

平成 24 年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	高分子電解質及び界面活性剤の吸脱着挙動がサスペンション中の粒子集合状態及び諸特性に及ぼす影響
研究期間	平成 23 年 4 月 1 日～平成 25 年 3 月 31 日
研究機関・所属 研究者名	名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻 森 隆昌

1. 平成 24 年度研究成果の概要

平成 24 年度は、高分子電解質及び界面活性剤のセラミックス微粒子への吸着量を測定する際に、サンプリングの方法が吸着量測定結果に及ぼす影響について実験的に考察した。2通りのサンプリング方法でスラリーから溶媒をサンプリングし、アルミナ粒子へのポリカルボン酸の吸着量を測定した。1つは、スラリーを遠心分離し、形成された上澄みを採取し、もう1つは、開発したクロスフロー濾過タイプのセラミックスフィルターを通して上澄みを採取した。ポリカルボン酸の添加量をパラメータとし吸着量測定結果に及ぼすサンプリング方法の影響を検討した。その結果、クロスフロー濾過タイプのサンプリング方法を用いることで、粒子の沈降に伴い形成される堆積層内に未吸着のポリカルボン酸が取り込まれる影響を抑えて吸着量測定を行うことができた。今回使用したポリカルボン酸は分子量が数千程度でサンプリングの影響は小さかったが、分子量の大きなポリマーの吸着量測定や、粒子濃度が極めて高いスラリーの吸着量測定では、新サンプリング方法は有効になってくるものと考えている。

## 2. 助成期間内での研究成果の概要

### 1. 緒言

セラミックス湿式成形や各種電池電極材料の製造プロセスでは、液中に微粒子を懸濁させたスラリーから製品が作られるため、液中での粒子の集合状態がプロセスの効率や最終製品の性能に大きな影響を及ぼす。一般的に粒子の集合状態を制御する目的で、スラリー調製時には、高分子電解質などの分散剤が添加される。これまでの研究で、分散剤添加量が増加すると、粒子の集合状態は網目構造、良分散状態、塊状凝集状態と変化することが報告されているが、どの程度分散剤を添加すれば目的とする粒子の集合状態が得られるかは定量的には明らかにされておらず、現場ではスラリー調製を少なからず勘と経験に頼らざるを得ないというのが現状である。このような粒子の集合状態を決定する重要な因子の一つは、粒子に対する分散剤の吸着量であると考えられる。高分子電解質分散剤の吸着が物理吸着であれば、吸着量は分散媒(上澄み)中の分散剤濃度に依存するが、我々が試料粉体にアルミナ粒子、分散剤にポリカルボン酸アンモニウムを用いて分散剤の吸着量測定を行ったところ、吸着量は吸着平衡時の分散媒中の分散剤濃度では整理できず、粒子濃度によらず単位粒子質量あたりの分散剤添加量のみ依存するという結果が得られた。

そこで本研究では、まずこのような現象が高分子電解質特有のものかを検証すること、及びそのメカニズムを明らかにすることを試みた。そのために、ポリカルボン酸と同じくカルボキシル基を持ち、低分子量の界面活性剤であるラウリン酸を用いて吸着量測定および脱着試験を行い、その結果を高分子電解質の吸着量測定結果及び脱着試験と比較することで、高分子電解質の吸着形態について考察、検証した。

さらに分散剤吸着量が粒子沈降挙動に及ぼす影響について検討するため、広い粒子濃度範囲で、単位粒子質量あたりの分散剤添加量を揃えて調製したスラリーの重力沈降実験を行い、粒子の沈降挙動を観察した。

### 2. 実験方法

#### 2.1 高分子電解質の吸着量測定・重力沈降実験

試料粉体には平均粒子径  $0.48 \mu\text{m}$  の易焼結アルミナ (AES-11E, AES-12 共に住友化学製)、分散剤にはポリカルボン酸アンモニウム (セルナ D-305, 中京油脂製)、分散媒には蒸留水を用いた。これらを全量  $350\text{mL}$  で目的の濃度となるように計量・混合し、 $1\text{h}$  ボールミル混合した後、 $10\text{min}$  真空脱泡を行い実験用スラリーとした。

調製したスラリーを二つに分け、一方は遠心分離して得られた上澄み中の高分子電解質量(平衡濃度)を、全有機炭素量分析装置(東レエンジニアリング製, TOC-650)を用いて測定し、吸着量を求めた。もう一方は、内径  $40\text{mm}$  のアクリル製沈降管にスラリー高さが  $150\text{mm}$  となるように投入し、粒子の沈降挙動を観察した。

## 2.2 高分子電解質を用いた脱着試験

上記のアルミナ粒子と分散剤を用いて調製したスラリーを2日間静置した後に、上澄みを採取し、採取した上澄みと等量のNaOH水溶液を加え、10 min超音波バス中で攪拌し、再び重力沈降後に上澄みを採取した。採取した上澄み中の分散剤量を、全有機炭素量分析装置を用いて測定した。粒子濃度は10 vol%，分散剤添加量は $1.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ とした。

## 2.3 界面活性剤の吸着量測定・重力沈降実験

試料粉体に易焼結アルミナ (AES-11E)，界面活性剤にラウリン酸ナトリウム，分散媒には蒸留水を使用した。所定の濃度に調整した界面活性剤溶液とアルミナ粒子を混合して，超音波バス中で10 min攪拌した後，吸着平衡に達するまでマグネチックスターラーで3日間攪拌した。調製したスラリーを二つに分け，一方は遠心分離して得られた上澄み中の界面活性剤量(平衡濃度)を，全有機炭素量分析装置を用いて測定し，吸着量を求めた。もう一方は，内径40 mmのアクリル製沈降管にスラリー高さが150 mmとなるように投入し，粒子の沈降挙動を観察した。粒子濃度は5.0 vol%，界面活性剤添加量は $5.0 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ とした。

## 2.4 界面活性剤の脱着試験

上記の2.3と同様に調製したスラリーを1日静置して粒子を沈降させ，上澄みを採取し，採取した上澄みと等量の蒸留水，もしくはNaOH水溶液を加えた。その後，再度，マグネチックスターラーで攪拌，静置し，上澄みを採取した。採取した上澄み中の界面活性剤量を，全有機炭素量分析装置を用いて測定し，界面活性剤の吸着量および分散媒中の界面活性剤の希釈，pH変化にともなう脱着量の変化を求めた。粒子濃度は5.0 vol%，界面活性剤添加量は $5.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 高分子電解質の吸着に及ぼす微量添加元素の影響<sup>2)</sup>

分散剤にポリカルボン酸アンモニウムを用いた時の吸着量測定の結果をFig. 1に示す。AES-12では分散剤添加量が約 $3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$ で飽和吸着に達したが，AES-11Eでは極大値を持ち，それ以上分散剤を多く添加量すると吸着量が減少するという特徴的な形の吸着等温線が得られた。また，AES-12を用い，Mgを粒子1 gあたり0.25 mgとなるように $\text{MgCl}_2$ を添加すると，吸着等温線はAES-11Eのものとはほぼ重なった。この結果より，焼結助剤として加えられたMgが溶出して分散剤の吸着に影響を及ぼすこと，分散媒中のMgの影響により吸着等温線が極大値を持つようになることが分かった。分散媒中にMgイオンが存在する場合，Mgイオンの濃度によって高分子のコンフォメーションが変化する。そのため，高分子一分子が粒子表面で占める面積が変化し，極大値が現れたと考えられる。

### 3.2 界面活性剤の吸脱着挙動<sup>3)</sup>

Fig.2 に界面活性剤を用いて調製したスラリーの吸着量測定の結果、およびスラリーを1ヶ月重力沈降させたときの堆積層充填率を示す。

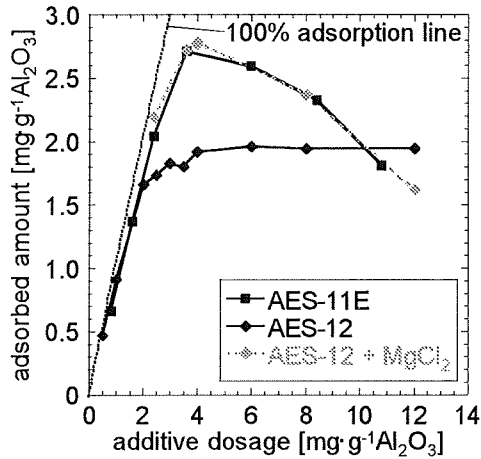


Fig.1 吸着に及ぼすMgイオンの影響

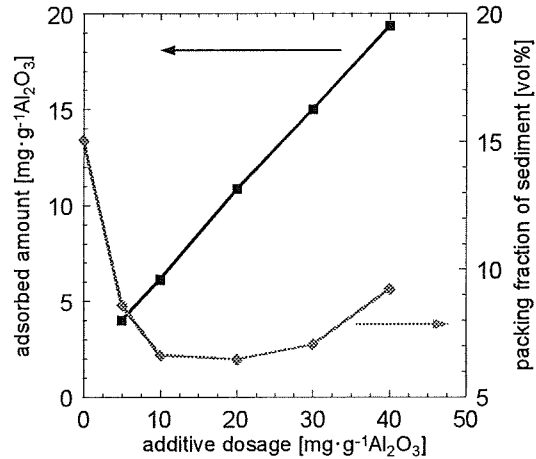


Fig.2 界面活性剤の吸着挙動

吸着量測定では、飽和吸着点は現れず、界面活性剤添加量を増加させるほど吸着量も増加するという結果が得られた。堆積層の充填率は、界面活性剤を添加していないスラリーで約15 vol%と、空隙の多い構造を作っているが、界面活性剤を加えることで堆積層の充填率は10 vol%以下となり、さらに空隙を多く含む構造を作っていることがわかった。また、添加量が20 mg·g<sup>-1</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>までは、添加量が増加するほど堆積層の充填率は低くなり、20 mg·g<sup>-1</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を超えて添加すると、徐々に堆積層の充填率は高くなった。以上のことから、ラウリン酸は親水基のカルボキシル基を粒子側に向けて吸着しており、添加量が20 mg·g<sup>-1</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>までの少ないときにはラウリン酸の疎水基が液側に向くため、添加量が増加するほど粒子が凝集して堆積層の充填率が下がり、20 mg·g<sup>-1</sup>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を超えて添加すると、ラウリン酸が二層に吸着して親水基が液側に向くため、添加量が増加するほど充填率の高い堆積層が得られたのだと考えられる。

Fig.3 に、蒸留水及びNaOH水溶液を加えた場合の脱着量と、界面活性剤を加えていないときのアルミナ粒子のゼータ電位を示す。蒸留水で希釈する毎に界面活性剤の濃度は低下するが、吸着量に変化はなく、ほぼ一定の値となることがわかった。これより、アルミナ粒子とラウリン酸の吸着量も、分散媒中の界面活性剤濃度に依存せず、界面活性剤は粒子に強く吸着していると言える。一方、スラリーのpHが大きくなると吸着量が減少し、界面活性剤の脱着が起こることわかった。スラリーのpHが大きくなるほど粒子はマイナスに強く帯電するため、同じマイナスの電荷を持ったラウリン酸との静電反発力が強く働き、脱着が起こったと考えられる。

### 3.3 高分子電解質の吸着機構<sup>3)</sup>

次に、高分子電解質を用いて脱着試験を行った結果をFig.4に示す。

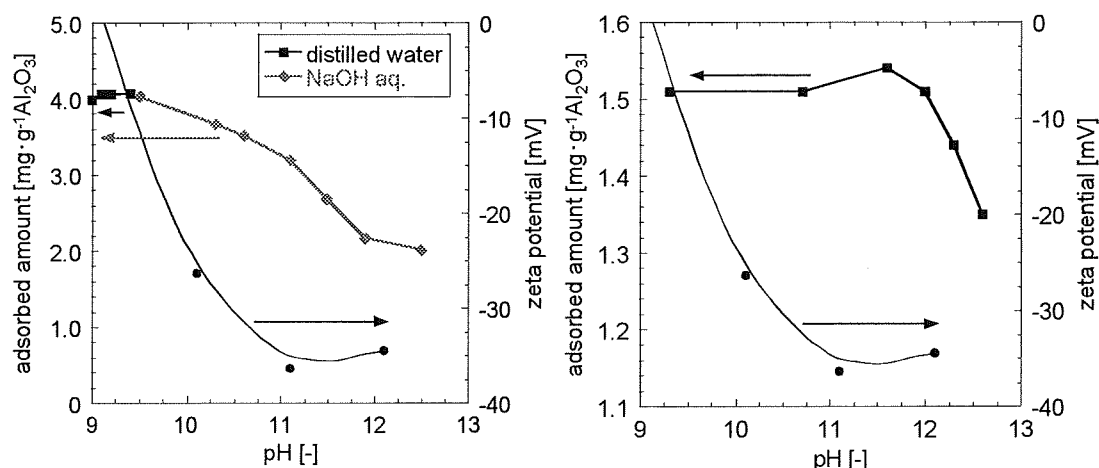


Fig.3

高分子電解質を用いた場合でも、pH を大きくし、粒子をマイナスに帯電させることで脱着が起こることがわかった。したがって、アルミナ粒子とポリカルボン酸の吸着も静電的な力で吸着していると考えられる。ポリカルボン酸を用いた場合は、ラウリン酸を用いたときと異なり、pH 12 まではほぼ一定の吸着量となり、それ以上 pH を大きくした場合にのみ脱着が起こるが、これはポリカルボン酸が一分子中に多数の吸着サイトを持っており、一部の吸着サイトが脱着しても、残りの吸着サイトがまだ強く吸着していることが原因であると考えられる。

### 3.4 高分子電解質の吸着量が粒子集合状態に及ぼす影響<sup>4)</sup>

Fig.5 に沈降終了時の堆積層の充填率を示す。分散剤添加量の少ない  $1.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$  のスラリーでは、粒子間に強い引力が働いているため、充填率の低い堆積層が得られた。特に高濃度のスラリーでは粒子が管底部から網目状に繋がった連続体となり、堆積層の充填率は初期濃度より僅かに高いだけとなった。これより、粒子の沈降挙動は粒子濃度に対して不連続的に変化する可能性があることがわかる。分散剤添加量  $2.4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$  でも同様に、充填率の低い堆積層が得られ、高濃度のスラリーでは  $1.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$  の堆積層とほぼ同じ充填率となった。ただし、分散剤の効果が現れ始めたことにより、低濃度のスラリーでは  $1.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$  より充填率の高い堆積層が得られた。これは分散剤添加量を増やしたことで吸着量が増加し、分散剤の効果が一部の粒子に現れたためだと考えられる。通常、粒子の凝集速度は粒子衝突回数、つまり粒子濃度に依存する。粒子が引力のみを持つ場合は、粒子は衝突すれば凝集するが、反発力を持つ粒子と引力を持つ粒子が混在する場合は、引力を持つ粒子と衝突した場合のみ粒子は凝集する。2.5 vol%のスラリーでは 5.0, 10 vol%のスラリーに比べて粒子の凝集が起こりにくいため、沈降パターンに変化が表れたと考えられる。良分散状態で粒子の沈降が進む  $3.6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{Al}_2\text{O}_3$  以上の添加量では、どの粒子濃度でも充填率が約 0.5 と高くなった。

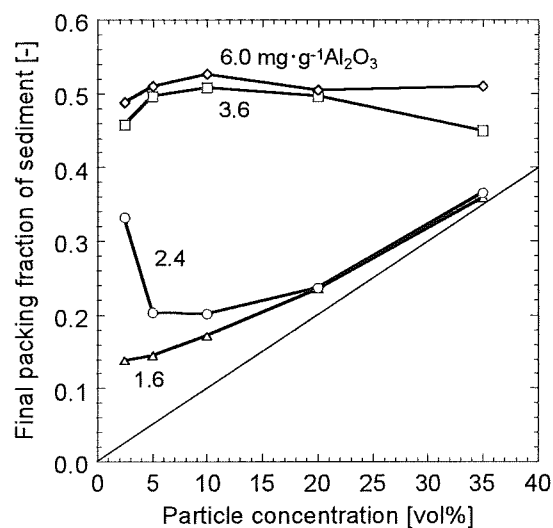


Fig.5

#### 4. 結言

高分子電解質及び界面活性剤の吸脱着挙動がスラリー中の粒子集合状態及び諸特性に及ぼす影響を明らかにするために、代表的なアニオン性の高分子電解質であるポリカルボン酸と、同じ官能基を持った単純な構造の界面活性剤であるラウリン酸を用いて吸着量測定および脱着試験を行った。さらに調製したスラリー中の粒子集合状態を、重力沈降法などで評価した。その結果、分散剤の吸着量が分散剤添加量のみ依存するとは一概に言えず、吸着量は焼結助剤の微量添加元素の有無や使用する分散剤の分子量、粒子濃度の影響を受けて複雑に変化することが示された。また、粒子の沈降挙動は粒子濃度に対して不連続的に変化する可能性があること、粒子の沈降挙動は分散剤添加量に対しても飽和吸着量を境にして不連続に変化し、僅かな添加量の違いで劇的に沈降挙動を変化させる境界が存在する可能性があることも示された。

#### 5. 謝辞

本研究にご支援頂いた粉体工学情報センターに感謝申し上げます。また本研究は助成期間中に著者が在籍した名古屋大学大学院工学研究科物質制御工学専攻椿研究室で実施したもので、共同研究者の椿淳一郎名誉教授、木口崇彦助教に多大なるご支援を賜りました。ここに記して謝意を表します。

### 3. 研究発表

#### 論文

- 1) 木口 崇彦、稲嶺 育恵、佐藤根 大士、森 隆昌、椿 淳一郎；「分散剤の添加量が粒子沈降挙動に及ぼす影響」、粉体工学会誌、47 (9), 616-622 (2010)
- 2) 木口 崇彦、田中 大志、森 隆昌、椿 淳一郎、佐藤根 大士、「高分子電解質分散剤の立体配座とマグネシウムイオンがスラリー中粒子への吸着現象に及ぼす影響」、粉体工学会誌、49 (2), 100-107 (2012)
- 3) 木口 崇彦、森 隆昌、椿 淳一郎、「アルミナ粒子へのカルボン酸塩の吸脱着機構の解明」、粉体工学会誌、49 (4), 274-280 (2012)

#### 学会発表

- 1) Takayoshi Kiguchi, Takamasa Mori, Junichiro Tsubaki  
“Effect of Dispersant Molecular Structure on Adsorption Behavior to Alumina Particles”  
THE 9TH INTERNATIONAL MEETING OF PACIFIC RIM CERAMIC SOCIETIES  
Cairns Convention Centre, Australia (2011)
- 2) 木口崇彦, 森隆昌, 椿淳一郎  
『分散剤の分子構造が粒子への吸着挙動に及ぼす影響』  
日本セラミックス協会第24回秋期シンポジウム  
北海道大学(札幌), 2012
- 3) Takayoshi Kiguchi, Takamasa Mori, Junichiro Tsubaki  
“Dispersion and Aggregation Behavior of Alumina particles in Aqueous Slurries with Polycarboxylate”  
5th Asian Particle Technology Symposium  
National University of Singapore, 2012