研 究

非水溶液における金属酸化物の電気泳動電着[†]

長 坂 秀 雄*

Electrophoretic Deposition of Metallic Oxides Studies on Electrophoretic Deposition of Powder (Part 2)

Hideo NAGASAKA*

It was found that the best results were obtained by using the dispersion medium consisting of the mixed solution of nitro-methane and iso-propyl alcohol for the electrophoretic deposition of Al_2O_3 with zein as an activator. It would be discussed by the remarkable effects of the solubility curve of zein. The conditions of deposition were varied with the addition of water to the dispersion medium.

It was observed that ζ -potential of Al_2O_3 particles was 80 ± 10 mV, which was supposed to be ζ -potential of zein itself.

1. 結 言

筆者等は、さきに Al_2O_3 および NiO の電気泳動電着を行ない、ニトロメタンとイソプロパノール混合溶液に Al_2O_3 または NiO の粉体を加え、さらに activator として、Zein を添加したもので良い結果を得た¹⁾。

電気泳動電着を安定しかつ連続的に行なうためには、次のような各種の因子を考慮しなければならない。すなわち、i) 物体表面に電着した時の接着強さの大きいもの、ii) 使用する液体の誘電率 D の大きいもの、iii) 液体の導電率の小さいもの、iv) 粉体の ζ 電位の大きいもの、v) ζ 電位の符号の適当なものなどである。

本報においては、ニトロメタンとイソプロパノールの混合溶液に Al_2O_3 または NiO を懸垂させ、これに Zein を添加したものを主体として、分散媒の選定および ζ 電位の測定を行なった結果を述べる。

2. 実 験 方 法

2-1 分散媒の選定

まず選定予備基準を定め、基準の条件をみたすものについて、Zein の溶解量ならびに飽和析出の状態をやや定量的に求めた。なお、これと平行して一定条件のもとで電気泳動電着を行ない、電着物の状況を観察した。上記両者の結果を総合して、分散媒の選定を行なった。

2-2 ζ 電位の測定

粉体の電気泳動速度から ζ 電位を求める方法をとった

ため、第1図に示すような電気泳動用セルを作り、懸濁液は細い注射針により、パラフィン壁を通して注入し、あとでこの孔を溶封して測定に用いた。セルの厚さが泳動速度に大きい影響を及ぼすゆえ、 710μ と 315μ の2種類を採用した。印加電圧は20Vとした。

3. 測 定 結 果

3-1 分散媒の選定

まず下記のような予備選定基準を定め、これをみたすものについて実験を行なった。i) 誘電率 D が20以上のもの、ii) 有機溶媒であること、iii) 毒性または刺激性がなく入手の容易なもの。

電気泳動に関する Helmholtz-Smoluchowski の式(粒子を円筒状と仮定)から

$$u = \frac{H\zeta D}{4\pi\eta} \dots\dots\dots (1)$$

u : 粒子の平均電気泳動速度

H : 電界強さ

D : 分散媒の誘電率

η : 分散媒の粘度

第1図 電気泳動速度測定用セル

[†] 粉体の電気泳動電着(第2報)

* 茨城大学(茨城県日立市成沢町)

Faculty of Engineering, Ibaraki University

第2図 Zein の 溶 解 量

第1表 誘電率の大きい溶剤類*

名 称	分子式	D	測定温度 ℃
フォルムアミド	CH_3NO	784	20
ニトロメタン	CH_3NO_2	39.4	20
メチルアルコール	CH_4O	33.7	20
アセトニトリル	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$	38.8	20
ニトロエタン	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	30.0	18
エチルアルコール	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	25.7	20
グリコール	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	41.2	20
アセトン	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	21.4	20
イソプロピルアルコール	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	26.0	20
オルソニトロトルエン	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	27.4	20

* International Critical Table から

となり、 μ に対する D , η , および γ の影響が大きいことが分る。

この基準のもとに選出された分散媒を第1表に示す。これらの中から2種類をとりだして混合溶媒を作り、

Zein を溶解させ、溶解量を求めた結果が第2図である。図から分ることは、(a), (b), (c), (g), (i) が同じ形の溶解度の曲線を示している。これらの各混合溶媒につき最大溶解度のところで Zein を十分に溶解したのち、一種類の溶媒量を増加していくと Zein が析出してくる。この状況を観察すると、(g)は粗い白濁を呈して良好でないが、他の4種類はみな良い結果となった。ホルムアミドは、 D が 84 できわめて大きく、かつ溶解度も大きいのであるが、析出の状況が良くない。結局 (a) と同様な溶解度曲線を示すものが良いようで、この点 (i) のアセトニトリルは、 D が 38.8 でかつ安価で有望のように思われる。

以上5種の分散媒を用いて各種粉体の電気泳動電着を行なった結果を、第2表にまとめてある。

なお混合溶媒の比は、1:9、電着時の電圧は 100 V とした。

第2表 電 着 状 況

分散媒	粉 体	電 着 状 況
メトロメタン, イソプロパノール	Al_2O_3	表面平滑で密着良好 (陰極に付着)
〃	NiO	〃
ニトロエタン, イソプロパノール	Al_2O_3	付着量が多いが脱落しやすい (陽極付着)
ニトロプロパン, イソプロパノール	Al_2O_3	〃
アセトン・メタノール	NiO	付着量がきわめてすくない
アセトニトリル・メタノール	Al_2O_3	付着量はきわめて多いが脱落しやすい

第3表 電着に及ぼす水の影響

懸濁液	電着量(mg/cm ²)			電着状況
	第1回	第2回	平均	
乾燥したもの	25.6	24.4	25.0	表面にムラがありやや粗
一般のもの	39.7	33.7	36.7	密着の良い平滑な表面

結局物体表面に対する密着度は、ニトロメタン、イソプロパノールの組合せがもっとも優れているようである。Zein をまったく用いない場合も実験を試みたが、付着がなかったり、付着してもすぐ脱落したりして、すべて失敗に終わった。アセトニトリル、メタノールの組合せの場合は、付着量がニトロメタン、イソプロパノールの混合溶媒よりまさっていたが、やはり密着度が乏しいようであった。

3-2 分散媒中の水の影響

前報で推測したように、粒子の表面が Zein で被覆されているとすると、この表面は、極性をもつ親水的性質を示すことになる。よって、分散媒中に水分があると表面に吸着され、これが電気泳動に影響を及ぼしていることが考えられるため、定量的に測定を行なった。

まず、水分を完全に除去した懸濁液を作るため、次のような方法を採用した。

(a) ニトロメタンおよびイソプロパノール:

乾燥した硫酸銅を投入後一昼夜放置し、あとで口過した。

(b) Zein: 50~60°C で5h 乾燥した。

(c) Al₂O₃: 120°C で5h 乾燥した。

この乾燥処理を行なった懸濁液と、普通の方法で作成した懸濁液とについて、組成をまったく同一とし、200V、3min という電着条件で電着した結果は、第3表のようである。一般の懸濁液では水の影響があり、結果的には良い影響を及ぼしているようにも思われる。

3-3 ζ 電位の測定

前述の方法により粒子の電気泳動速度 u を求め、(1) 式によって ζ を算出した。なお測定にあたっては、粒子の挙動が次のようにいろいろのものがあるが、もっとも数の多いよく動く粒子について測定した。すなわち (a) よ

第3図 K と a_0 との関係第4表 Zein を Activator とした Al₂O₃ の ζ 電位

セルの種類	電気泳動速度 (μ /s)	ζ 電位 (mV)
第1セル	61.5	87.6
第2セル	50.0	71.3

ただし $\eta=9.94 \times 10^{-3}$ (ニトロメタン)

$D=39.4$ (ニトロメタン) とした。

く動くもの、(b) きわめてゆるやかに動くもの、(c) まったく動かないものの3種である。また電気泳動速度の測定にあたっては、セルの深さが問題となるが、これは第3図²⁾のようになる。図では、セルの幅と a_0 との関係が示されている。ここで

$$K = \frac{\text{セルの幅}}{\text{セルの深さ}}$$

a_0 = 真の電気泳動速度を示すセル内の位置、ただし底からの百分比で表わす。

筆者の用いたセルは次のようなものであるから、第3図に示した個所となり、 a_0 の値を求め得た。

	厚さ	幅	K	a_0
第1のセル	710 μ	17000 μ	24	20.3
第2のセル	315 μ	17000 μ	53	20.8

この2種類のセルを用い、セル中の各点における電気泳動速度を求めたものが、第4図および第5図である。この両図において、 144μ ($710 \mu \times \frac{20.3}{100}$) および 65.5μ ($315 \mu \times \frac{20.8}{100}$) の点を図中に記入してある。

以上の結果をもとに、 ζ 電位を求めたものが第4表である。

4. 考 察

各種の混合溶媒について実験を行なったが、activator

第4図 第1セル中における粒子の電気泳動速度

第5図 第2セル中における粒子の電気泳動速度

を Zein にすると、ニトロメタン、イソプロパノールの組合せがもっとも優れていた。Zein の溶解度曲線の鋭いものが良いようで、この点アセトニトリル、メタノールの組合せを今後追究したい。鋭い溶解度曲線をもつものほど、コロイド状 Zein の析出量が多く、電着に好結果をもたらすように思われる。

分散媒中の水の影響はあるようであるが、水分子が移動する微粒子に付着しているものか、または分散媒中に存在するものか不明である。ただ、(1) 式の D および ζ に対する影響は大きい。

槽の深さが 2 倍も異なる二種類のセルを用いて求めた ζ 電位が、割合に近い値を示し、 $80 \pm 10 \text{ mV}$ となった。これはおそらく Zein の ζ 電位を示しているものと考え。測定において、反対方向に動く粒子は Zein の皮膜をもたない Al_2O_3 で、ゆるやかに動く Al_2O_3 は、Zein が一部付着しているものであろう。

電気泳動電着における activator の働きは、粒子に適切な電荷を与えること、および電着した際の粘結剂的役

割を果すもののようである。

5. 結 論

i) Al_2O_3 電着において、Zein を activator とした際には、ニトロメタン、イソプロパノールの混合溶媒が、分散媒として優れた結果を与えた。

ii) 分散媒中の水分子は電気泳動電着に影響を及ぼす。

iii) i) の条件下において、分散質は $80 \pm 10 \text{ mV}$ の ζ 電位を示した。

本研究の実験にご協力いただいた西村孝子氏に感謝します。

(当協会第 30 回学術講演大会 (1964. 11. 27) 北九州市にて発表) (1965.9.8 受理)

文 献

- (1) 長坂, 西村, 理研報告, **37**, 418~425 (昭36)
- (2) Bier, Electrophoresis, Academic Press Inc. (1959) 444

'66. 6. 21

於: 東京

— 金属表面技術協会第33回学術講演大会 —

カ タ ロ グ 出 品 募 集

本協会では毎年恒例の学術講演大会を開き、金属表面技術に関する研究発表を行ない、金属表面処理全般にわたる学術の進歩とそれに関連する各産業の発展に貢献してまいりました。

本年はきたる 6 月 21 日 (火) 東京において開催いたしますが、本大会には北は北海道、南は九州にいたる学界および業界の方々が数多く参加されることになっております。

つきましては、優秀なる各社の製品あるいは業務内容のカタログを参会者に配布し、日に日に改善され研究されている技術・設備・機器・材料・薬品などについての知識を広め、理解を深めたいと存じます。

現在、本会では下記要領にてカタログ出品の募集をいたしておりますので、ぜひご出品下さるようご案内申し上げます。

記

配 布 期 日	昭和 41 年 6 月 21 日 (火) (本協会第33回講演大会当日)
配 布 場 所	日本化学会 4 階講堂 (国電「お茶の水」下車, 明大大学院ウラ)
出 品 申 込 締 切	昭和 41 年 6 月 10 日 (金)
出 品 料	1 社 7,000 円
カタログ送付先	東京都千代田区神田岩本町 2 共同ビル 金属表面技術協会あて
カタログ送付締切	昭和 41 年 6 月 15 日 (水)
申 込 要 領	出品料および出品申込書 (本会あてご請求下さい) を添えて申し込むこと。 カタログは 1 社 2 種類 (1 種類 300 部以下) 以内のこと。