

## 平成 23 年度研究助成報告（兼、終了報告）

研究題名	導結合型熱プラズマによる燃料電池用触媒ナノ粒子の合成と その生成機構の解明
研究期間	平成 22 年 4 月 1 日～平成 24 年 3 月 31 日
研究機関・所属 研究者名	東京工業大学・大学院総合理工学研究科 准教授・渡辺隆行

### 1. 平成 23 年度研究成果の概要

高周波熱プラズマを使用して多ホウ化物ナノ粒子の合成を行い、均一核生成温度と熱力学的観点から多ホウ化物ナノ粒子の生成メカニズムについての予測を行うことを目的とした。本研究では、原料に Al と B の混合粉体を用いて  $AlB_{12}$ 、Si と B の混合粉体を用いて  $SiB_6$ 、および  $YB_4$  と B の混合粉体を用いて  $YB_{66}$  の合成を行った。原料の B の組成比を増加させることで  $AlB_{12}$  と  $YB_{66}$  の生成が行われやすくなることがわかった。また、インナーガスもしくはキャリアーガスに He を用いることで多ホウ化物ナノ粒子が生成されやすくなることがわかった。これは、熱伝導率の高い He がプラズマ中心部に存在することで、沸点の高い B の蒸発が促進され多ホウ化物ナノ粒子の生成につながったからである。一方で、 $SiB_6$  はほとんど生成されなかった。これは、比較的ギブズの自由エネルギーが低かったためである。これらの実験結果、熱力学的考察、および核生成温度の考察より、多ホウ化物ナノ粒子の生成過程をモデル化することができた。Al や Y のような多ホウ化物を生成する金属と B が共存することで、B のクラスターを形成し  $AlB_{12}$  や  $YB_{66}$  が生成すると考えられる。

### 2. 助成期間内での研究成果の概要

#### 1. はじめに

ホウ化物は白金代替燃料電池電極触媒としての応用が期待されている。さらにホウ化物は融点が高い、硬度が高い、電気伝導度が大きいことなどの特徴がある。ホウ化物には  $TiB_2$  などに加えて、 $AlB_{12}$  や  $YB_{66}$  などの多ホウ化物がある。これらの多ホウ化物はホウ素が正 20 面体や正 8 面体などのユニットをつくり、そのユニットの骨組み構造の隙間に金属が入った構造である。例えば、Al-B 系では  $AlB_{12}$ 、 $AlB_{10}$ 、 $AlB_2$  が存在し、このうち、多ホウ化物の  $AlB_{12}$  は耐熱性、半導性、および中性子吸収能が大きいことから、半導体や原子力分野における減速材として使われている。

熱プラズマによる多ホウ化物の合成に関する研究報告は少ないが、Huang ら[1]による高周波 (RF) プラズマを用いた  $YB_{66}$  の合成に関する研究がある。原料として  $YB_4$  と B を用いて  $YB_{66}$  を合成している。Szepevolgyi ら[2]は  $La_2O_3$  と B を RF プラズマに導入し、 $LaB_6$  ナノ粒子を合成している。Watanabe ら[3]は RF プラズマを用いて  $La_2O_3$ 、B、C から  $LaB_6$  を合成し、同様な方

法で  $\text{CeB}_6$  の合成も報告している。

RF プラズマは、超高温かつ高化学活性であり、プラズマ内における反応物質の滞留時間が 10-20 ms と長く、高沸点の原料でも蒸発させることができる。さらにプラズマ尾炎部での超急冷が可能であり、ナノ粒子合成にも有利である。熱プラズマによるナノ粒子合成プロセスは、ナノ粒子の合成量が比較的多いこと、要求される特性に応じて原料(気体、液体、固体、サスペンションなど)や雰囲気(酸化、還元、不活性)を自由に選択できることが利点である。高融点の粉体は他のプロセスでは使用することが困難であるが、熱プラズマプロセスでは安価なセラミックスや金属などの様々な粉体を使用できるので、プロセスの経済性や安全性における大きな優位性を有している。

本研究では、RF プラズマを用いて金属ホウ化物ナノ粒子を合成し、ホウ化物ナノ粒子の生成機構を調べることを目的とする。

## 2. ナノ粒子合成実験装置

実験装置の概略を Fig. 1 に示す。装置はプラズマトーチ、反応チャンバー、高周波電源部(4 MHz)から構成されている。RF プラズマの作動条件は、投入電力 30 kW、チャンバー内は大気圧雰囲気、シースガスにアルゴンとヘリウム混合ガス、インナーガスとキャリアガスは、実験条件によってアルゴンまたはヘリウムを用いた。アルミニウムとホウ素の混合粉体を原料としてプラズマ中に 0.1 g/min の供給量で投入した。本研究で使用したチタン、アルミニウム、ホウ素の粒径はそれぞれ 45  $\mu\text{m}$ 、15  $\mu\text{m}$ 、45  $\mu\text{m}$  である。供給量と原料の組成比は実験ごとに变化させた。

生成したホウ化物ナノ粒子の解析方法として、定性分析に粉末 X 線回折(XRD)を利用し、ナノ粒子の形態、平均粒径と粒径分布を解析するのに透過型電子顕微鏡(TEM)を利用した。

## 3. 実験結果および考察

インナーガスとキャリアガスにともにアルゴンを使用し、アルミニウムとホウ素の組成比を変化させて合成したナノ粒子の XRD の結果を Fig. 2 に示す。原料の組成比が 1 : 15 のときに最も  $\text{AlB}_{12}$  が多く生成された。ホウ化アルミニウムを合成するには、その量論比よりもホウ素の割合を大きくすることが必要であることが示されている。

次に、Fig. 2 の組成比 1 : 15 の結果と比較するために、インナーガスやキャリアガスにヘリウムを用いたときの XRD の結果を Fig. 3 に示す。Fig. 3(a)はインナー

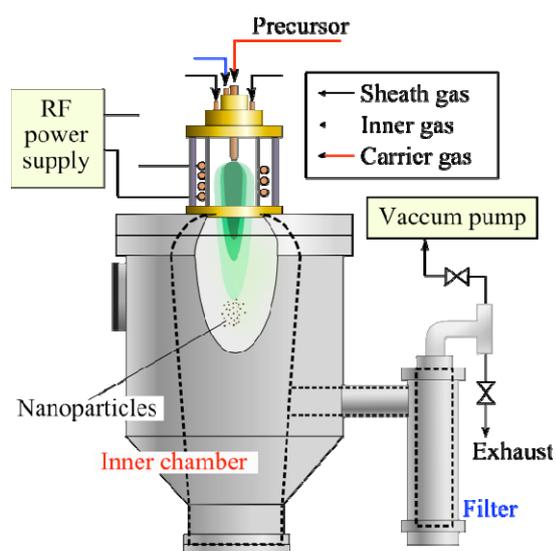


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setups.

ガスとキャリアーガスにアルゴン, Fig. 3(b)はインナーガスにヘリウム, キャリアーガスにアルゴン, Fig. 3(c)はインナーガスにアルゴン, キャリアーガスにヘリウムを使用している. インナーガスにヘリウムを用いたときとキャリアーガスにヘリウムを用いたときの結果は, 両方ともアルゴンをういたときよりも  $\text{AlB}_{12}$  のピーク強度が強くなっていることがわかる. また, Fig. 3(b)のインナーガスにヘリウムを用いたときと Fig. 3(c)のキャリアーガスにアルゴンをういたときの結果に大きな違いは見られなかった. これらのことから, プラズマ中心部にヘリウムが存在することで,  $\text{AlB}_{12}$  を効率良く合成できることがわかる. これは熱伝導率の高いヘリウムが粉体の周囲に存在することで, 粉体がより蒸発しやすくなったためである.

今回得られた実験結果より, 最も  $\text{AlB}_{12}$  を選択的に合成することができた条件(組成比 1:15, インナーガスにヘリウム)のホウ化アルミニウムナノ粒子を TEM で観察した. この TEM 像を Fig. 4 に示す. TEM 像から得られたナノ粒子の平均径は 15 nm である.

次に, ホウ化物ナノ粒子の生成過程を解明するために, 均一核生成速度の計算を行い, 均一核生成温度を求めた. 均一核生成速度は Girshick ら[4]によって提唱された核生成速度論を拡張した式を用いた. 均一核生成速度が  $1 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$  のとき, 安定な核生成が開始することが実験的に明らかにされており, そのときの過飽和度は臨界過飽和度として定義される[5].

ホウ化物を構成する金属とホウ素の核生成温度の計算結果を Fig. 5 に示す. ホウ

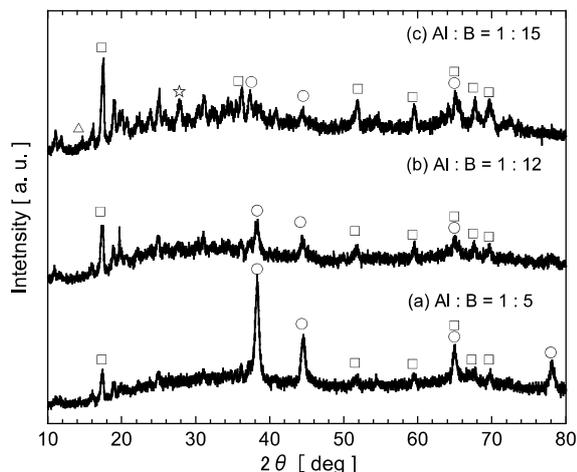


Fig. 2 XRD spectrum chart of prepared particles for Al-B system. Composition ratio of Al and B; (a) 1:5, (b) 1:12, (c) 1:15 (☆:  $\text{AlB}_{12}$ , △:  $\text{AlB}_{10}$ , □: B, ○: Al).

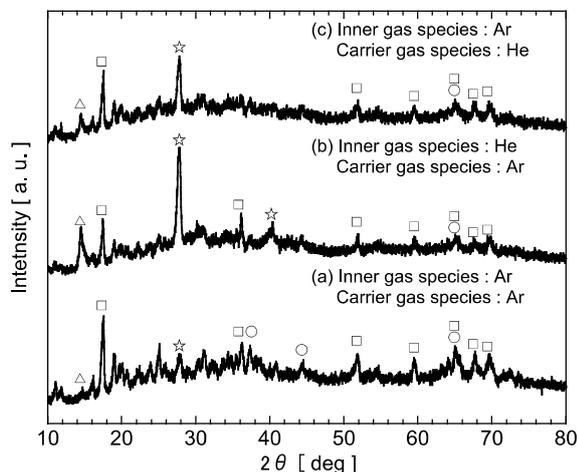


Fig. 3 XRD spectrum chart of prepared particles for Al-B system (☆:  $\text{AlB}_{12}$ , △:  $\text{AlB}_{10}$ , □: B, ○: Al).

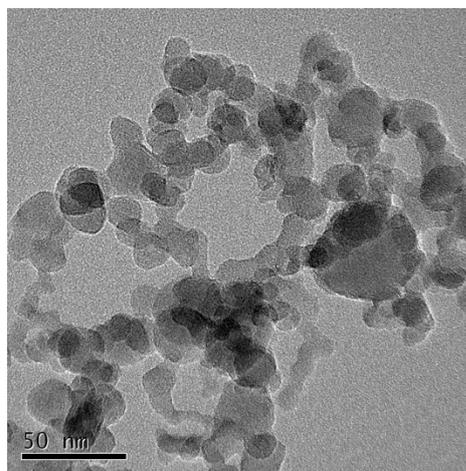


Fig. 4 TEM image of aluminum boride nanoparticles

素の核生成温度はアルミニウムよりも高いので、まずホウ素の均一核生成が起こる。ホウ素の核生成温度よりもアルミニウムの沸点が高いため、このホウ素の核に対してアルミニウムが凝縮することによって、ホウ化アルミニウムのナノ粒子を形成する。チタンホウ化物、イットリウムやケイ素の多ホウ化物の場合も同様な機構でナノ粒子を合成すると考えられる。

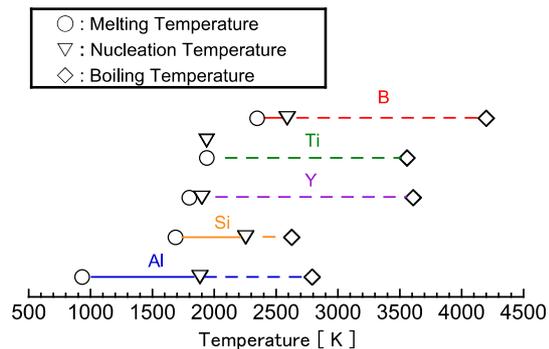


Fig. 5 Nucleation, boiling, and melting temperatures of constituent components of borides.

#### 4. ナノ粒子生成機構のモデリング

プラズマ中のナノ粒子生成プロセス全体をモデル化するには、プラズマの熱流動現象、原料への伝熱現象、ナノ粒子の生成過程の3つの物理現象を正確に定式化しなければいけない。これらを1つの方程式系として定式化するには流体力学のみならず、電磁気学、伝熱学、化学反応速度論など多岐に渡る物理モデルを体系化する必要がある。

熱プラズマの温度、速度、濃度分布を求めるには、熱プラズマを電磁場の影響を受ける熱流体として扱い、基礎方程式として流体力学の保存方程式を立て、それらを連立させて解く。熱プラズマによるナノ粒子合成では、熱プラズマの急冷過程が重要であることから、通常の局所熱平衡の仮定に基づくモデリングではなく、プラズマ中の非平衡を考慮したモデリングが必要となる。特に高温中に置かれた基板やプラズマ周辺部では、わずか数mmの間に数千Kもの温度変化が生じるので、物性値を正確に求めることも必要となる。

原料への伝熱解析において注意すべきことは、プラズマ中に供給された原料がマイクロオーダーの粒子になると、粒子まわりの境界層内で物性値が大きく変化することと、非連続体効果の2点が重要となることである。さらに粒子が小さくなり、Knudsen数が1を大きく超過する場合には、自由分子流モデルによるプラズマ-粒子間の伝熱量を算出する必要がある。このように熱プラズマ中の伝熱現象は通常の伝熱現象とは異なる。

プラズマの高温流域で発生した蒸気は均一核生成と不均一凝縮過程によって気相から凝縮相へ移行し蒸気を消費する。さらに生成したナノ粒子間での凝集が起こり、ナノ粒子は成長する。核生成温度が高いホウ素が上流で均一核生成を起こし、この核にホウ素と金属が不均一凝縮する。さらに下流の低温領域では粒子間の凝集が起こり、粒子が成長する。

#### 5. おわりに

RFプラズマを用いてホウ化アルミニウム、ホウ化チタンのナノ粒子の合成を行った。原料の蒸発課程ではホウ素の蒸発を促進させることが重要である。ホウ化物ナノ粒子の生成過程では、まずホウ素の均一核生成が起こり、このホウ素の核に対してほかの金属が凝縮することによって、ホウ化物ナノ粒子を形成する。RF熱プラズマを用いることで、ホウ化チタンのナノ粒子に加え、ホウ化アルミニウムなどの多ホウ化物ナノ粒子を効率的に合成できる。

## 参考文献

- (1) J.Y. Huang, et al., J. Mater. Sci., 33, 4141 (1998).
- (2) J. Szepvolgyi, et al., J. Eur. Ceram. Soc. 28, 895 (2008).
- (3) T. Watanabe, et al., Trans. Mater. Res. Soc. Japan 29, 3407 (2004).
- (4) S.L. Girshick, et al., Aerosol Sci. Technol., 13, 465 (1990).
- (5) S.K. Friedlander: Smoke, Dust and Haze, Wiley-Interscience, 241 (1977).

## 3. 研究発表

### 論文

1. Yingying Cheng and Takayuki Watanabe: Synthesis of Titanium Boride Nanoparticles by Induction Thermal Plasmas, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **44** (8), p.583-589 (2011.8).
2. Yingying Cheng, Masaya Shigeta, Sooseok Choi, and Takayuki Watanabe: Formation Mechanism of Titanium Boride Nanoparticles by RF Induction Thermal Plasma, *Chemical Engineering Journal*, 183, p.483-491 (2012.2).

### 国際会議録

1. Yingying Cheng, Takayuki Watanabe, and Masaya Shigeta: Mechanism of Titanium Boride Nanoparticle Formation in RF Thermal Plasma Synthesis, *Proceedings of 20th International Symposium on Plasma Chemistry*, THE12 (2011.7.26 Philadelphia, USA).

### 国際会議発表

1. Yingying Cheng and Takayuki Watanabe: RF Thermal Plasma Synthesis of Titanium Boride Nanoparticles, *4th International Conference on Plasma Nanotechnology & Science*, P-09 (2011.3.11 高山).
2. Yingying Cheng, Sooseok Choi, and Takayuki Watanabe: Formation Mechanism of Transition Metal Boride Nanoparticles by RF Thermal Plasmas, P2112C, *4th International Symposium on Advanced Plasma Science and Its Applications for Nitrides and Nanomaterials*, p.179 (2012.3.6 名古屋).
3. Takayuki Watanabe, Yingying Cheng, Jiro Matsuo, and Sooseok Choi: Formation Mechanism of Boron-Rich Compound Nanoparticles in Induction Thermal Plasma Processing, *5th International Conference on Plasma Nanotechnology and Science*, O-02 (2012.3.9 犬山).

### 国内学会発表

1. 松尾次郎, 崔秀錫, 渡辺隆行: 高周波熱プラズマを用いた多ホウ化物ナノ粒子の合成, 熱工学カンファレンス講演論文集, p.233-234, A213 (2011.10.30 浜松).
2. Jiro Matsuo, Sooseok Choi, and Takayuki Watanabe: Formation Mechanism of Boron Rich Compounds Nanoparticles in Induction Thermal Plasma Processing, *Plasma Conference 2011*, 22P068-P (2011.11.22 金沢).

3. 渡辺隆行, 松尾次郎, 程莹莹, 崔秀錫: 高周波熱プラズマを用いたホウ化物ナノ粒子の合成, 化学工学会第 77 年会研究発表講演要旨集, K217 (2012.3.16 東京).
4. 渡辺隆行, 松尾次郎, 程莹莹, 崔秀錫: 高周波熱プラズマを用いたホウ化物ナノ粒子の合成とその生成機構, 粉体工学会 2012 年度春期研究発表会講演論文集, p.63-66 (2012.5.23 京都).