2-pentanone（以下、DAAと略す））を生成し、これに引き続く脱水反応によりメシチルオキサイド（4-methyl-3-penten-2-one（以下、MOと略す））を生成する。この反応速度のアレニウスプロットを、図21に示す。図で示されるように、塩基性触媒活性によ

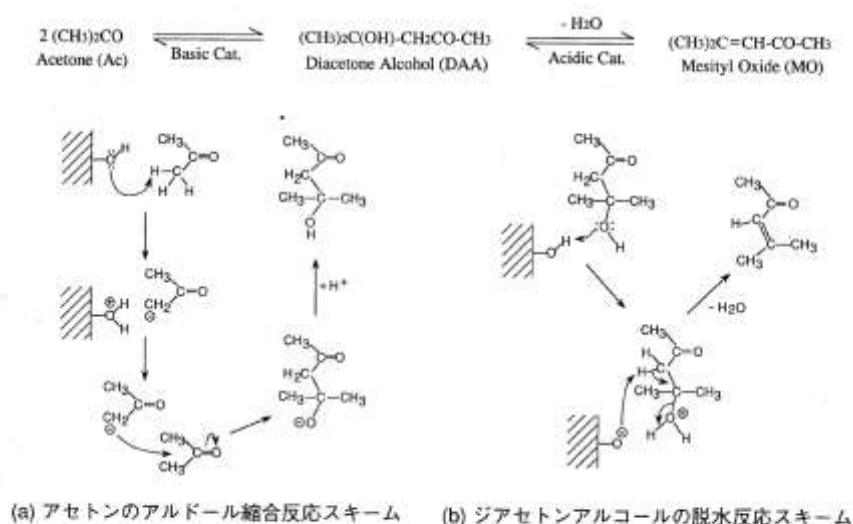


図20 アセトンのアルドール縮合反応と脱水反応

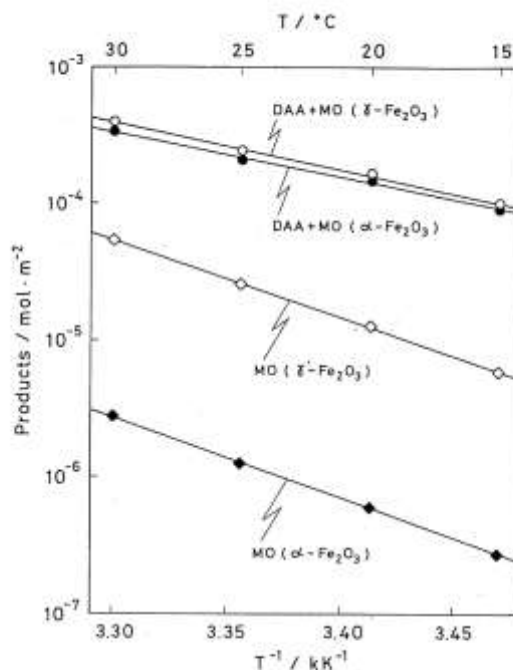


図21 Temperature dependences of the amounts of the reaction products of acetone after a reaction time of 15 hrs. Total amount of (DAA+MO) of maghemite(γ - Fe_2O_3): \circ ; total amount of (DAA+MO) of hematite(α - Fe_2O_3): \bullet ; amount of MO of maghemite(γ - Fe_2O_3): \diamond ; amount of MO of hematite(α - Fe_2O_3): \blacklozenge .

るDAA+MO生成は、 γ -酸化鉄の方が、 α -酸化鉄よりも僅かながら高い。一方、MOの生成は、 γ -酸化鉄が α -酸化鉄に比較して、はるかに高い。同様に、DAAは、塩基性触媒活性により逆アルドール縮合反応が促進されアセトンを生成、酸性触媒活性によりMOを生成する。この反応速度のアレニウスプロットを、図22に示す。 γ -酸化鉄のアセトン生成活性が、 α -酸化鉄より高い。脱水反応に伴うMO生成に関しても、 γ -酸化鉄の触媒活性は、 α -酸化鉄に比べはるかに高い。これは、 γ -酸化鉄表面の酸性触媒活性点（酸性表面水酸基）の活性が、 α -酸化鉄に比べ高いことによる。

γ -酸化鉄の酸性触媒活性が、 α -酸化鉄より高いことは、PZCならびにIEPの値から妥当であるが、塩基性触媒活性でも γ -酸化鉄の方が α -酸化鉄より高いことは、次記する表面水酸基の酸・塩基性の不均一性により説明される(13)。

1.1. 表面水酸基の酸・塩基性の不均一性

個々の表面水酸基の酸・塩基性と、結合している表面鉄イオンの結晶場との関係を、赤外線吸収スペクトルで検討した。

γ -酸化鉄の赤外線吸収スペクトルを、図23に示す。3690と3630 cm^{-1} に、孤立した表面水酸基の2つの伸縮振動の吸収バンドが見られる。この2つのバンドは、それぞれ、スピネル結晶の6配位の鉄イオンと4配位の鉄イオンに結合した孤立表面水酸基に帰属される。一方、 α -酸化鉄のスペクトルを、図24に示す。3660 cm^{-1} に、単一ながら、やや広い吸収バンドが見られる。この吸収は、孤立した隣接表面水酸基の摂動を受けない6配位の鉄イオンに結合した表面水酸基の伸縮振動モードに帰属される。

3600 cm^{-1} 以下のブロードなバンドは、水素結合の摂動を受けた水酸基の伸縮振動モードである。このブロードなバンドは、物理吸着水の水素結合の摂動に依るものでなく、隣接した表面水酸基間の横方向の水素結合による摂動を受けた水酸基の伸縮振動モードである。試料温度の上昇に伴い、孤立表面水酸基のバンドが明瞭になると対照的に、この水

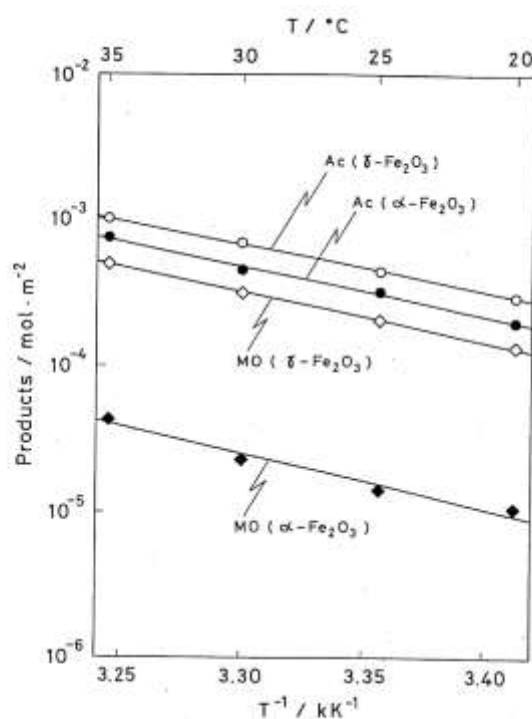


図22 Temperature dependences of the amounts of the reaction products of DAA after a reaction time of 10 hrs. Amount of acetone of maghemite (γ - Fe_2O_3): \circ ; amount of acetone of hematite (α - Fe_2O_3): \bullet ; amount of MO of maghemite (γ - Fe_2O_3): \diamond ; amount of MO of hematite (α - Fe_2O_3): \blacklozenge .

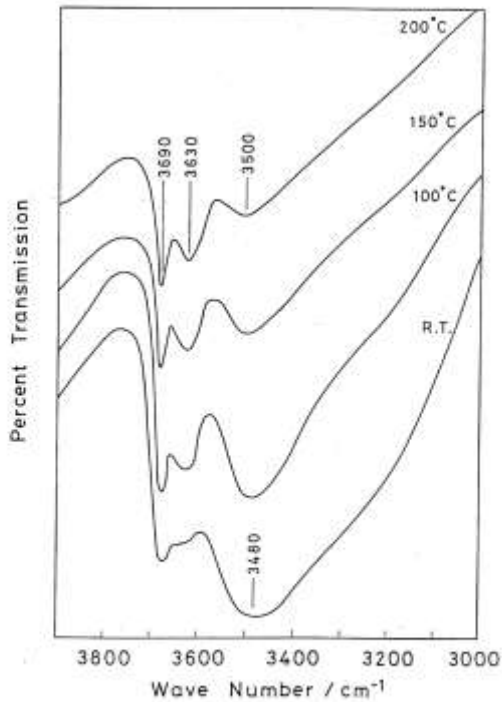


図 23 Infrared spectra of hydroxyl groups on the sample of maghemite (γ - Fe_2O_3).

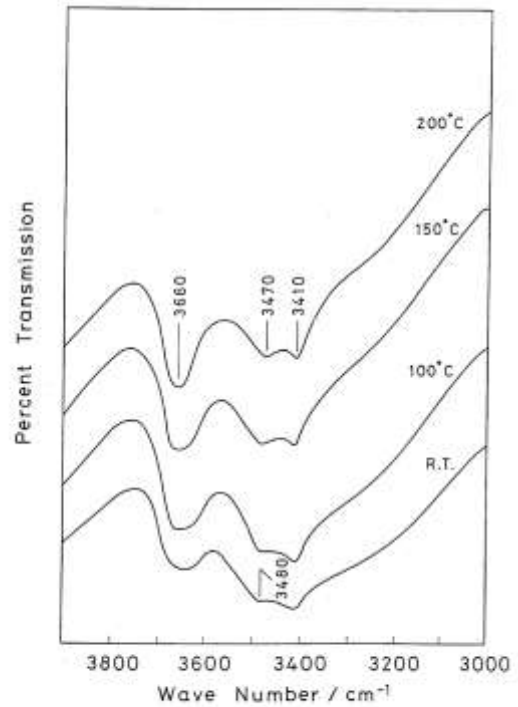


図 24 Infrared spectra of hydroxyl groups on the sample of hematite (α - Fe_2O_3).

素結合の摂動を受けた水酸基のバンドの強度は低下する。この試料温度の上昇に伴う表面水酸基の変化をモデル的に示したのが、図 25 である。化学吸着水の脱離のかたちで、表面から水酸基が除かれ、水素結合の摂動を受けた表面水酸基が減少すると共に、孤立表面水酸基が形成される。 γ -酸化鉄のこのバンドの波数値の平均値は、 α -酸化鉄のものより、高波数側にある。水素結合の摂動を受けた水酸基の伸縮振動は、水素結合の影響が大きいほど、低波数側にシフトすることが知られている。このことより、 γ -酸化鉄では、 α -酸化鉄より、隣接表面水酸基間の水素結合の弱いことが示唆される。これは、先に述べたように、 γ -酸化鉄の表面水酸基密度が α -酸化鉄より低く、 γ -酸化鉄の平均的な隣接水酸基間距離が α -酸化鉄より長いことで、合理的に説明できる。

赤外線吸収により求められた結果に基づいて、表面水酸基の酸・塩基性を、より詳細に調べ、固有酸解離定数 K_a ($\text{Fe-OH} = \text{Fe-O}^- + \text{H}^+$) の各表面水酸基の値の算定を行った。

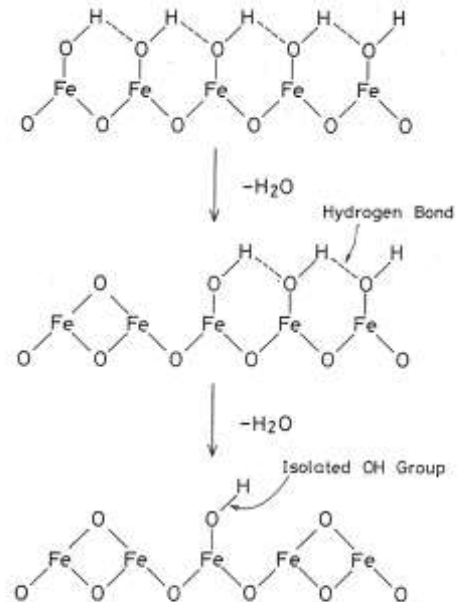


図 25 Schematic models of the formation of the isolated surface hydroxyl group by the dehydration of the lateral hydrogen bonded surface hydroxyl groups.

γ -酸化鉄並びに α -酸化鉄の pK_a は、それぞれ、 8.3 ± 0.3 並びに 10.2 ± 0.3 である (12)。 γ -酸化鉄には6配位の表面水酸基と4配位の表面水酸基があるから、これらの酸解離定数を、それぞれ、 $K_{a\gamma}$ 並びに $K_{at\gamma}$ とする。これらの数的比率が5:3であるので、 γ -酸化鉄の酸解離定数を、 $K_{a\gamma}$ として、これを、 $K_{a\gamma}$ と $K_{at\gamma}$ とで次式のように示され、さらに、 $K_{a\gamma} \ll K_{at\gamma}$ より、次式のように近似できる。

$$K_{a\gamma} = (5 K_{a\gamma} + 3 K_{at\gamma}) / (5 + 3) \approx 3/8 K_{at\gamma} = 10^{-8.3 \pm 0.3}$$

これより、 $pK_{at\gamma}$ の値は、 7.9 ± 0.3 と算定される。Goulden (14) は、水酸基の pK_a の値と伸縮振動の波数との間に直線関係を確認した。図 26 の Goulden plot を外挿することで、 $pK_{a\gamma}$ の値として、 12.5 ± 0.3 の値が得られる。

以上のように求められた酸解離定数は、 γ -酸化鉄と α -酸化鉄の6配位鉄の水酸基の酸・塩基性度の違いを明確にし、触媒活性の違いを合理的に説明する。 γ -酸化鉄の6配位鉄の水酸基が α -酸化鉄に比べ著しく高い塩基性を示す原因として、図 27 にモデル的に示したように、 γ -酸化鉄表面に沿って、隣接した4配位表面水酸基から6配位表面水酸基へ

(両水酸基は、あらゆる結晶面において常に隣接した位置関係にある) の電子移動が示唆される (15)。このような金属酸化物表面での電子移動としては、フッ素化したシリカ表面で隣接表面水酸基の酸性度が高まること、このような電子移動に基づくことが報告されている (16)。

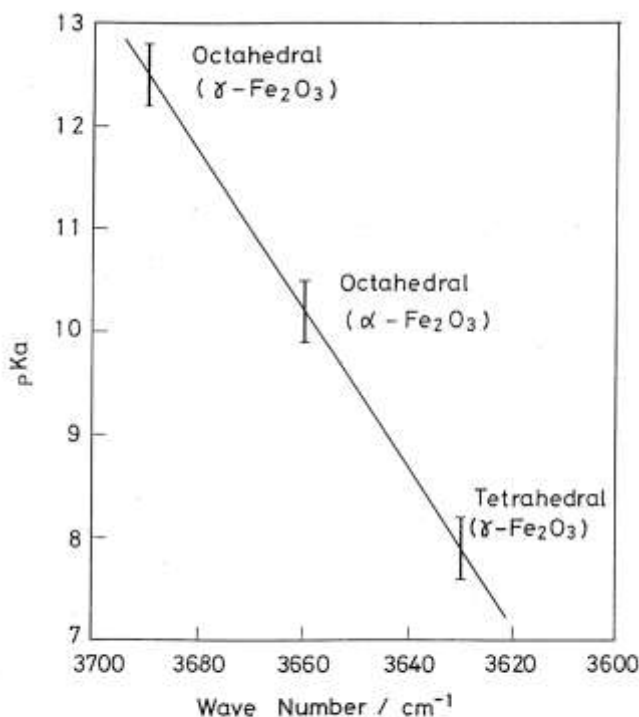


図 26 Goulden plot for the surface hydroxyl groups on maghemite (γ - Fe_2O_3) and hematite (α - Fe_2O_3).

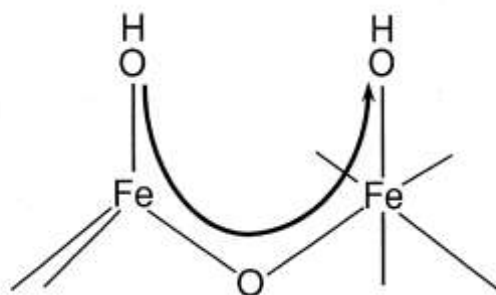


図 27 Schematic model of the electron transfer from the surface hydroxyl group bonded to the iron ion of the tetrahedral site to that of octahedral sites on maghemite (γ - Fe_2O_3).

1.2. 分散性向上のための表面改質

磁性粒子の分散性を向上させる手法として、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性系を含めた界面活性剤、ならびにシランカップリング剤、クロレートカップリング剤、などの表面改質剤が、特許的に公知である。ここでは、表面水酸基の化学反応性を利用した分散性向上の表面改質として、表1に示したチタネートカップリング剤による表面処理の検討を行った。チタネートカップリング剤は、求核反応性であり、塩基性水酸基と脱アルコールを伴う図28に示す反応を行う。この場合、上記の γ -酸化鉄表面の塩基性の高い水酸基は、この反応に有効と考えられ、この点に着目して検討を行なった。

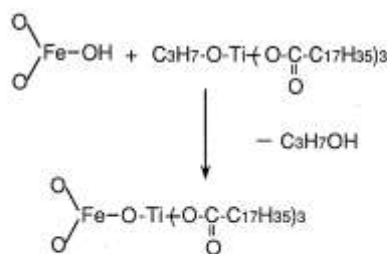


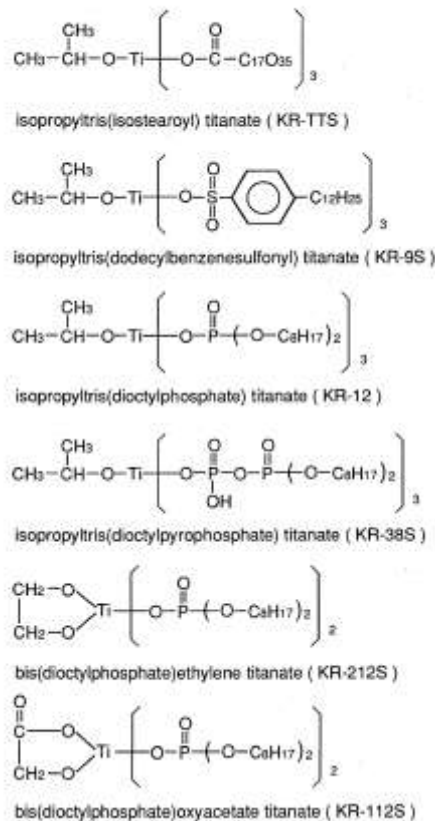
図 28 チタネートカップリング剤による表面改質反応

まず、チタネートカップリング剤の γ -酸化鉄磁性粒子表面への吸着反応の速度論的ならびに平衡論的な検討を行ない、粒子の分散性を与える表面吸着層の形成速度と吸着形態の影響を明らかにすることを目的に検討した。

反応速度の検討は、KR-TTS, KR-112S, KR-9Sについて行い、 γ -酸化鉄磁性粒子分散系の溶液側のチタネート濃度の時間変化を、図29に示す。ここで、チタネート(T)と表面の吸着サイト(S)との反応が、 $(T + S = TS)$ で示せるならば、反応速度式は、 $-d[T]/dt = k[T] \cdot [S]$ となり、 $[T]$ に対して1次となるはずであるが、実際、この関係の成立していることが、図29プロットより確認できる。そして、いずれのチタネートの場合も約2分で全反応量の50%が反応し、10分後には反応はほぼ収束している。この γ -酸化鉄表面とチタネートの反応は、非常に速いことが分かった。

吸着平衡については、図30のKR-TTSの吸着等温線およびラングミュアープロットが示すように、ラングミュアープロットより算出できる飽和吸着での分子占有面積は、 148 \AA^2 である。KR-TTS

表 3 Titanate Coupling Agents



は Ti にイソステアリン酸残基が 3 個結合している分子構造であるが、この値は、イソステアリン酸の配向した 2 次元の高密度充填状態の値である。又、この値は、先の検討より算定される γ -酸化鉄の表面の塩基性水酸基の表面密度 7.4 groups / nm² の値に比較して、十分に大きい値であり、チタネートは吸着サイトに規制されることなく、飽和吸着することが示される。そして、親油性の炭化水素基を外部に向けた高密度な 2 次元吸着形態が、極めて短時間に達成されることが確認できる。これにより、磁性粒子の分散性に大きく関与する粒子間のエントロピー効果による斥力が十分に機能することが期待できる。

チタネート処理した γ -酸化鉄粒子を用いて磁気テープを作製した。この磁気テープの静磁気特性の飽和磁束密度 (B_m)、角型比 (R_s = B_r / B_m) ならびに、保磁力 (H_c) の値を、表 3 に示す。飽和磁束密度の値は、粒子の分散性の一つの指標である、粒子の充填性の良否と密接な関係にある。角型比は、これも粒子の分散性の指標の配向磁界に対する粒子の配向応答性の良否と密接な関係にある。これらの値よりチタネート処理が、磁気テープの磁気特性向上に有効であることが示される (17, 18)。

13. おわりに

今まで明確にされていなかった γ -酸化鉄磁性粉の表面の性質を、同質多形の α -酸化鉄と比較検討し、明きらかにした。これを通して、表面の化学種 (表面水酸基、吸着水、吸着イオン) の性質に及ぼす、下地のバルク結晶の性質の影響を明らかにすることができた。磁気記録媒体の記録密度は年々向上しており、それに伴い、磁性粒子は微細化しており、その表面の性質は、より重要となる (19, 20)。このような状況は、ほかの複合材料系でも同様と考えられる。本講では、対象を酸化鉄粒子の表面に限定したが、他の金属酸化物粒

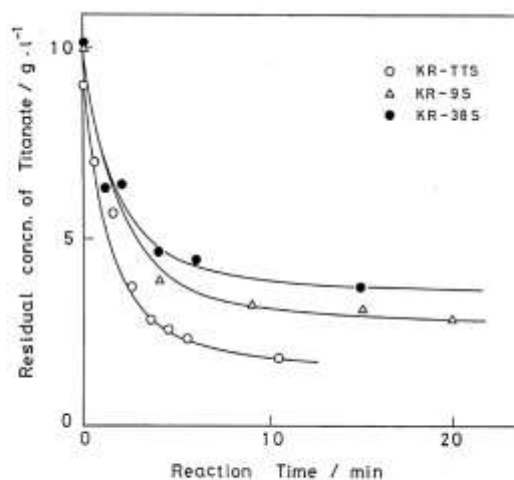


図 29 チタネート/磁性粒子系における残留チタネート濃度と反応時間の関係

表 4 磁気テープの磁気特性

試料	B _m (gauss)	R _s (%)	H _c (Oe)
KR-TTS	1470	83	370
KR-9S	1600	84	366
KR-12	1370	82	370
KR-38S	1670	83	365
KR-212S	1340	85	370
KR-112S	1570	85	372
Lecithin	1210	81	352

子の表面を扱う場合にも役立つ、考え方あるいは解析手法が含まれているのではないかと考えられ、参考になることがあれば幸いである。

1 4. 参考文献

- (1) 渡辺春夫, "オーディオ・ビデオテープと材料", ソニー中央研究所編, "ソニー中央研究所", p 121, 三田出版 (1991).
- (2) 瀬戸順悦, 渡辺春夫, "磁気記録材料", 竹田政民, 篠原功, 草川英昭, 廣橋亮 編, "情報記録システム材料", p 243, 学会出版センター (1989).
- (3) 渡辺春夫, "微粉体の表面化学", 日本化学会コロイドおよび界面化学部会編, "第7回現代コロイド・界面化学基礎講座", p 25 (1991).
- (4) H. Watanabe and J. Seto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 3067 (1988).
- (5) H. Watanabe and J. Seto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 59, 2683 (1986).
- (6) H. Watanabe, J. Seto, and Y. Nishiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 2751 (1993).
- (7) G. A. Parks, *Chem. Rev.*, 65, 177 (1965).
- (8) R. H. Yoon, T. Salman, and G. Donnay, *J. Colloid Interface Sci.*, 70, 483 (1979).
- (9) K. Tanaka and A. Ozaki, *J. Catal.*, 8, 1 (1967).
- (10) T. W. Healy and D. W. Fuerstenau, *J. Colloid Sci.*, 20, 376 (1965).
- (11) J. M. Trautmann, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 992.
- (12) H. Watanabe and J. Seto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, 2916 (1990).
- (13) H. Watanabe and J. Seto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 2411 (1991).
- (14) S. D. J. Goulden, *Spectrochim. Acta*, 6, 129 (1954).
- (15) H. Watanabe and J. Seto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 66, 395 (1993).
- (16) I. D. Chapman and M. L. Hair, *J. Catal.*, 2, 145 (1963).
- (17) K. Kawasumi, H. Watanabe, and J. Seto, USP 4330600 (1982).
- (18) H. Watanabe, K. Kawasumi, and J. Seto, *J. Jpn. Colour Mater.*, 68, 21 (1995).
- (19) H. Watanabe and J. Seto, *Appl. Catal.*, 134, 217 (1996).
- (20) 渡辺春夫, 佐藤文彦, 今井潤, 森誠之, *表面技術*, 46, 59 (1995).