

液中アークを利用したアモルファス合金ナノ粒子の作製と触媒への展開

Synthesis of amorphous alloy fine-particle using arc discharge in liquid

大阪大学接合科学研究所 特任助教 寺島 岳史

Joining and Welding Research Institute, Osaka-University, Takeshi TERAJIMA

1. はじめに

メタノール水蒸気改質反応 ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2$) は燃料電池用の高純度水素の製造法として注目されている。反応効率が現状よりも更に向上すればメタノールを小中規模の水素キャリアーとして利用できる可能性がある。このプロセスは比較的温和な条件 (520-570K) でも操業が可能であり、原料を脱硫する必要がないなどの長所も持ち合わせている。そのため従来の炭化水素の改質よりも格段に簡便である。また吸熱反応であることから廃熱を回収してエネルギーを有効に利用することができる。

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¹⁾。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析出及び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。

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。触媒の単位体積当たりの効率を向上させ

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。

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²⁾。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。

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が形成する。将来的には、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、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。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。

本助成期間では全体構想の前半の中核であるアモルファス合金微粒子の作製について研究を実施した。

2. 実験方法

本実験では、アモルファス合金電極として Pd-Cu-Ni-P 合金を選択し、その組成が 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_3P 、 Ni_2P 、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_2O_3 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 鋳型で鋳造（液体急冷）して金属ガラスの棒材（電極）を作製した。

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。大気の影響を可

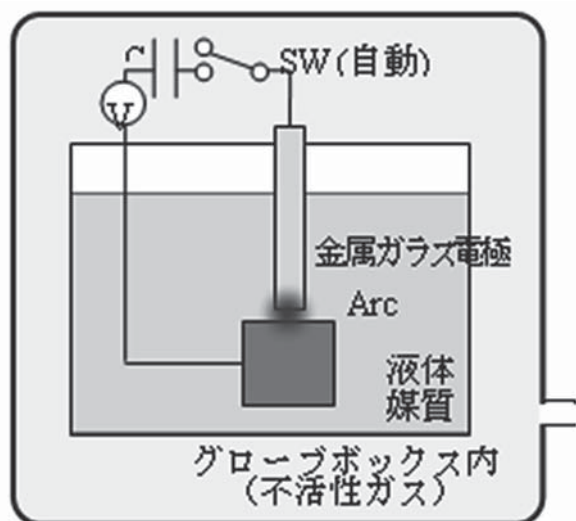


図 1 液中アーク放電装置の概略図

能な限り抑えるために実験は不活性ガスで置換したグローブボックス内で行った。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。

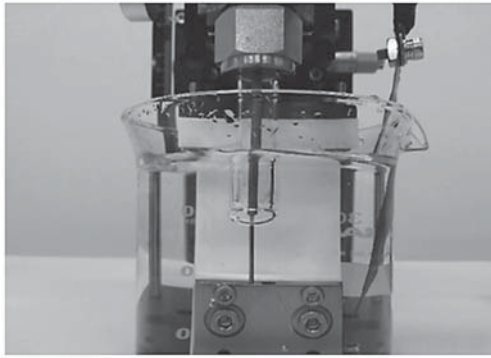
3. 実験結果

3.1 放電方式と電極構造

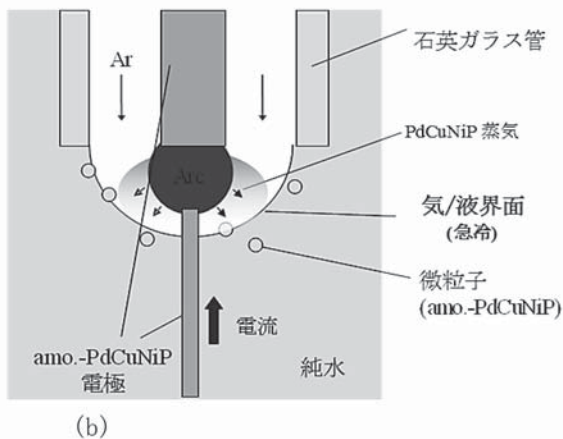
静電蓄勢式放電はコンデンサに蓄積された充電エネルギーを瞬時に短絡させて放電させる放電方式である。通電パルス時間が非常に短い時間的な電流密度が高く（定格 5500A、2.1ms）、最高到達温度も高い。また、本実験装置における静電蓄勢放電ではタングステン電極ですら溶解消耗することから少なくとも 3700K 以上に達していると思われる。このように静電蓄勢式放電はアモルファス合金電極の放電部近傍のみを効率よく蒸発させ、それ以外の部分の温度の上昇を抑制するのに適している。それに加えて電極は周囲の液体媒質によって常に冷却されているため、これもアモルファス合金電極が温度上昇によって結晶化するのを抑制する重要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つ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。放電は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 $\phi 3\text{mm}$ の W、下部電極に $\phi 3\text{mm}$ 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



(a)



(b)

図2 (a) 電極付近の写真 (b) 電極構造の模式図

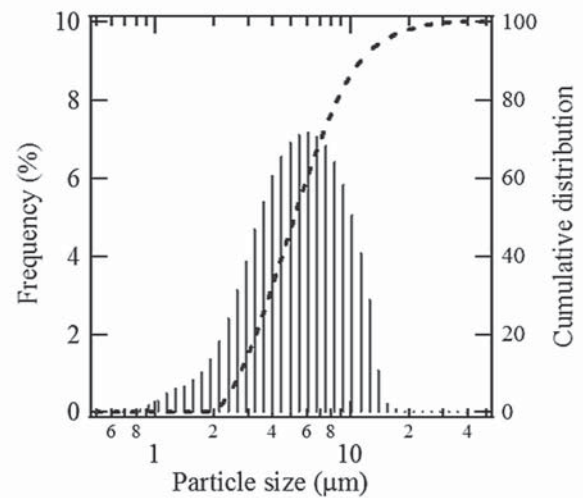
のみで構成して微粒子合成を試みたが、今度は放電後に互いの電極が溶接されて放電が持続できなくなる問題が起こった。そこで最終的に図2に示すような電極構造を考案した。電極は $\phi 3\text{mm}$ の上部電極と $\phi 1\text{mm}$ の下部電極の対で構成し、さらに上部電極は内径 $\phi 11\text{mm}$ の石英ガラス管で囲っている。その間隙に流量 3000 sccm のArガスを供給しながら放電実験を行った。電極の径を不平等にすることで、細い下部電極を選択的に消耗させることができた。またArガスを供給することでアークの安定性が増すだけでなく、ガスの流れに沿って飛散した溶湯が系外に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。

3.2 粒径分布

静電蓄勢放電で得られた微粒子の懸濁液を図3(a)に示す。100回の充放電で 500ml の純水



(a)



(b)

図3 (a) 得られた懸濁液と (b) 粒度分布

から目視でも分かる程度の濃い懸濁液を得た。光散乱法による粒度分布測定の結果を図3(b)に示す。粒径は $5\mu\text{m}$ を中心に $1\mu\text{m}$ から $15\mu\text{m}$ まで分布していた。また相対的に量は少ないが $1\mu\text{m}$ 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。

3.3 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° 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なく一部が結晶化していることが分かった。

3.4 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 程度の扁平したドーナツ状の（ミクロンサイズ）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

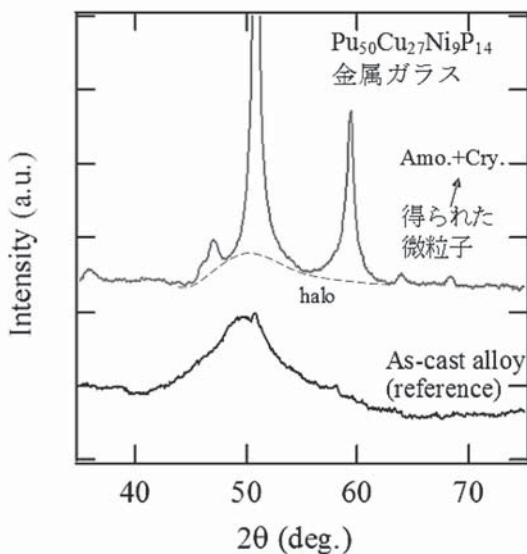
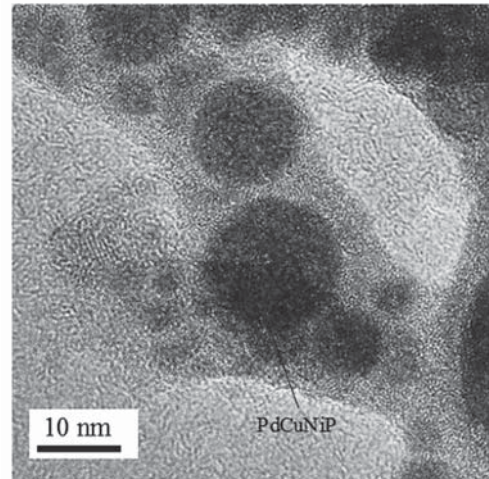


図4 液中アーク法で作製したPd-Cu-Ni-P微粒子のX線回折

金と比較してPdが10%程度減少していた。これはPdの融点が他の合金元素よりも高く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時に合金電極が蒸発



(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

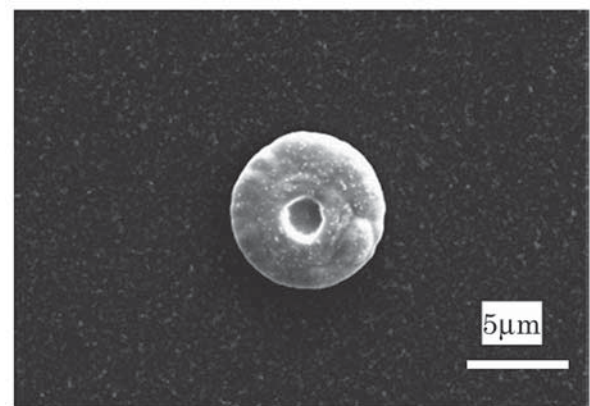


図6 Pd-Cu-Ni-P 粒子（ミクロンサイズ）のSEM（走査電子顕微鏡）像

気化して生成したものであると推測される。組成変動については放電条件の最適化や電極の準備段階で組成を調整しておくなどの方策を取ることで、ナノ粒子生成後の組成はコントロールすることができる。

一方でミクロン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融した合金電極が、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。

4. まとめ

Pd-Cu-Ni-P 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、粒径 $5\mu\text{m}$ の粒子と粒径 100nm 以下の2種類の粒子が得られ、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。ミクロンサイズの

粒子は静電蓄静放電によって合金電極が溶融して生成した成分であり、一方でナノ粒子は合金電極が蒸発気化してそれが凝集して生成したものと推測される。水中アーク放電法を用いることにより従来のガスアトマイズ法では成し得なかったアモルファス合金ナノ粒子の作製に成功した。

謝辞

本研究を支援していただいた公益財団法人京都技術科学センター（旧財団法人近畿地方発明センター）に謝意を表します。

参考文献

- [1]. T. Takahashi et al., Mater. Trans., 42 (2001) 1599
- [2]. T. Terajima et al., J. Alloys Compd., 504S (2010) S288