ポリエチレンイミンによるイットリア微粒子水系サスペンションの安定化と電気泳動堆積挙動

打越哲郎・久重哲郎*・目 義雄

物質・材料研究機構, 305-0047 つくば市千現 1-2-1

*北陸先端科学技術大学院大学, 923-1292 石川県能美郡辰口町旭台 1-1

Stabilization of Yttria Aqueous Suspension with Polyethylenimine and Electrophoretic Deposition

Tetsuo UCHIKOSHI, Tetsuo HISASHIGE* and Yoshio SAKKA

National Institute for Materials Science, 1-2-1, Sengen, Tsukuba-shi 305-0047

*Japan Advanced Institute of Science and Technology, 1-1, Asahidai, Tatsunokuchi, Ishikawa 923-1292

Stability of aqueous suspensions of yttria nano-sized particles prepared with Polyethylenimine (PEI) of three different molecular weights (M_w), 1800, 10000 and 70000, was investigated. Stability of the suspensions as a function of time was estimated by a viscosity measurement and infrared absorption spectroscopy (FT-IR). The highest stability was observed for the suspension prepared with PEI of M_w 10000. Isoelectric point of yttria was increased from 8.4 to 10.0 by PEI adsorption. PEI effectively works on the yttria particles not only to give positive surface charge but also to suppress hydration in aqueous solvent. Positively-charged yttria particles by PEI modification were deposited on a cathode by electrophoretic deposition and dense thick layer was successfully obtained.

[Received February 19, 2002; Accepted June 18, 2002]

Key-words: Yttria, Polyethylenimine, Aqueous suspension, Colloidal stability, Electrophoretic deposition

1. 緒 言

イットリアは、高い屈折率 (1.91) と熱安定性、耐食性を持ち、光学材料や電子放射用フィラメントの皮膜材料、蛍光材やレーザー用素子の原料などに利用されている。近年、高純度のナノ粒子が容易に入手可能となり、ナノ粒子を原料とした微細構造を持つイットリアセラミックスの創製が、上述のような機能特性の向上に大きく寄与するものと期待されている。微粒子を出発原料とするセラミックスプロセスでは、原料粉の凝集に起因する成形性、焼結性の障害が大きな問題となる。このため、微粒子を原料とするセラミックの成形には、原料粉の分散・凝集状態を溶媒中で制御できるコロイドプロセスがしばしば適用される。

コロイドプロセスの一手法である電気泳動法 (electrophoretic deposition: EPD) は、溶媒中にセラミックス粒子を帯電、分散させ、そのサスペンションに電極を浸漬し電場を印加することにより、電極基板上に粒子を直接堆積させる成形法である¹⁾。他のコロイドプロセス法のうち、スリップキャスト法に代表される汙過プロセスでは、堆積層自体がフィルターの役割をし、その細孔内の汙液の流れが成形速度を支配するため、粒径の小さな粒子ほど成形に時間を要す。これに対し、EPD法では、粒子の泳動又は堆積過程が律速となるため、微粒子系でも短時間で厚膜の成形が可能である^{2)~4)}。また、ある程度複雑形状の基板にも均一かつ緻密な膜形成が可能である。上述の点から、EPD法は、薄・厚膜、積層材料、傾斜組成材料の作製に応用できるセラミックス高次形成法としても注目されている。

水系溶媒を用いる EPD プロセスでは、水の電気分解により発生する気泡が堆積体内部に巻き込まれ成形体が多孔質となる問題が指摘されており、それを防ぐ目的で非水系の溶媒が多く選択されてきた。しかし、コストや環境への負荷の観点から水系プロセスの利用が求められている。また、水系では、多岐にわたる分散剤が使用できる点で安定したサスペンションの調製

にも有利である。水系サスペンションの EPD で無気泡の高密度堆積体を得る最も容易な方法は、電極間の電圧を水の理論電気分解 (25°C, 1 気圧で 1.23 V)⁵⁾ より低く制御する方法である。実際には、電極における過電圧と堆積層及び溶媒の抵抗による電圧降下が加味されるので、水の電気分解電圧はこの値よりもやや高くなる。しかし、この方法では堆積速度が遅く、薄膜の作製には適用できるが厚膜の作製には適さない。そこで、更に高い電圧を印加して、発生ガスをなんらかの方法でトラップする試みがなされてきた。例えば、多孔質型の使用により発生ガスを型へ透過させる方法^{6),7)}、電極基板直前に置かれたマイクロポーラスメンブラン上に堆積体を得る方法⁸⁾、負に帯電した粒子を亜鉛等の易酸化金属基板 (陽極) 上に堆積させ、発生する酸素を基板で吸収させる方法^{9)~11)} などが報告されている。しかし、前 2 者は、堆積体の密度が低いこと、また、後者の陽極上に堆積させる方法では、金属イオンの溶出による堆積体の汚染が問題となることが欠点であった。これに対し、陰極基板上に水素吸蔵性に優れたパラジウムを用い、正に帯電させた粒子をパラジウム基板上に堆積させる方法は、汚染のない高密度な堆積体が得られる点で優れており、既にアルミナ/ジルコニア積層体の作製が報告されている^{2),12)}。しかし、炭化物、窒化物等の非酸化物粉やマグネシア、イットリア等の水との反応性が高い酸化物粉では、水和や溶解の問題があり、安定した水系サスペンションの調製が難しいことが適用上の問題点となっている。

通例、水系溶媒中でセラミックス粒子表面を正に帯電させる簡便な方法として、溶媒の pH を粒子の等電点よりも酸性側に保ち、粒子表面に存在する水酸基にプロトンを付加させる方法がよく知られている³⁾。イットリアの等電点は pH 8~9 付近であるが、他方で、酸性水溶液では溶解する^{13),14)} 問題があることから、イットリアの溶解を防ぎ、かつその表面に正の電荷が付与された安定したサスペンションを調製するには、溶媒の pH を塩基性に保ちながら粒子に正の電荷を与える工夫、例え

ば、粒子の表面修飾や表面改質などの検討が必要となる。

本研究は、塩基性水溶液中で粒子表面が正に帯電したイットリアサスペンションを調製するため、カチオン性分散剤であるポリエチレンイミン (PEI, $-(CH_2-CH_2-NH)_n-$) を用いて、PEI によるイットリア粒子の表面修飾がイットリア粒子の水和反応性やサスペンションの分散性に及ぼす効果について検討した。次に、PEI で修飾したイットリア水系サスペンションを用い、その EPD 挙動を調べた。

2. 実験

分子量の異なる 3 種類の PEI (分子量 1800, 10000, 70000, 以後それぞれ PEI-1800, PEI-10000, PEI-70000 と記述, いずれも和光純薬工業製) を、それぞれ、粉末に対し 0.7 mass% となる量だけあらかじめ蒸留水に添加し、その蒸留水に市販のイットリア微粒子 (NanoTek Y_2O_3 : 平均粒径 20 nm) を所定量投入、超音波ホモジナイザー (島津製作所製, USP-600 出力 120 W) で分散させて、PEI で修飾された 3 種類のイットリアサスペンション (固相濃度 10 vol%) を作製した。また、比較のために、PEI を添加しない同濃度のイットリアサスペンションも作製した。PEI の添加量は、サスペンション粘度に対する添加量の関係を調べ、粘度値が最小となる量として決定した。作製した計 4 種類のサスペンションは、その後もマグネチックスターラーによるかくはんを 72 h 続け、この間、一定時間おきに各サスペンションを少量採取して、粘度及び pH の経時変化を調べた。粘度測定は R 型粘度測定器 (東機産業製, RE500) を用いて行った。72 h かくはん後のサスペンションは、粉末を遠心分離法により回収し、大気中で乾燥後の粒子表面状態を拡散反射法による赤外線吸収スペクトルの測定 (島津製作所製, FT-IR-4200) により調べた。PEI-10000 を添加したサスペンションと無添加のサスペンションについては、作製直後のサスペンションを蒸留水で希釈し、レーザードップラー法によるゼータ電位の測定 (大塚電子製, LEZA-600) を行った。なお、この際の pH 調整には硝酸及びアンモニアを用いた。

EPD 法によるイットリア粒子の堆積は、陰極板にパラジウム、対極板にステンレスを用い、ガルバノスタット (北斗電工製, HA-3001A) で定電流を印加する方法で行った。電流密度 1 mA/cm^2 で所定時間の通電を行い、粒子が堆積した基板を乾燥・秤量して基板重量の変化から堆積量を求め、通電時間と堆積量の関係を調べた。また、 4 mA/cm^2 で 30 min 通電した後の基板からはく離した厚膜を用いて、ケロシンの含浸によるアルキメデス法により、堆積体の成形密度を測定した。

3. 実験結果及び考察

調製したイットリア水系サスペンションの粘度及び pH の経時変化を、図 1 及び図 2 にそれぞれ示す。PEI 無添加のサスペンションの粘度は、作製直後から 3 h のうちに急激な上昇を示した後、時間とともに更に増大した。この粘度の増大はイットリアの水和によるものと考えられ^{13),14)}、作製直後より水和反応が急激に進行する様子が示唆される。これに対し、PEI を添加したサスペンションの粘度は、PEI-1800 を添加したもので作製後 6 h のうちにやや大きな上昇が認められ水和が示唆されるものの、PEI-10000 及び PEI-70000 を添加したサスペンションでは、いずれも、無添加のサスペンションに比べ作製直後の粘度上昇は緩やかであった。また、72 h 経過後のサスペンションの粘度は、無添加、PEI-70000, PEI-1800, PEI-10000 の順に高かった。特に、PEI-10000 を添加したサスペン

Fig. 1. Viscosity time-dependence of the 10 vol% of yttria aqueous suspensions prepared with/without PEIs.

Fig. 2. pH time-dependence of the 10 vol% of yttria aqueous suspensions prepared with/without PEIs.

ションの粘度は、作製直後から 72 h を経過するまで最も低い値を示し、サスペンションの安定性は最も高いことが示されている。

PEI 無添加のサスペンションの pH は、作製直後は 8.6 であり、4 種類のサスペンションの中で最も低かったが、その後急激に上昇して、6 h 後には 4 種類のサスペンション中で最も高い 9.8 に達し、その後も上昇を続けた。これに対し、PEI を添加したサスペンションの pH は、作製直後は 9.2~9.4 であり、いずれも PEI 無添加のサスペンションよりも高い値を示したものの、その後の上昇は少なかった。PEI を添加したサスペンションの作製直後の pH が無添加のものに比べ高かったのは、PEI が塩基性ポリマーであることに由来するものと思われる。時間に伴う pH の上昇は、イットリアの水和により生成した水酸化イットリウム¹³⁾の解離に由来する $[OH^-]$ の増加によるものと思われ、PEI を添加したサスペンションでは、無添加のものに比べ、水酸化物の生成が少ないことが示唆される。72 h 経過後の pH は、無添加のものが最も高く、次いで PEI-70000 であり、PEI-1800 及び PEI-10000 はいずれもそれより低くほぼ同じ値を示した。

PEI の添加によりイットリアの水和が抑制される理由として、(i) PEI の添加による溶媒 pH の上昇、(ii) PEI のイットリア粒子表面への吸着による水分子攻撃の緩和、の二つが考えら

Fig. 3. FT-IR spectra of the yttria particles centrifuged from the suspensions after 72 h of stirring.

れる。しかし、前者(i)については、作製6h以後のサスペンションの粘度及びpHを比較すると、無添加のものはより塩基性のpHを示すにもかかわらず高い粘度を示すことから、pHのわずかな差がイットリア水和の抑制に大きく寄与するとは考えられない。このことから、PEIの添加がイットリアの水和抑制に及ぼす効果は、粒子表面を覆うように表面吸着したポリマーにより水分子の攻撃が緩和され、水和反応の抑制に働くという、後者(ii)の理由が主因と考えられる。また、その効果は、PEIの分子量にも依存し、分子量が10000, 1800, 70000の順に高いことが示された。ただし、分子量10000のものが最適である詳細な理由までを明らかにすることはできなかった。

図3に72hかくはん後のサスペンションから回収した粒子のFT-IRスペクトルを示す。図中には、比較として、原料粉のスペクトルも示す。1520 cm⁻¹と1400 cm⁻¹の吸収はイットリウム水酸化物上への大気中の二酸化炭素の吸着によるCO₃²⁻の非対称及び対称伸縮であるが、水酸化イットリウムは大気中のCO₂と極めて反応しやすいことから、これらのピークの強弱はイットリウム水酸化物の存在量に対応する^{15),16)}。PEI無添加のものは、CO₃²⁻のピークが大きく、粒子表面には多量の水酸化物が存在していることがわかる。吸着水のHOH変角振動を示す1640 cm⁻¹の吸収も、PEI無添加で最も大きくなっている。また、Y-Oの格子振動に起因すると推定される1100~1300 cm⁻¹付近の吸収に変化が認められることから表面状態の変化が示唆される。これに対して、PEIを添加したものについては、原料粉のピークと比較してCO₃²⁻の吸収強度の変化が少なく、特に、PEI-10000のスペクトルはas-receivedのそれに最も近く、水酸化物の生成が少ないこと、すなわち水和の抑制が示されている。

図4にPEI無添加のイットリアサスペンションとPEI-10000を0.7 mass%添加したサスペンションのゼータ電位測定結果を示す。両者の等電点は、PEI無添加で8.4、添加したもので10.0であり、PEIの添加により正の電荷を付与されて、イットリアの等電点は上昇する。しかし、図4に示すように、ゼータ電位の差はpH3及びpH10.5では少なかった。水溶液中におけるPEIのNH基には、次の反応によるプロトンの付加が起こる¹⁷⁾。

このプロトン付加反応にはpH依存性があり、酸性ほど強く起

Fig. 4. Zeta-potential versus pH of the yttria modified with PEI-10000 and unmodified yttria in aqueous media.

Fig. 5. Viscosity variation of the yttria suspension prepared with PEI-10000 by pH adjustment.

こるが、pH10.8以上ではほとんど起こらない¹⁸⁾。このため、図4に示すように、pH10.5付近では、PEI添加の有無にかかわらず、両者のゼータ電位がほぼ一致したものと考えられる。また、pH3付近でゼータ電位の差が小さかったのは、pH3においては、PEIを添加しなくても粒子表面が十分に高い正の電荷を保持しており、相対的なPEIの寄与が小さいためと考えられる。ただし、実際のEPDプロセスに用いる濃度のサスペンション調製においては、イットリアの溶解に伴うゲル化が問題となる酸性域のpHは好ましくない。以上のことから、イットリア粒子の正の帯電には、PEIの添加後のpHを7~10に調整する必要があると判断した。

PEI-10000を0.7 mass%添加した濃度10 vol%のイットリア水系サスペンションについて、上記pH範囲における粘度とpHの関係を調べ、pHの最適値を検討した。粘度とpHの関係を図5に示す。なおpHの調整には0.1 NのHNO₃又はNH₄OHを用いた。粘度はpH8.1において最小値を示し、pH<8では急激に粘度が増大し、pHが中性に近づくにつれ、マグネチックスターラーではかくはんできないほどの粘度までサスペンションがゲル化することが判明した。Yasrebiら^{13),14)}は、Y³⁺、Y(OH)²⁺、Y₂(OH)₂⁴⁺の各イオン種及びY(OH)_{3(s)}の標準生成エネルギーから、水中におけるイットリアの安定性とpHの関係を調べ、pH<8では陽イオン種濃度が増加する

Fig. 6. Deposit weight versus time during EPD at the constant current density of 1 mA/cm².

ことを示しており、本研究における pH < 8 での粘度の増大は、イットリアの溶解の急激な進行によるものと考えられる。ただし、pH 8.1 のサスペンションにおいても、作製翌日にはやや粘度が増加する傾向が認められ、水和の進行が示唆された。以上のことから、本系における pH の最適値を 8.1 とし、作製直後のサスペンションを用いて、以下の EPD を行なった。

PEI-10000 を 0.7 mass% 添加した濃度 10 vol% のイットリア水系サスペンションを pH 8.1 及びやや凝集した pH 9.0 に調整し、2 種のサスペンションにおける EPD 通電時間と堆積量の関係を調べた結果を図 6 に示す。いずれも通電時間に対し堆積量はほぼ直線的に増加し、粒子の泳動または付着過程を律速とする堆積理論と一致する¹⁾。しかし、時間当たりの堆積量を比較すると、ゼータ電位が高く粒子の移動度が高いと予想される pH 8.1 の方が、pH 9.0 の場合より少なかった。この理由は、次のように考えられる。通例、EPD における溶媒中の電荷のキャリアーは、表面帯電したセラミックス粒子だけでなく、プロトンなどのイオンもその役割を担う。例えば、プロトンの濃度差に注目すれば、pH 8.1 のサスペンションと pH 9.0 のサスペンションでは、約 7.9 倍のプロトン濃度差が存在する。このため、電流密度一定の EPD 条件では、pH が低い（プロトン濃度が高い）ほど、粒子の輸率に対するプロトンの輸率が相対的に高くなり、粒子の移動量が減少する。そのため、pH が低い方のサスペンションで堆積量が少なかったものと考えられる。しかし、一方で、堆積体の成形密度に及ぼすサスペンション pH の影響を調べたところ、サスペンションの pH が 8.1, 9.0, 9.1 の場合で、それぞれ、41.1%, 38.6% 及び 36.4% であり、pH の低い方が密度は高かった。これは、図 4 に示すように、ゼータ電位の高いサスペンションの方が粒子の分散性がよく、その結果として粒子のパッキングが向上するためと考えられる。以上の傾向は、アルミナ水系サスペンションの EPD 挙

動と一致した^{19),20)}。本実験に用いたイットリア粒子は平均粒径 20 nm であり、一般にナノ粒子は分散が非常に困難であることを考慮すると、比較的高密度に成形できた。

4. 結 論

イットリア水系サスペンションの安定化に及ぼすポリエチレンイミン添加の影響と作製したサスペンションの EPD 挙動を調べ、以下の結論を得た。

(1) ポリエチレンイミンの吸着はイットリアの水和を抑制し、その効果はポリエチレンイミンの分子量が 10000 のときに最も高い。

(2) ポリエチレンイミンの添加により、イットリア粒子の安定な pH 域における粒子の正の帯電が可能となり、陰極基板上への EPD による堆積が可能となる。

文 献

- 1) Sarkar, P. and Nicholson, P. S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1987-2002 (1996).
- 2) Uchikoshi, T. and Sakka, Y., *Ceramis Japan*, **35**, 521-24 (2000) [in Japanese].
- 3) Uchikoshi, T. and Sakka, Y., *Materials Integration*, **13**, 18-24 (2000).
- 4) Sakka, Y., Uchikoshi, T. and Hatton, B. D., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **132**, 343-46 (2001).
- 5) "Industrial Electrochemical Processes," Ed. by Kuhn, A. T., Elsevier (1971) pp. 128-29.
- 6) Ryan, W. and Massoud, E., *Interceram*, **2**, 117-19 (1979).
- 7) Ryan, W. Massoud, E. and Perera, C. T. S. B., *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **80**, 46-47 (1981).
- 8) Clasen, R., "Ceramic Transactions," Vol. 54, Ed. by Adair, J. H., Casey, J. A., Randol, C. A. and Venigalla, S., Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1995) pp. 169-84.
- 9) Chronberg, M. S. and Handle, F., *Interceram*, **1**, 33-34 (1978).
- 10) Hoffman, H., *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **57**, 605-08 (1978).
- 11) Mihailescu, M., Emandi, M., Vancea, V. and Marcu, M., *Interceram*, **40**, 165 (1991).
- 12) Uchikoshi, T., Ozawa, K., Hatton, B. D. and Sakka, Y., *J. Mater. Res.*, **16**, 321-24 (2000).
- 13) Yasrebi, M., Ziomek-Moroz, M., Kemp, W. and Sturgis, D. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1223-27 (1996).
- 14) Yasrebi, M., Springgate, M. E., Nikolas, D. G., Kemp, W. Sturgis, D. H. and McCarthy, J. M., *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1615-18 (1997).
- 15) Seaverson, L.-M., Luo, S. Q., Chien, P.-L. and McClelland, J. F., *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 423-29 (1986).
- 16) Klevtson, P. V., Klevtsova, R. F. and Sheina, L. P., *J. Struct. Chem.*, **8**, 223-33 (1967).
- 17) Fenggiu, T., Xiaoxian, H., Yufeng, Z. and Jingkun, G., *Ceram. Int.*, **26**, 93-97 (2000).
- 18) Linguist, G. M. and Stratton, R. A., *J. Colloid Interfa. Sci.*, **55**, 45-59 (1976).
- 19) Uchikoshi, T. and Sakka, Y., 13th Fall Meeting of The Ceram. Soc. Japan (2000) p. 120 [in Japanese].
- 20) Tang, F. Q., Uchikoshi, T., Ozawa, K. and Sakka, Y., *Mater. Res. Bull.*, **37**, 653-60 (2002).