

### 種々の粒子表面へ対する高分子電解質吸着挙動の解明

KITAMURA, Kenta / 北村, 研太

---

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

4

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013378>

# 種々の粒子表面へ対する 高分子電解質吸着挙動の解明

INVESTIGATION OF ADSORPTION BEHAVIOR OF  
POLYELECTROLYTES ONTO VARIOUS PARTICLE SURFACES

北村研太

Kenta KITAMURA

指導教員 森隆昌

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

It is well known that the product properties fabricated in material processes strongly depend on the particle packing structure. [1~8] In this paper, we have tried to investigate the adsorption mechanism of the polymer to the particle surface in order to establish the slurry preparation guidelines to achieve the desired particle dispersion state. We measured the adsorbed amount of polymer, and discussed its effect on packing and flow characteristics of carbon and alumina aqueous slurries in which added Na-CMC, Na-PAA, and Sodium stearate. It was found that Na-CMC was suitable to disperse carbon powder while Na-PAA was suitable to disperse alumina powder. From the adsorption of sodium stearate, it was indicated that the hydrophobic group of sodium stearate molecule should adsorb onto carbon surface, suggesting Na-CMC also adsorbed to carbon due to hydrophobic interaction. These results were completely different from the results of alumina. [9] We can conclude that changing the hydrophobicity of adding polymer to particles with different hydrophobicity should be effective to disperse particles well in aqueous media.

**Key Words :** dispersion control, aqueous particle slurry, carbon

## 1. はじめに

電池電極や燃料電池セパレーター、セラミックスなど、粉体から作られる様々な製品の特性は、原料粒子の充填構造に依存することが知られている [1~8]。製品中の粒子充填構造を制御する為、湿式プロセスでは高分子電解質添加、pH 調整、溶媒の変更等によって、原料粒子の液中での分散・凝集状態を変化させている。しかしながら、スラリーを扱う産業現場では、技術者の勘や経験に頼って、スラリー最適化が行われている場合がほとんどである。

そこで本研究では粒子表面に対する高分子電解質の吸着メカニズムを解明し、所望の粒子分散状態を実現するスラリー調製指針を確立する事を目的とする。その第一歩として、近年需要の高まっている水系スラリーを対象として、使用する粒子の表面特性及び添加する高分子電解質の構造が、分散剤の吸着、スラリーの充填特性、流動特性に及ぼす影響を検討した。

## 2. 実験

### (1) スラリー調製

試料粉体にグラファイト（伊藤黒鉛工業株式会社、鱗片状黒鉛 Z-5F, 平均粒径 3.76  $\mu\text{m}$ , BET 比表面積 10.9  $\text{m}^2/\text{g}$ ）、アルミナ（Fujimi Inc, White Fused Alumina # 8000, 平均粒径 1.20  $\mu\text{m}$ , 比表面積 1.62  $\text{m}^2/\text{g}$ ）の2種類を用いた。分散剤として高分子電解質の Na-CMC (Fig.1 A, カルボキシメチルセルロースナトリウム, 東京化成工業株式会社, 平均分子量 100000, エーテル化度 0.65), PAA (Fig.1 B, ポリアクリル酸, 東亜合成株式会社, 平均分子量 25000, ※水酸化ナトリウム (和光純薬工業 1.0 mol/L) で中和し, Na-PAA [ポリアクリル酸ナトリウム] として用いた。), 低分子量界面活性剤の SS (Fig.1 C, ステアリン酸ナトリウム [Sodium stearate], 和光純薬工業株式会社) の3種類を用いた。分散媒にはイオン交換水を用いた。

調製したい粒子濃度・高分子電解質添加量・イオン濃度となるように高分子電解質とイオン交換水、塩化ナトリウム (和光純薬工業) を計量 (粒子濃度 5.0, 10.0 vol% , 高分子電解質添加量 Na-CMC, Na-PAA  $4.0 \times 10^{-5} \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{particle}$ , SS 1.0, 2.5,  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{particle}$ ) し、イオン

交換水と高分子電解質を混ぜ、超音波バスにて5分間超音波攪拌し、高分子電解質溶液を調製した。高分子電解質溶液と試料粉体を混合、均一になるまでスターラー攪拌後、自転ミキサー（株式会社シンキー、あわとり練太郎）で公転2000 rpmの条件の下、15分間分散処理した。その後、水酸化ナトリウム（和光純薬工業 1.0 mol/L）を用いpH調整（グラファイト pH 7.5, アルミナ pH 9.0 ※ゼータ電位 [Fig.2] を揃えるため。）を行い、パラフィルムで封をした後、吸着平衡に達するまで数日間スターラー攪拌した。

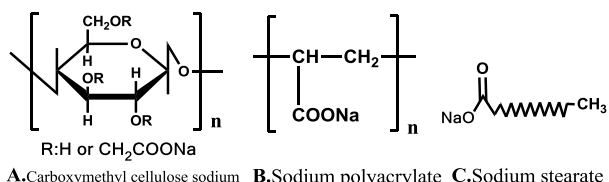


Fig.1 Polymer type

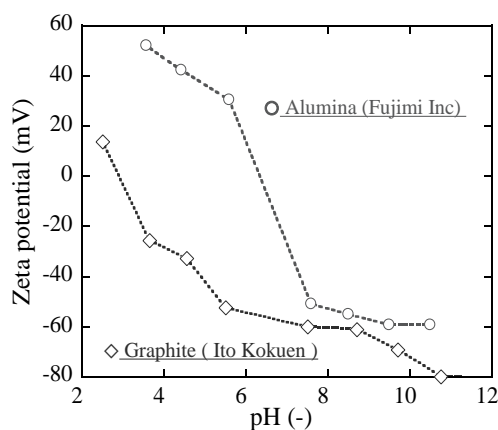


Fig.2 Zeta potential (Graphite, Alumina)

### (2) スラリー特性評価

#### a) 高分子電解質吸着量測定

調製後のスラリーから粒子を取り除く為、遠沈管（ポリプロピレン製、内容量 15 mL）にスラリーを封入し、遠心分離機を用い 4200 rpm にて 90 分間遠心沈降させ、上澄みを PTFE 濾紙（ADVANTEC、孔径 0.1 μm）で濾過した。濾過後の溶液を TOC（島津サイエンス、TOC-V）により分析し、粒子に吸着しなかった高分子電解質量を計測し、仕込み高分子電解質量から減ずることで吸着量を算出した。

#### b) 流動特性評価試験

調製後のスラリーについて共軸二重円筒型回転粘度計（Rheolab QC, Anton Paar 社）を用い、せん断速度の変化に対するせん断応力を測定することで、流動曲線を作成した。測定条件として、測定セルは 25 °C に保ち、せん断速度は線形的に 180 秒の間に、最大せん断速度の 1000 (1/s) にまで上昇させ、同様に 0 (1/s) まで降下させた。

### c) 遠心沈降試験

調製後のスラリーを試験管（ガラス製、長さ 120mm、内径 12 mm）に 8.0 mL 投入し、パラフィルムで封をした。遠心分離機（コクサン社、H-27F）を用いて 500 rpm で遠心沈降させ、数分毎に定規にて四ヶ所の堆積層の高さを測定、デジタルカメラ（Canon, Power Shot SX1 IS）にて堆積層の様子を撮影した。堆積層の最終的な平衡高さから最終充填率を計算した。

## 3. 結果・考察

### (1) スラリー特性評価

#### a) 高分子電解質吸着量測定

各スラリーについて、それぞれの吸着量をとったグラフを Fig.3 に示す。この結果より CMC は、PAA よりもグラファイト表面に吸着しやすい事が分かる。CMC, PAA 共に親水基はカルボキシル基である事から、これは CMC が分子内に大きな環状構造を持つ事に起因する疎水性相互作用による吸着であると考えられる。

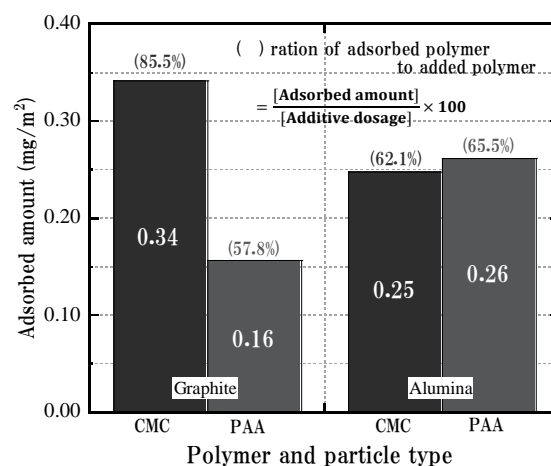


Fig.3 Adsorbed amount of polymers

#### b) 流動特性評価試験

縦軸にせん断応力、横軸にせん断速度をとった結果を Fig.4,5 に示す。この結果より、PAA よりも CMC の方がグラファイトの分散には適しており、CMC よりも PAA の方がアルミナの分散に適している事が分かる。

Fig.3 の吸着量の結果より、CMC の方がグラファイトの分散に適しているのは、CMC の方が吸着量が多い事、分子内に大きな環状構造を持つ事に起因する立体障害による効果であると考えられる。

また、Fig.3 よりアルミナに PAA と同程度の CMC が吸着しているが、Fig.5、より分散していない事が分かる。

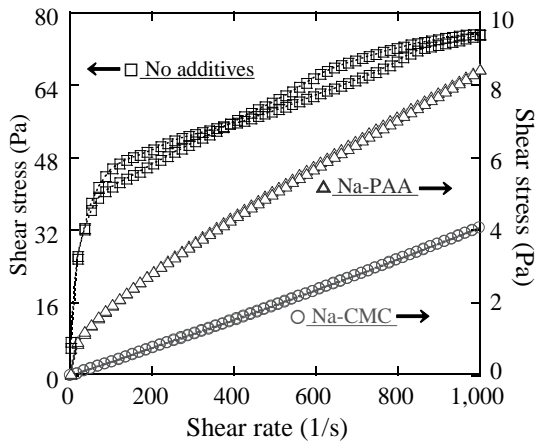


Fig.4 Effect of type of additives on flow curves (Graphite)

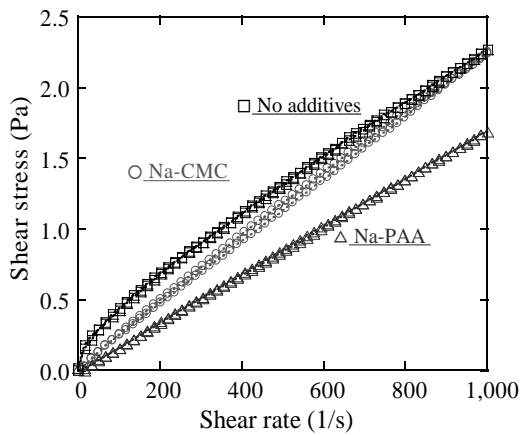


Fig.5 Effect of type of additives on flow curves (Alumina)

### c) 遠心沈降試験

500 ~1000 分間遠心沈降した結果、粒子はほぼ完全に沈降し、堆積層の高さの変化も無くなった。沈降中のスラリーをデジタルカメラで撮影した一部を Fig.6,7 に、最終状態の堆積層をデジタルカメラで撮影し写真を Fig.8 に、分散剤の種類による最終充填率の違いを Fig.9, 10 に示す。Fig.9 より、3-(1)-b) で述べたのと同様、CMCの方がグラファイトの分散に、PAAの方がアルミナの分散に適している事がわかる。

Fig.3よりアルミナにPAAと同程度のCMCが吸着しているが、Fig.8, Fig.9より分散していない事が分かる。この事から3-(1)-b)で述べたのと同様、親水性の高い粒子に親水性の低い分散剤を添加し、吸着させても分散効果を得られない事が分かる。これは、CMCの方がPAAよりも単位質量あたりに持つカルボキシル基が少ない為、静電相互作用による斥力が得られないからであると考えられる。

Fig.10より、ステアリン酸ナトリウムを添加したスラリーの方が添加していないスラリーよりも分散している事が分かる。この事からグラファイトにはFig.11(a)のようにステアリン酸ナトリウムの疎水基側が吸着している事

が分かる。これは Fig.11 (b) のように静電相互作用で親水基が吸着するアルミナ<sup>[9]</sup>と異なり、疎水性の強い粒子には疎水性相互作用の方が強く働く事が分かる。

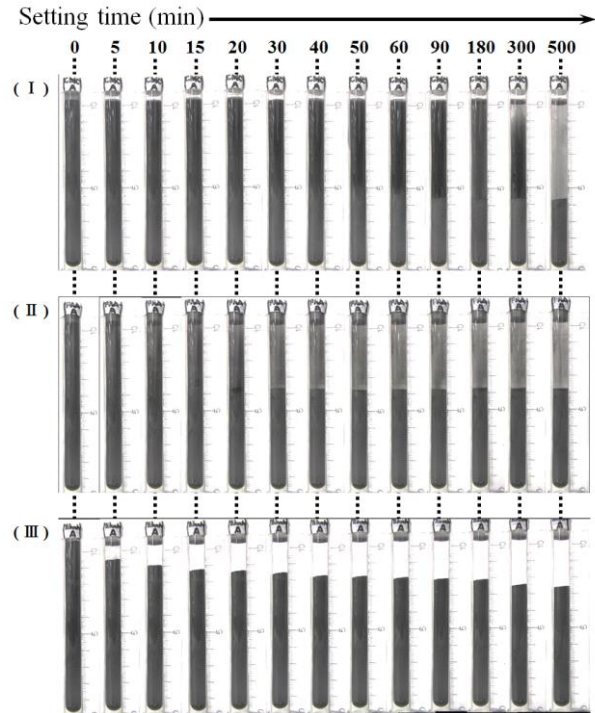


Fig.6 Sedimentation patterns observed by digital camera  
(I) Graphite : Na-CMC  
(II) Graphite : Na-PAA  
(III) Graphite : No Additive

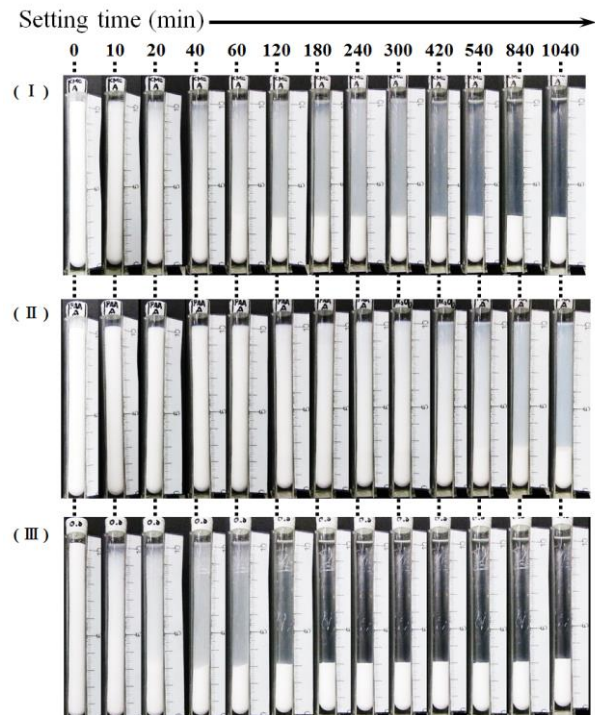


Fig.7 Sedimentation patterns observed by digital camera  
(I) Alumina : Na-CMC  
(II) Alumina : Na-PAA  
(III) Alumina : No additive

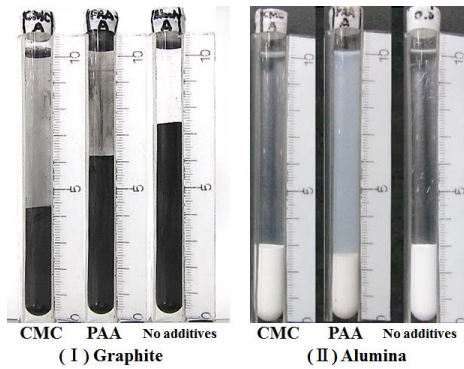


Fig.8 Photo of final sediment

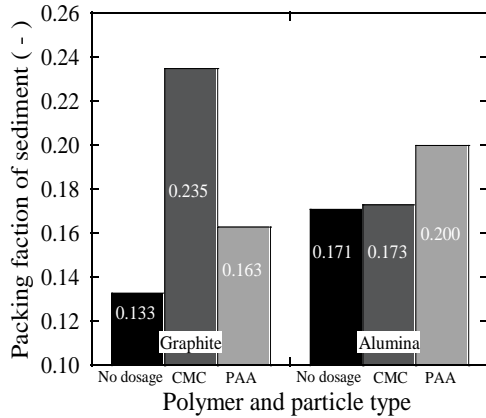


Fig.9 Effect of additive dosage on packing fraction of sediment

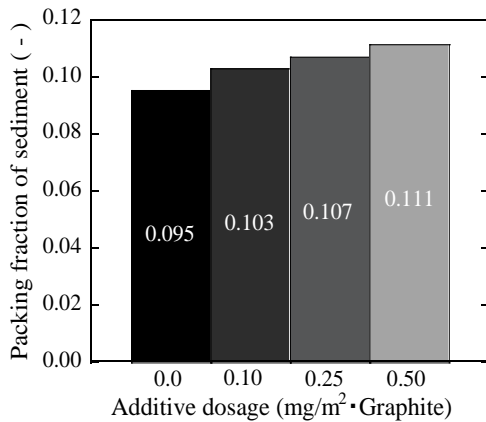


Fig.10 Effect of additive dosage on packing fraction of sediment

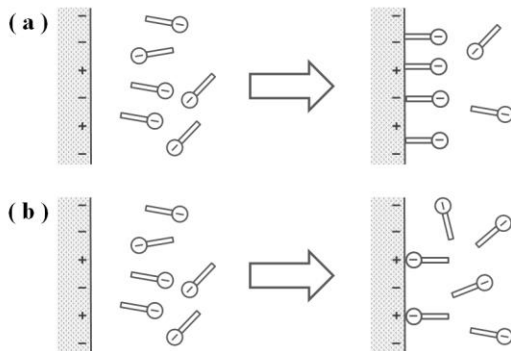


Fig.11 Schematic illustration of adsorption mechanism  
(a) Graphite surface (b) Alumina surface

#### 4. 結言

本研究では、親水性の異なる2種類の粒子に対し、親水性・立体構造の異なる2種類の高分子電解質を添加することで、粒子の表面特性及び添加する高分子電解質の構造が、分散剤の吸着、スラリーの充填特性、流動特性に及ぼす影響について検証を行った。

結果として、粒子の親水性・疎水性の割合によって、水系スラリーを調製するときの最適な高分子添加剤が変わることが示された。

親水性の高い粒子には親水性の高い高分子を、疎水性の高い粒子には疎水性の高い高分子を添加する事が粒子の分散制御に有効であると考えられる。

#### 参考文献

- 1) Cesarano, J. and I. A. Aksay : "Processing of Highly Concentrated Aqueous  $\alpha$ -Alumina Suspensions Stabilized with Polyelectrolytes", J. Am. Ceram. Soc. , 71, 1062-1067 (1988)
- 2) Kamiya, H. et al, "Effect of Polymer Dispersant Structure on Electrosteric Interaction and Dense Alumina Suspension Behavior", J. Am. Ceram. Soc. , 82, 3407-3412(1999)
- 3) Laarz, E. and L. Bergstrom : "The effect of anionic polyelectrolytes on the properties of aqueous silicon nitride suspensions", J. Eur. Ceram. Soc. , 20, 431-440 (2000)
- 4) Davies, J.and J. G. P. Binner : "The role of ammonium polycrylate in dispersing concentrated alumina suspension", J. Eur. Ceram. Soc. , 20, 1539-1553 (2000)
- 5) Liu, Y., L. Gao, L. Yu and J. Guo : "Adsorption of PBTCa on Alumina Surfaces and Its Influence on the Fractal Characteristics of Sediments", J. Colloid Interface Sci. , 227, 164-170 (2000)
- 6) Sakamoto, W., H. Nakaoka, T. Yogo and S. Hirano : "Dispersibility of BaTiO<sub>3</sub> Aqueous Slurries with Poly Ammonium Acrylate Based Dispersant", J. Ceram. Soc. Japan, 111, 811-814 (2003)
- 7) Romdhane, M. R. B. S. akouti, J. BOuaziz, T.Chartier and J. F. Baumard : "Dispersion of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Concentrated suspensions with new molecules able to act as binder" J.Eur.Ceram.Soc.,24,2723-2731 (2004)
- 8) Zhang, J., D. Jiang and Q. Lin : "Poly(Vinyl Pyrrolidone) a Dispersant for Non-Aqueous Processing of Silicon Carbide", J. Am. Ceram. Soc. , 88, 1054-1056 (2005)
- 9) Takayoshi Kiguchi et al, J.Soc.Powder Technol.Japan, Vol.49 , No.4, PP 274~280
- 10) Takayoshi Kiguchi et al, J.Soc.Powder Technol.Japan, Vol.47 , No.9, PP 616~622
- 11) Tatsuya Tanaka et al, J.Soc.Powder Technol.Japan, Vol.48, No.11, PP 761~767
- 12) Takayoshi Kiguchi et al, J.Soc.Powder Technol.Japan, Vol.49 , No.2, PP 100~107
- 13) Hyo-Jung Kim et al, J.Soc.Powder Technol.Japan, Vol.41 , No.9, PP 656~662
- 14) Jin-Hyon et al, J.Power sources 174 (2005), PP.249~255