二酸化セリウム-アルミナ複合粒子の水中超音波振動電位[†]

服部 将 朋* 石田 貴 司** 小 澤 正 邦***

Ultrasonic Vibration Potential of Cerium Dioxide-Alumina Composite Particles in Water

by

Masatomo HATTORI*, Takashi ISHIDA** and Masakuni OZAWA***

In automotive three-way catalyst, cerium dioxide and alumina are used as sub-catalyst and support, respectively. The composite particles of them are important for better catalytic performance. In the preparation of catalysts, the rheological properties of slurry are important. The dispersibility of particles is an indicator of the properties, and the surface charge of particles is an important factor for the dispersibility. In this paper, the surface charge of cerium dioxide-alumina composite particles was examined using ultrasonic vibration potential (UVP) method for the colloidal solutions. We synthesized cerium dioxide-alumina composite particles by impregnation method. We determined the UVP, zeta potential (ζ) and iep (isoelectric point) of them in water by using measured voltage value under ultrasonic irradiation. The iep depended on the composition of these particles. The iep was 7.6-7.9 for the composite particles, 8.3 for alumina and 6.8 for cerium dioxide. The surface compositions of Ce on particles were estimated by XPS. The result indicated that particle size of cerium dioxide increased with Ce-content. The surface charge of the composite particles was affected by both the surface composition and the size of cerium dioxide particles.

Key words: Ultrasonic vibration potential, Isoelectric point, Zeta potential, Cerium dioxide, Alumina

1 緒 言

自動車に用いられる排ガス浄化触媒には、助触媒として酸化セリウム、担体としてアルミナが用いられており、二酸化セリウム-アルミナ系複合粒子も有用な触媒組成である。^{1)~3)}自動車排ガス浄化触媒において高い活性を維持させるには触媒成分を高分散させることが望ましい。また、ハニカム担体にアルミナ等をコーティングする際には用いられるスラリーの分散性やレオロジー的性質の制御が重要である。⁴⁾

スラリー中の粒子の分散状態の制御の指標として粒子の表面電荷がある。イオンを含む溶液と接する粒子の表面は必ず電荷を帯びているので、溶液中での表面電荷の反対符号を持ったイオンは静電的に表面に引き寄せられるが、それ自身の熱運動による拡散のために拡散電気二重層を形成する。二つの荷電粒子が接近すると、その拡散電気二重層が重なるために反発力が生じ、その結果、分散状態がより安定になる。しかし、OH⁻のような電荷を持つイオンが溶液中に存在するとそれらが粒子表面に吸着するため表面電荷が変化し、その反発力の大きさが変化する。反発力はpHに依存するので、スラリーを安定させるためpHを調整することがしばしば行われる。水中での粒子の表面電荷、およびpH調整による表面電荷の挙動を知ることはスラリーの安定性を知るための重要な情報の一つである。^{5), 6)}

表面電位の測定方法はいくつかある。最も一般的な方法として電気泳動法があり、この測定方法では電解質を多量に含んだ溶液中で行うことが多い。実際の触媒材料の作製などで用いられるスラリーは必ずしも電解質を多量に含まず、また組成も複雑である。一方、水中に粒子が分散した状態で攪拌しながら超音波をかけたときに生じる超音波振動電位 (UVP: Ultrasonic Vibration Potential) を測定し求める方法⁷⁾では、実際に用いられる条件に比較的近い状態で測定することができる。⁸⁾

本研究では含浸法を用いて異なる濃度の二酸化セリウムと γ -アルミナの複合粒子を作製し、超音波振動電位法によりUVP、ゼータ電位(ζ)、等電点(iep: isoelectric point)を測定し、一連の組成の粒子での比較を行った。これらの値は、触媒作製においてアルミナ系スラリーの水中での分散性の良さを表す指標として有用であると同時に、複合粒子の表面組成や複合状態についての知見も得られる。本系での表面組成の相違による水中表面物性への影響を調べるため、X線光電子分光分析法(XPS)を使用し、iepと組成の関係についても調べた。

2 実験方法

2.1 試料の作製

γ -アルミナ(Al_2O_3 :住友化学株)に対して0.5, 1, 3, 5mol%Ce添加となるように硝酸セリウム($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:和光純薬株)を秤量し、少量の水に溶かした。そ

[†] 原稿受理 平成18年8月29日 Received Aug. 29, 2006 ©2007 The Society of Materials Science, Japan

* 名古屋工業大学大学院物質工学専攻 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Material Sci. and Eng., Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

** 名古屋工業大学 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

*** 正 会 員 名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 〒507-0071 多治見市旭ヶ丘, Ceramic Res. Laboratory, Nagoya Inst. of Tech., Asahigaoka, Tajimi, 507-0071

の溶液に所定量の γ アルミナ粉末を加え、液を含浸、十分攪拌混合し 120°C で 12 時間乾燥、空气中 600°C (昇温速度 5°C/min) で 3 時間焼成後、粉碎し γ アルミナに二酸化セリウムを添加した試料を作製した。

粉末 X 線回折装置 Rint 2000 (株式会社) を使用し、CuK α 線、40kV-40mA の測定条件で測定を行い、各試料における生成相を調べた。

2・2 超音波振動電位の測定原理および評価

コロイド分散系に超音波を照射すると、各粒子は慣性でその場に留まる傾向を示すのに対し、その周りの拡散電気二重層は大きく移動する。そのため、両者の中心にずれが生じ、超音波の周期に従って振動する周期的な分極が引き起こされる。この分極が超音波の振幅に依存する交流電圧を発生させる。^{8), 9)} この電圧が UVP である。UVP は粒子の表面電荷に依存し、コロイド溶液の pH によっても変化する。

UVP と粒子濃度との関係は、希薄分散系に対し次式で表される。⁶⁾

$$\text{UVP} = \frac{2P}{\rho_0} \frac{\phi}{\lambda_0} (\rho_1 - \rho_0) \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \quad (1)$$

ここで P は音圧、 ϕ は粒子体積分率、 ρ_1 および ρ_0 は溶質と溶媒の密度、 λ_0 、 ϵ_0 、 ϵ_r および η は溶液の電気伝導度、真空の誘電率、溶液の比誘電率および粘性率を表す。上式を用いて UVP から ζ が計算できる。この値がゼロになる点、つまり正味の表面電荷がゼロになる点が iep である。

本研究では PenKem 社製 7000 型の超音波振動電位測定装置を用いた。

0.1vol% の試料粉末を含む 250ml の溶液を作製し、十分攪拌した後、測定容器に移しマグネチックスターラーでさらに攪拌しながら UVP を測定した。滴定装置により、測定する溶液の pH を 0.1mol/L KOH 水溶液を用いて調節しながら pH6 ~ 9 の範囲で UVP を測定した。

2・3 試料表面の組成の評価

試料表面の組成を調べるために、JAMP-7800 (株式会社) を用いて X 線光電子分光法により評価を行った。試料中の Al2p と Ce3d に関する XPS スペクトルを測定した。各結合エネルギーは、O1s の 532eV を基準として補正し、定量プログラムにより組成を算出した。

Fig. 1 Principle of UVP.

3 結果

3・1 結晶相

各試料についての XRD の結果を Fig. 2 に示す。セリウムを添加した γ アルミナ試料においていずれも二酸化セリウム (CeO_2) が検出された。熱処理により、添加した濃度によらず硝酸セリウムから二酸化セリウムが生成していることが分かった。また、二酸化セリウムと γ アルミナのみ検出され、ピークのシフトもないことから、両金属酸化物は反応しておらず、二酸化セリウムと γ アルミナの相は分離していると考えられる。また、 γ アルミナのピークの形に変化はなく、アルミナ相の変化もなかった。

3・2 UVP 測定

各濃度の二酸化セリウムを添加した γ アルミナ試料について、水溶液の pH と UVP の関係を Fig. 3 に示す。pH = 6 ~ 9 の範囲で UVP の値は $30 \times 10^{-5} \text{V}$ ~ $-10 \times 10^{-5} \text{V}$

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of composite particles (xmol%CeO₂-Al₂O₃). ■ : CeO₂ ○ : γ Al₂O₃

Fig. 3 Relationship between pH and UVP for composite particles (xmol%CeO₂-Al₂O₃).

程度であった。低 pH ではどの試料の UVP も大きな正の値を示すが、KOH を滴下して pH を高くするにしたがって UVP が低下した。二酸化セリウム濃度が高いものほど、低い pH で、UVP の値が正から負に変わった。KOH をさらに添加すると負の UVP を示し、pH 上昇とともに低下した。また、添加した二酸化セリウムの濃度が高いものほど二酸化セリウムのみの UVP 曲線に近づく。つまり、UVP は添加した二酸化セリウムの影響を強く受けていると考えられる。

3・3 ζ および iep

測定した UVP の値を用いて式 (1) により計算した、各試料における ζ と pH の関係を Fig. 4 に示す。ζ の値はどの試料も 4mV ~ -4mV 程度であり、UVP と同様、pH が高くなるにつれて ζ の値は低くなった。また、添加した濃度が高いものほど曲線が低 pH 側にシフトした。

曲線と横軸が交わる pH、つまり表面電荷がゼロになる pH (iep) は γ アルミナに添加したセリウム濃度により異なり、7.6 ~ 7.9 の値を示した。γ アルミナのみにでは 8.3、二酸化セリウムのみでは 6.8 であり、過去に報告されている値とほぼ一致する。^{10), 11)} iep 値は添加した濃度が高くなるにしたがって低 pH 側 (二酸化セリウム側) にシフトした。

3・4 XPS 測定

XPS スペクトルより求めた試料表面における Ce 組成の分率 ($A_{Ce}/(A_{Ce}+A_{Al}) \times 100$, A_{Ce} は試料表面における Ce の分率 (atom%), A_{Al} は Al の分率 (atom%)) は、添加した二酸化セリウム濃度が 1mol% の γ アルミナ試料で 35%, 3mol% で 50%, 5mol% で 33% であった。表面における Ce 組成の分率が高いことから、添加した二酸化セリウムはアルミナ粒子の表面を覆うように分散した状態であることがわかる。

Fig. 4 Relationship between pH and ζ for composite particles (xmol%CeO₂-Al₂O₃).

4 考 察

4・1 アルミナ粒子上の二酸化セリウム

XRD, XPS 測定の結果により、二酸化セリウム粒子はアルミナ粒子表面に分散していることが分かった。SEM で観察した 5mol% セリアを添加したアルミナ試料の平均粒子径は約 7.5 μm、二酸化セリウムの粒子径は約 125nm であった。XPS 測定の結果より求めた試料表面における Ce 組成の分率から、どの面からも出る光電子の強度は同等であり、アルミナ粒子上に、粒子径がすべて等しく表面がなめらかな二酸化セリウム粒子 (立方体) が均一に分散していると仮定して粒子径を算出したところ、二酸化セリウムを 1mol% 添加した試料においては 30nm、3mol% 添加した試料においては 60nm、5mol% 添加した試料においては 150nm であった。二酸化セリウムを添加した濃度が高くなるに従って粒子径が大きくなっている。添加した濃度が高いとアルミナに弱く結合した二酸化セリウム前駆体粒子同士の表面の接触が多くなり、乾燥時に濃縮されて大きな粒子になりやすいためであると考えられる。二酸化セリウムを添加した濃度により二酸化セリウムの粒子径が変化し、二酸化セリウムの添加量が少ないほどアルミナ表面に二酸化セリウム微粒子が高分散状態で存在すると考えられる。

4・2 アルミナ粒子上の二酸化セリウム組成の表面電荷への影響

二酸化セリウムの濃度が高くなるにしたがって UVP, ζ 曲線は低 pH 側へとシフトした。iep は、γ アルミナで 8.3、二酸化セリウムで 6.8 であるのに対し、添加した二酸化セリウムの濃度が 0.5 および 1mol% の試料では 7.9, 3mol% では 7.7, 5mol% では 7.6 であった。XPS 測定の結果から求めた試料表面における Ce 組成の分率は添加量から考えると非常に高くなっている。溶液中での各複合粒子の UVP, ζ, iep は、γ アルミナの粒子表面を覆っている二酸化セリウム微粒子の影響を強く受けて、添加した濃度と比較して二酸化セリウムの値に大きく近づく結果となったと考えられる。しかし、iep と添加量の変化は一樣ではなく、添加量が多くなると iep の変化は小さくなる。Fig. 6 に二酸化セリウム添加 γ アルミナ試料の

Fig. 5 SEM micrograph of 5mol%CeO₂-Al₂O₃.

Fig. 6 CeO₂-content versus iep for composite particles (xmol%CeO₂-Al₂O₃).

添加濃度に対する iep の変化を示す。二酸化セリウムを 0.5 および 1mol% 添加した試料は少量の添加にもかかわらずアルミナのみ値から 0.4 低下した。しかし、1mol% と 3mol% 添加した試料での iep の差は 0.2, 3mol% と 5mol% 添加した試料では 0.1 の差でしかなかった。添加する量による二酸化セリウムの粒子径と表面組成の違いが表面電荷へ影響すると考えられる。

各濃度の二酸化セリウムを添加した γ アルミナ試料における試料表面における Ce 組成の分率と iep の関係を Fig. 7 に示す。この図より、二酸化セリウムを添加した濃度が 3mol% 以下の γ アルミナ試料では XPS スペクトルによる試料表面における Ce 組成の分率と iep には相関性が見られ、iep は主に粒子の表面組成に依存すると考えられる。しかし、5mol% 添加した試料 (Fig. 7 の▲) においては両者に相関性は見られない。二酸化セリウムを

Fig. 7 Surface composition of Ce versus iep for composite particles (xmol%CeO₂-Al₂O₃).

5mol% 添加した試料の粒子径は大きいため、表面電荷は 3mol% よりも少ない量を添加した試料とは異なった影響を受けていると考えられる。

4・3 アルミナ粒子上の二酸化セリウム粒子径の表面電荷への影響

今回の測定条件では、電解質濃度が低いので、粒子の周りの拡散電気二重層が広がり、溶液と相対運動をする面がより離れた外側に存在する。表面の二酸化セリウム粒子の外側まで拡散電気二重層が広がっているとすると、その領域で見かけ上一つの粒子となり表面電荷が決定されている。XPS 測定により求めた表面組成が ζ を示すすべり面に沿って、二酸化セリウムとアルミナの各々の持つ iep が影響するとすると、iep の移行は表面組成変化に一致すると考えられる。二酸化セリウムを 5mol% 添加した γ アルミナ試料においては、二酸化セリウムの粒子径が大きく、アルミナ粒子表面からの拡散電気二重層に二酸化セリウム粒子の拡散電気二重層の影響も大きく表れるようになるため単純ではない。

拡散電気二重層の厚さ $1/\kappa$ は次式で示される。

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k T}{\sum z_i^2 n_i e^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 z_i 、 n_i は i 番目の電解質のイオン価数および濃度 (m^{-3})、 ϵ_0 、 ϵ_r は真空の誘電率、溶液の比誘電率を表す。 n の代わりに C (mol/ℓ) を用いると ($C = n/1000N_A$, N_A はアボガドロ数)、 $1/\kappa$ は次式で表すことができる

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k T}{1000 N_A z_i^2 \sum C_i e^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

KOH のような 1-1 型電解質水溶液の場合、25℃での水溶液中では次式で近似することができる。⁶⁾

$$\frac{1}{\kappa} \div 0.3 \times \frac{1}{zC^{1/2}} \quad (4)$$

式 (4) の $1/\kappa$ の単位は nm である。今回の測定では 0.1mol/ ℓ KOH 水溶液を 250ml の測定溶液に対し 0.15ml 添加した。よって、溶液中の電解質濃度は $6 \times 10^{-5} \text{mol}/\ell$ であり、式 (4) を用いて $1/\kappa$ を計算すると 40nm となる。1 および 3mol% の二酸化セリウムを添加した γ アルミナ試料において、XPS 測定の結果より求めた試料表面における Ce 組成の分率から算出した二酸化セリウムの粒子径は 30nm, 60nm である。その粒子のほとんどがアルミナ粒子表面による拡散電気二重層に覆われることとなり、二酸化セリウム粒子表面による拡散電気二重層と混合して存在していると考えられる。そのため、ひとつの粒子のような拡散電気二重層を形成していると考えられ、その表面電荷が試料表面の組成に依存する結果となった。一方、二酸化セリウムを 5mol% 添加した γ アルミナ試料では 150nm であり、二酸化セリウムの粒子径がアルミナ粒子表面による拡散電気二重層よりも大きくなっている。そのため、アルミナ粒子表面からの拡散電気二重層に二酸化セリウム粒子表面が完全に覆われておらず、その表面全体がアルミナの電気二重層に加えて影響する。した

がって、XPS 測定から求めた試料表面における Ce 組成の分率に比べ、突き出た形態での二酸化セリウム粒子自体による表面電荷の影響が大きくなっていると考えられる。以上のように、表面電荷は主に試料表面組成に依存するが、表面に添加された粒子の大きさやそれらの粒子が形成する拡散電気二重層、それに影響する電解質濃度も考慮に入れる必要がある。

5 総 括

濃度の異なる二酸化セリウムを表面に添加したアルミナ粒子（複合粒子）を合成し、それぞれの水中超音波振動電位 (UVP)、ゼータ電位 (ζ)、等電点 (iep) を測定した。

アルミナの iep は 8.3、二酸化セリウムでは 6.8 であるが、二酸化セリウムを添加した濃度が 0.5 および 1mol% の γ アルミナ試料で 7.9 に、3mol% で 7.7、5mol% で 7.6 となる。わずかに添加した二酸化セリウムの影響により UVP や ζ , iep の値が大きく変化し、添加量が多い試料ほど二酸化セリウム単体の値に近づいた。

XPS スペクトルによる二酸化セリウム添加 γ アルミナ試料の表面における Ce 組成の分率は、二酸化セリウムを添加した濃度が 1mol% で 35%、3mol% で 50%、5mol% で 33% であった。添加量に比べ表面の Ce 組成の分率が高くなっており、二酸化セリウム微粒子がアルミナ粒子表面を覆うように高分散していると考えられる。

試料表面における Ce 組成の分率と iep とを比較すると、二つの値には相関性が見られ、特に二酸化セリウムを添加した濃度が 3mol% 以下の γ アルミナ試料では UVP や iep は主に粒子の表面組成に依存し、試料表面の二酸化セリウム微粒子が表面電荷に強い影響を与えられられる。

粒子の表面電荷は主に試料表面組成に依存するが、添加した二酸化セリウムの粒子径なども影響する。アルミナによる拡散電気二重層の厚さと比較して添加した二酸化セリウムの粒子径が大きい場合、複合粒子の表面電荷には、二酸化セリウム粒子のみの表面電荷の影響も大きくなり、単純な表面組成では決まらない。試料の表面電荷は、添加した試料の粒子径や拡散電気二重層、また、それに影響する電解質濃度なども考慮する必要がある。

参 考 文 献

- 1) M. Haneda, T. Mizushima, N. Kakuta and A. Ueno, "Oxygen storage capacity (OSC) and active oxygen species of alumina-supported nonstoichiometric cerium oxide catalysts", *Nippon Kagaku Kaishi*, Vol.1997, No.3, pp.169-179 (1997).
- 2) N. Kakuta and M. Haneda, "Nonstoichiometric cerium oxide catalyst", *Shokubai*, Vol.39, No.4, pp.316-321 (1997).
- 3) H. C. Yao and Y. F. Yu-Yao, "Ceria in automotive exhaust catalysts", *Journal of Catalysis*, Vol.86, No.2, pp.254-265 (1984).
- 4) A. Christos, T. Athena and L. Ioanna, "Effect of slurry rheological properties on the coating of ceramic honeycombs with yttria-zirconia washcoats", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol.83, No.5, pp.1033-1038 (2000).
- 5) Ceramics Henshyuu Iinkai Kiso Kougaku Kouza Ssyuu Iinkai, "Ceramics no seizou process-hunmatsu tyousei to seikei", pp.150-168 (1992) Syadanhoujin Nippon Ceramics Kyoukai.
- 6) H. Kitahara, K. Hurusawa, M. Ozaki and H. Oshima, "Zeta den-i biryuushi kaimen no butsurei kagaku" pp.3-151 (1995) Scientist Sya.
- 7) E. Yeager, H. Dietrick and F. Hovork, "Ultrasonic waves and electrochemistry. II. Colloidal and ionic vibration potentials", *the Journal of the Acoustical Society of America*, Vol.25, No.3, pp.456-460 (1953).
- 8) A. J. Rutgers, "Supersonic vibration potentials and centrifugation potentials", *Nature*, Vol.157, No.3977, pp.74-76 (1946).
- 9) A. J. Rutgers and J. Vidts, "Supersonic vibration potentials (Debye effect) in colloidal solutions", *Nature*, Vol.165, No.4186, p.109 (1950).
- 10) J. A. Yapps and D. W. Fuerstenau, "The zero point of charge of alpha-alumina", *Journal of Colloid Science*, Vol.19, No.1, pp.61-71 (1964).
- 11) P. Suphantharida and K. Osseo-Asare, "Cerium oxide slurries in CMP. Electrophoretic mobility and adsorption investigations of ceria/silicate interaction", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.151, No.10, pp.G658-G662 (2004).