

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：32702

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24760598

研究課題名(和文)液中アークを用いたアモルファス合金ナノ粒子の合成と触媒への応用

研究課題名(英文) Production of Amorphous Fine-particle Using Arc Discharge in Liquid and Application for Catalyst

研究代表者

寺島 岳史 (TERAJIMA, TAKESHI)

神奈川大学・工学部・准教授

研究者番号：10402992

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：Pd-Cu-Ni-Pおよび(Cu-Zr)Pdアモルファス合金を電極として用いて、水中でアーク放電を発生させてアモルファス合金微粒子の作製を行った。水中アークはエンタルピー密度が高く、昇温速度と冷却速度が速いためアモルファス合金微粒子の製造に適した手法である。

実際に微粒子の作製を行い、いずれも一部は結晶していたがアモルファス合金の微粒子を得ることに成功した。得られた粒子は粒径が数十 $\mu\text{m}$ のミクロン粒子と、粒径が数十nmのナノ粒子に大別することができた。構造解析によりナノ粒子は合金電極の一部が蒸発気化し、それが周囲の液体媒質(純水)によって冷却されて凝集して生成したと推測された。

研究成果の概要(英文)：Amorphous fine-particles of Pd-Cu-Ni-P and (Cu-Zr)Pd were produced by arc discharge in water. In this process a high temperature arc was used to melt and vaporized the electrode which were made by the target alloy. This technique has many special characteristics, such a high enthalpy density and extremely high heating rate and cooling rate. These characteristics are also suite for preparation of amorphous alloy fine-particle.

As a result of the arc process, amorphous fine-particles of Pd-Cu-Ni-P and (Cu-Zr)Pd were successfully obtained, although the crystallized particles were slightly contained. The fine-particles were classified depending on the particle size into two, micron particle (-several  $\mu\text{m}$ ) and nano particle (-several nm).

It was found by the structure analyses that the nano particle was produced by the process that the electrode partially vaporized by the arc and then the vapor was quenched and aggregated by the surrounded water.

研究分野：生産工学・加工学

キーワード：金属ガラス アモルファス合金 微粒子 水中アーク

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年、貴金属を添加した箔帯のアモルファス合金（金属ガラス）を酸化させると高い反応性と水素選択性を持ったメタノール水蒸気改質触媒になることが報告された。この合金はアモルファスの状態では殆ど水素化活性を持たないが、熱酸化して結晶化させると表面に貴金属が析出・担持して触媒活性を示すようになる。触媒活性の直接の要因は解明されていないが恐らく貴金属と酸化物との整合性が関係していると考えている。このプロセスはアモルファス合金が組成的に過飽和（非平衡状態）であり、それが平衡状態に移行（構造緩和）しようとする駆動力を利用して相分離させているため、見かけの組成が同じでも結晶化した合金（複数の金属間化合物で構成されている）からは活性の高い触媒は得られない。

(2) この合金触媒を実用化する上での懸案はアモルファス合金を如何にしてナノ粒子化するかである。触媒の効率を向上させるためには微粒子化して絶対的な表面積を増やす必要がある。しかしながらアモルファス合金は非平衡材料であるため、一般的にナノ粒子合成で用いられる金属イオン還元法などの化学的手法は適用が難しい。つまりアモルファスのナノ粒子を形成させるためには、ナノサイズの溶融合金を急冷凝固させる非平衡プロセスが必要である。

(3) 現在までにガスアトマイズ法（霧状に細分化した溶融合金を不活性ガス中に放出して凝固させる粉末作製法）によりアモルファス合金の粒子合成を試みてきた。しかしながらガスアトマイズ法は石英ガラスノズルから排出される合金溶湯に希ガスの乱流ジェットを当てて物理的に剪断するため、粒径はおおよそ  $1\mu\text{m}$  が下限であり、それよりも小径のナノ粒子を作製することは困難であった。また冷却が気体分子との衝突によって行われるため十分な冷却速度が得られているとは言えなかった。そこで液体媒質の高い冷却能力に着目して、液中アークを利用したアモルファス合金ナノ粒子の合成を着想した。

2. 研究の目的

アモルファス合金を電極として用いて液中でアーク放電すると、気化した合金蒸気は周囲の媒質によって急冷されてアモルファスのナノ粒子を形成する。こうして得られたナノ粒子に酸化処理を施してその酸化物上にPdを析出・担持させたナノ触媒に改質し、合金組成、ナノ粒子の合成条件、酸化処理条件などを最適化した上で最終的にはこれらのメタノール水蒸気改質反応における触媒活性を評価することを目標としているが、本研究期間ではアモルファス合金微粒子の作製に重点を置いた。原子レベルの組成均質性と過飽和はアモルファス合金特有の性質であり、特にナノ粒子ではこの特異性が顕著で

ある。これを新規ナノ触媒の創成に活用する。

3. 研究の方法

Pd-Cu-Ni-P アモルファス合金は組成が40:30:10:20となるように調整した。アモルファス合金電極の母合金は、組成比ごとに秤量したCu<sub>3</sub>P、Ni<sub>2</sub>P、PdをAr雰囲気下でアーク溶解して作製した。組成の均質性を上げるため上下反転を7回行い念入りにアーク溶解した。また不純物を除去するためにB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>フラックスで精製処理を行った。その後得られた母合金をCu鑄型で鑄造（液体急冷）して金属ガラスの棒材（電極）を作製した。(CuZr)<sub>99</sub>Pd<sub>1</sub>も同様にアーク溶解で作製した。初期の液中アーク放電装置の概略図を図1に示した。アーク放電は突合せしたPd-Cu-Ni-Pアモルファス合金電極の対に電流を流して発生させた。電流は静電蓄勢式電源（日本アビオニクス、NRW-DC150）を用いて大容量コンデンサに蓄えた電荷を一気に短絡して放電させた（接触アーク）。液体媒質には純水を用いた。組成と形状は走査型電子顕微鏡（SEM）およびX線マイクロアナライザー（EPMA）で分析した。粒度分布は光散乱法で測定した。結晶性はXRDで評価した。得られたナノ粒子は遠心分離又は媒質の蒸発により回収すると共にガラス繊維フィルターに固着させて回収した。ナノ組織は透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した。これらの結果からアモルファス合金ナノ粒子が得られる条件の探索とその構造解析を行った。

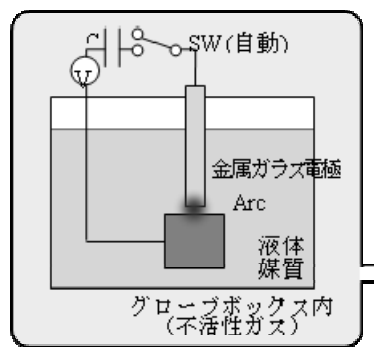


図1 液中アーク放電装置の概略図

4. 研究成果

(1) 放電方式と電極構造

静電蓄勢式放電はコンデンサに蓄積された充電エネルギーを瞬時に短絡させて放電させる方式である。通電パルス時間が非常に短いため電流密度が高く（定格5500A、2.1ms）、最高到達温度も高い。また静電蓄勢放電ではタングステン電極ですら溶解消耗することから少なくとも3700K以上に達していると思われる。このように静電蓄勢式放電はアモルファス合金電極の放電部近傍のみを効率よく蒸発させ、それ以外の部分の温度の上昇を抑制するのに適している。それに加えて電極

は周囲の液体媒質によって常に冷却されているため、これもアモルファス合金電極が加熱により結晶化することを抑制する重要な役割を果たしている。

アーク熱で気化又は溶解した合金蒸気は周囲の液体媒質を押しよけて気泡を生じるが、その直後に媒質によって急冷されてアモルファス合金ナノ粒子を形成する。放電を間隔をあけて間欠的に繰り返すことで電極の過度な熱損傷を防ぎながら同時に合金の蒸発を制御した。

当初は上部電極にφ3mmのW、下部電極にφ3mmのアモルファス合金電極を用いて実験を行っていたがアモルファス微粒子を得ることができなかった。その際に生成した粒子の組成を詳細に分析すると微量のWが含まれており、それがアモルファス形成の妨げになることが分かった。そこで上下電極ともアモルファス合金のみで構成して微粒子合成を試みたが、今度は放電後に互いの電極が溶接されて放電が持続できなくなる問題が起こった。最終的に図2に示すような電極構造を考案した。電極はφ3mmの上部電極とφ1mmの下部電極の対で構成し、さらに上部電極はφ11mmの石英ガラス管で囲っている。その間隙に流量3000 sccmのArガスを流しながら放電実験を行った。電極の径を不等にするこ

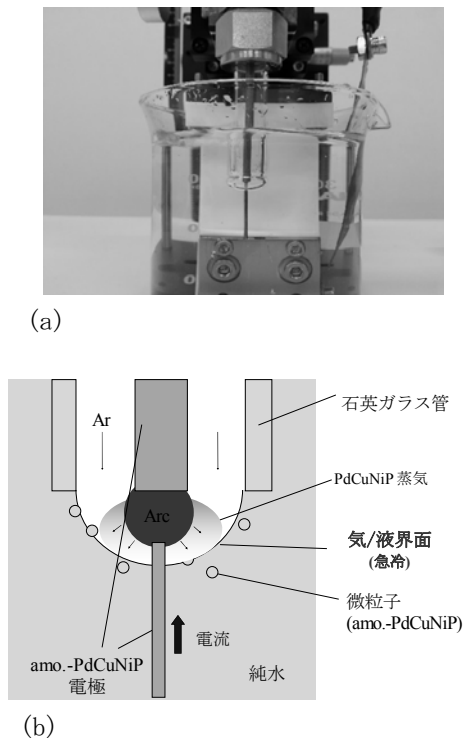


図2 (a)電極付近の写真 (b)電極構造の模式図

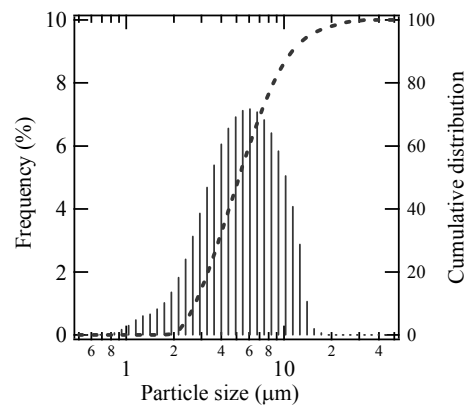
がガスの流れに沿って電極間から排出されるため電極同士が溶接されなくなり、静電蓄勢放電を継続することが可能になった。

### (2) 粒径分布

静電蓄勢放電で得られたPd-Cu-Ni-P微粒子の懸濁液を図3(a)に示す。100回の放電で500mlの純粋が目視でも分かる程度の濃い懸濁液を得た。光散乱による粒度分布測定の結果を図3(b)に示す。粒径は5μmを中心に1μmから15μmまで分布していた。また相対的に量は少ないが1μm以下の微粒子も含まれていることが分かった。得られた粒子はガスアトマイズ法で作製したものよりも全体的に径が小さく、また粒径の分布幅が狭いことに特徴がある。ガスアトマイズ法ではガスの乱流によって溶湯が裁断されて微粒子が作製されるが、液中アークにおいては静電蓄勢電源により大電流を一気に通電するため、電極間の微小領域に強力なアーク衝撃が生じて溶湯が細分化されたと考えられる。さら



(a)



(b)

図3 (a)得られたPd-Cu-Ni-P懸濁液と (b)粒度分布

にアーク熱によって気泡が生じるときの圧縮応力も細分化の要因であると考えている。

### (3) 結晶性

図4は液中アーク法で作製したPd-Cu-Ni-P微粒子のX線回折の結果である。比較のために casting で作製した as-cast 電極 (バルク) の測定結果も載せてある。As-cast の試料は回折角  $50^\circ$  を中心にブロードなハローパターンが観察されアモルファス単相であることを示している。一方でPd-Cu-Ni-P微粒子は、ハローパターンと回折ピークが重なって

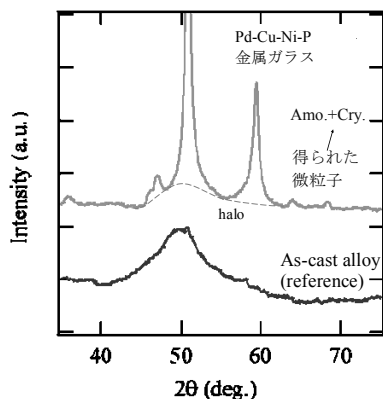
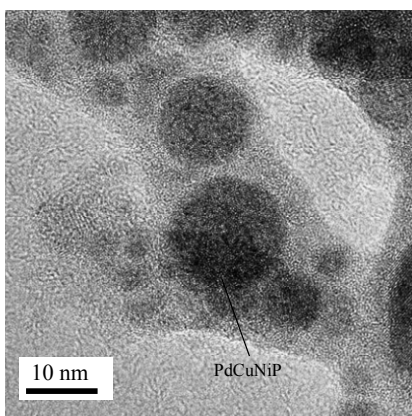
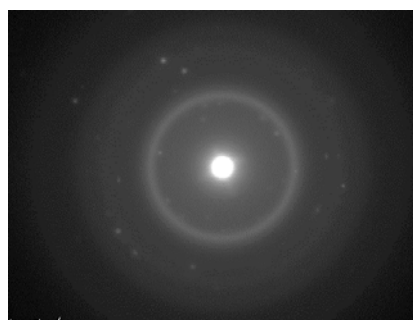


図4 液中アーク法で作製したPd-Cu-Ni-P微粒子のX線回折



(a)



(b)

図5 (a) Pd-Cu-Ni-P ナノ粒子のTEM(透過電子顕微鏡)明視野像 (b)電子回折

検出された。つまりは得られたPd-Cu-Ni-P微粒子は完全なアモルファスでは無く一部が結晶化していることが分かった。

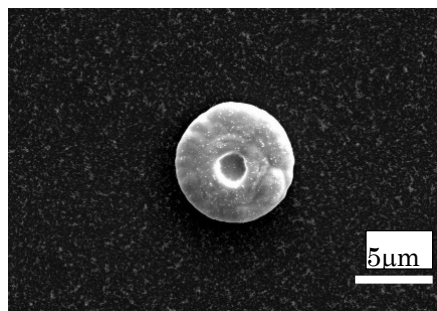


図6 液中アーク法で作製したPd-Cu-Ni-P微粒子のX線回折

#### (4) 組成変動と粒径

得られたPd-Cu-Ni-P微粒子をTEM(走査電子顕微鏡)およびSEM(走査電子顕微鏡)で観察すると、図5(a)に示すような100 nm以下の(ナノ)粒子と、図6に示すような5 μm程度の扁平した(マイクロサイズ)粒子が2極化して混在していた。

図5(b)は図5(a)の電子回折である。若干の未知な回折スポットが重なるが概ねアモルファスのハローリングが観察された。これより液中アーク法によりPd-Cu-Ni-Pアモルファス合金ナノ粒子が得られたと決定づけられた。このナノ粒子の組成をEDSで測定すると母合金と比較してPdが10%程度減少していた。これはPdの融点が高い蒸気圧が低いと考えられる。つまりこのナノ粒子は静電蓄静放電の際に合金電極が蒸発気化して生成したものであると推測される。一方でマイクロサイズの粒子については、電極との組成差はほとんど観察されなかった。これより静電蓄静放電によって気化せずに溶解した合金電極が、衝撃で細分化されながら飛散して粒子化したと考えられる。

(Cu-Zr)<sub>99</sub>Pd<sub>1</sub>についても微粒子の作製を行い、粒径が数nmから数μmの微粒子を含む懸濁液を得ることができた。分離、抽出してX線回折を測定した結果、アモルファスとZrO<sub>2</sub>をはじめとする酸化物の結晶相が混在していることが分かった。更に透過電子顕微鏡(TEM)で観察すると、粒径が50μmの粒子(観察試料は集束イオンビームFIBで加工)の電子回折はアモルファス特有のハローリングを示したが、粒径が10nmの粒子は酸化物を示す回折を示した。以上からCu-Zr系金属ガラス粒子は、粒径が一定値以下になると表面酸化の影響が大きくなり、実質的にアモルファスを得ることができなくなると推測された。金属ガラスの粒子を得ることができる最小の粒径は組成、純度、その他の作製条件などで大きく変化するが、本研究で作製した金属ガラス(Cu-Zr)<sub>99</sub>Pd<sub>1</sub>についてのしきい値はおおよそ1μmであると評価した。

本研究ではアモルファス合金を電極として用いて水中アークによりアモルファス微粒子の作製を試みた。その結果、大きさによ

り粒径数十  $\mu\text{m}$  と粒径数十  $\text{nm}$  の 2 種類の粒子が得られた。一部結晶化の兆候がみられるがアモルファスの微粒子を得ることに成功した。粒子は静電蓄静放電によって合金電極が熔融して飛散・凝固したものと、合金電極が蒸発気化してそれが凝集して生成したものの 2 通りがあることが推測される。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 2 件)

T. Terajima, “Preparation of Amorphous Alloy Fineparticle Using Arc Discharge in Liquid”, ISAEM2012-AMDI3, Toyohashi, 2012/11/6

T. Terajima, “Amorphous Alloy Particle by Arc Discharge in Water”, Visual-JW2012, Osaka, 2012/11/28

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺島 岳史 (TERAJIMA TAKESHI)

神奈川大学・工学部機械工学科・准教授

研究者番号：10402992