

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04771

研究課題名(和文) Pt代替のための遷移金属酸窒化物を担持した微粒子電極触媒材料の開発

研究課題名(英文) Development of fine particle electrode catalyst supporting transition metal oxynitride for Pt substitution

研究代表者

関谷 隆夫 (Sekiya, Takao)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60211322

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：炭素微粒子表面に直接製膜するために現有の円筒形ターゲットを具備するスパッタリング装置に組み込み可能な振動・加熱ユニットの開発・製作を行った。振動・加熱ユニットは、直接通電して加熱するインコネル金属製ボートとボートを含む電極全体を電磁石で構成した。粒子サイズが小さい場合には、2次粒子の表面への製膜が確認できたが均一な成膜が達成できなかった。粒子サイズを大きくすることで、個々の粒子表面に製膜することに成功した。電気化学測定から、酸素還元開始電位の増大と電流量の増大が観測できた。新たにいくつかの問題点が見出されたものの、定性的には上記のドライプロセスによる製膜の有効性を確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

以前から、TiON、ZrONやTaON等の遷移金属酸窒化物がPt代替触媒として有望視され、その開発が始まっている。現在までに、その触媒能は既にPtに匹敵するレベルにまで達しており、数年以内にPtを超えることが予想されている。実用的なMEAに担持して使用するためには、粒子状の炭素粉末に遷移金属酸窒化物担持することが必要であり、懸濁液等を介したウェットプロセスによる炭素微粒子表面への導入と加熱処理による結晶析出を経る工程が一般的で、微粒子粉末に直接加熱・成膜する研究報告はほとんどない。微粒子表面へのドライプロセスによる成膜技術の確立は、多方面への応用が期待でき、学術的、実用的貢献は非常に大きい。

研究成果の概要(英文)：We developed and manufactured a vibration / heating unit that can be incorporated into a sputtering device equipped with Zr cylindrical target to form thin films directly on the surface of carbon fine particles. The vibration / heating unit consists of an Inconel metal boat that is directly energized and heated, and an electromagnet for the entire electrode including the boat. When the particle size was small, thin film formation was confirmed on the surface of only secondary particles, but uniform film formation could not be achieved on all particles. By using large particles, we succeeded in forming a thin film on the individual particle surface. An increase in the oxygen reduction reaction potential and an increase in the amount of the current could be observed in the electrochemical measurement. Although some new problems were found in this study, the effectiveness of thin film formation by the above dry process was qualitatively confirmed.

研究分野：材料科学、固体物性

キーワード：遷移金属酸窒化物 円筒型ターゲット スパッタリング 触媒 直接製膜 ドライプロセス

1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物は、金属イオンの d 電子数、結晶構造、格子欠陥などに依存して多様な物性を示すことが知られているが、陰イオンの影響を考慮した物性研究は相対的に非常に少なく、近年、その必要性和有効性が見出され、注目されている。低炭素社会の実現に貢献する固体高分子型燃料電池 (PEFC) は、電極触媒として使用する Pt 資源の枯渇、価格高騰が懸念されるため本格普及が妨げられている。これに対して Pt 代替触媒として TiON、ZrON や TaON 等の遷移金属酸窒化物が有望視されている [1-3]。10 年ほど前に開発が始まったこれらの材料は、触媒能は既に Pt に匹敵するレベルにまで達しており、数年以内に Pt を超えることが予想されている [1]。現在も酸素還元開始電圧の向上、高効率化を目指した実用研究がグラッシーカーボン基板上の製膜体を中心に進められている。これら遷移金属酸窒化物の触媒反応には、表面付近の窒素や酸素欠陥の関与が指摘されているものの、依然として酸素還元反応メカニズムの解明には未解明の部分が残されている。このように TiO₂、ZrO₂、Ta₂O₅ などの遷移金属酸化物は化学的に安定で、様々な環境下での触媒としての利用に耐えることができ、理想的な母体であると考えられる。異元素アニオンを添加した新しい材料の基本的な特徴は、バンドギャップ内に新たな準位を形成させる、触媒反応の反応中心として寄与することに起因していると考えられ、それ故、遷移金属酸窒化物中の混合アニオンの電子状態は、非常に興味深い。異元素アニオンの添加による電子状態の変化を解明することができれば、これら遷移金属酸窒化物の触媒としての高効率化に寄与できると期待できる。しかしながら、アニオンの複合化は、合成方法すらも不確定要素が多く、研究が進んでいると言えない状況がある。

[1] K. Ota et al., “Electrocatalysis in Fuel Cells” (Springer, 2013) p.391.

[2] A. Ishihara et al., *Electrochimica Acta* 53 (2008) 5442.

[3] 庄山昌志ら, 三重県工研報, 34 (2010) 71.

2. 研究の目的

固体高分子型燃料電池 (PEFC) に使われる Pt 電極触媒の代替として、遷移金属酸窒化物触媒の開発が望まれている。実用的な MEA (電極触媒層と固体電解質材料の膜を複合化した発電ユニット: Membrane Electrode Assembly) の利用に向けた代替のためには、炭素微粒子への担持が必須である。本研究では、微粒子表面上に均一に製膜するため、中空円筒型ターゲットを備えた特殊なスパッタリング装置 (図 1) に、炭素微粒子を高温に保ちながら、円筒内のプラズマ空間に微粒子を導くハンドリングシステムを加えた装置を開発する。様々な条件で作成した遷移金属酸窒化物を担持した炭素微粒子触媒の物性評価を通して、Pt 触媒でのプロセスを変えることなく、Pt 代替触媒としての遷移金属酸窒化物触媒の有効性を示し、固体高分子型燃料電池開発の進展に寄与することを目的とする。

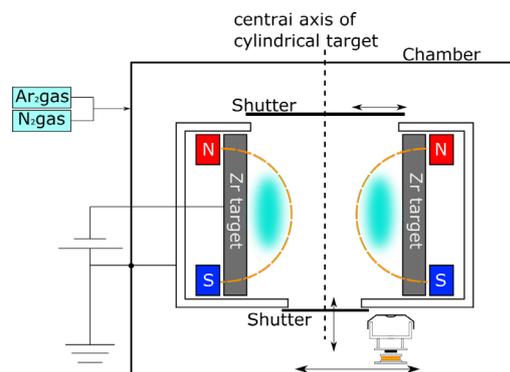


図 1 スパッタリングチャンバー内概要図

3. 研究の方法

グラッシーカーボン (GC) 平基板を用いた事前研究から、Ar と N₂ を 50sccm、40sccm、酸素を 0~1sccm の範囲でチャンパー内に導入し、放電時圧力 0.5 Pa、放電電力 600 W、基板温度 460°C、の条件で製膜することで、比較的酸素還元開始電位 (E_{ORR}) の高い試料が得られることわかっているので、これを炭素微粒子上で製膜し、同程度の触媒活性が得られるかを確認することとなる。微粒子試料への直接製膜のためには、加熱・振動ユニットの開発が必要で、スパッタリングチャンパー内の空間に収まる振動機構の開発と、加熱ユニットの組み合わせについて段階的に検討する。製膜を施した試料の膜の結晶構造は、CuK α 線を用いた全自動水平多目的 X 線回折装置 SmartLab により特定し、電子状態を光電子分光装置 Qunatera-SXM で測定した。製膜を施した微粒子の電子顕微鏡観察は、JEM-2100F-TEM、SU8010-SEM を用いて行い、必要に応じて EDS 分析を行った。電気化学測定は、ファンクションジェネレーター (IWATSU SG-4104)、デジタルマルチメータ (ADCMT 7352A)、ポテンショスタット (HOKUTO HA-151B)、直流電源 (ADCMT 6146) を組み合わせ、Ag/AgCl 参照電極に対する白金補助電極に対する作用電極に配置した試料の電位を記録する自作装置で行った。炭素微粒子として、燃料電池用として一般的なキャボット社のバルカン XC-72、日本黒鉛 CGB-10 を用いた。

4. 研究成果

(1) 円筒形ターゲットを用いることについて

ターゲットの中空円筒空間にカーボンヤーンを配置して

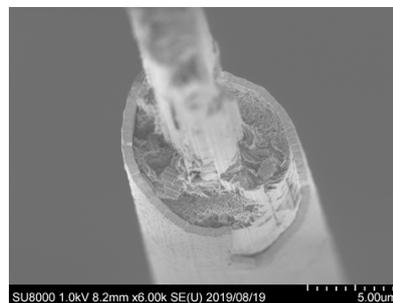


図 2 カーボンヤーン表面の薄膜

スパッタリングを施した結果の SEM 画像を図 2 に示す。カーボンヤーン(直径 7 μm)の側面に厚さ約 0.5 μm 程度の製膜された層が確認でき、厚さはほぼ均等であった。このことから円筒型のターゲットを使用することで試料の全方向からの製膜が可能で、その膜厚が全方向で同程度であることがわかる。これにより、炭素微粒子をターゲット円筒内で、振動させて転がすことによって微粒子表面の全体へ均一な ZrON 試料の製膜が可能であると考えた。

(2) 振動ユニットの開発とそれを用いたスパッタ製膜

(1)で示したように、炭素微粒子の全表面に製膜するためには、微粒子を振動・回転させることが有効であると考え、スパッタリングに伴うプラズマを発生する空間で微粒子に振動を与える振動ユニットの開発を行った。円形ターゲットを備えたスパッタリングチャンパー内に振動ユニットを組み込む必要があり、単純、小型であることが要求される。初めに、微粒子を入れる皿状の容器を中央に設置した金属平バネ板の一端に小型振動モータを取り付けた。振動モータの回転数で微粒子の振動を制御できることが利点である。

図 3 は、XC-72 炭素微粒子を用い、Ar のみを 50sccm チャンパー内に導入し、放電時圧力 0.5 Pa、放電電力 600 W の条件下で製膜を行った微粒子試料に対する EDS 分析結果である。EDS 分析から C、O、Zr によるスペクトルが観測され、粒子表面の堆積物は Zr および O で構成されていた。EDS 分析で明らかとなった酸素は、もともと炭素微粒子表面の吸着酸素と考えている(後述)。次に、Ar と N₂ をそれぞれ 50、40sccm 導入して製膜した微粒子の XPS 測定から酸化ジルコニウム由来のピークが確認されたが、有意義な X 線回折線は観測されず、XC-72 炭素微粒子表面にはアモルファス相の酸化ジルコニウムが製膜されていることが分かった。

(3) 振動・加熱ユニットの開発とそれを用いたスパッタ製膜

(2)の課程で、製膜時に発生するプラズマの影響で、小型振動モータが短時間で破損することが明らかとなったため、振動ユニットをより単純な永久磁石とコイルを用いた図 4 に示すようなシステムに変更し、同時にヒータを組み込むことで、繰り返し安定的に微粒子に振動を加え、加熱できるユニットを開発した。ヒータには中央に窪みを有するインコネル板を用い、使用前に表面を空気酸化させることで、絶縁皮膜を作成した後に使用した。インコネルヒータに窪みを付け、炭素微粒子を保持できるようにした。

XC-72 炭素微粒子を加熱、振動させながらスパッタリング電力 600W、Ar 流量を 50sccm、N₂ 流量を 40sccm の条件下で製膜を行ったヒータ温度と製膜時間の XRD 測定結果を図 5 に示した。ヒータ加熱のない時は正方晶 ZrO₂ (ZrO_{2_t}) が形成され、製膜時間とともに成長した。ヒータ温度を 600 $^{\circ}\text{C}$ とした際は、正方晶 ZrO₂ のピークのほかにわずかに ZrN が現れ、製膜時間とともに製膜量の増加が確認できる。ヒータ温度を 800 $^{\circ}\text{C}$ として 0.5 時間製膜した試料微粒子の XRD では、正方晶 ZrO₂ の他に単斜晶 ZrO₂ (ZrO_{2_m}) と ZrN のピークが確認できるが、製膜時間の増加とともに、ZrN ピークの強度増加と正方晶 ZrO₂ のピーク強度低下と単斜晶 ZrO₂ のピークの消滅が確認できた。このシリーズの実験において、反応性ガスとして酸素を供給していないにもかかわらず、堆積物中の

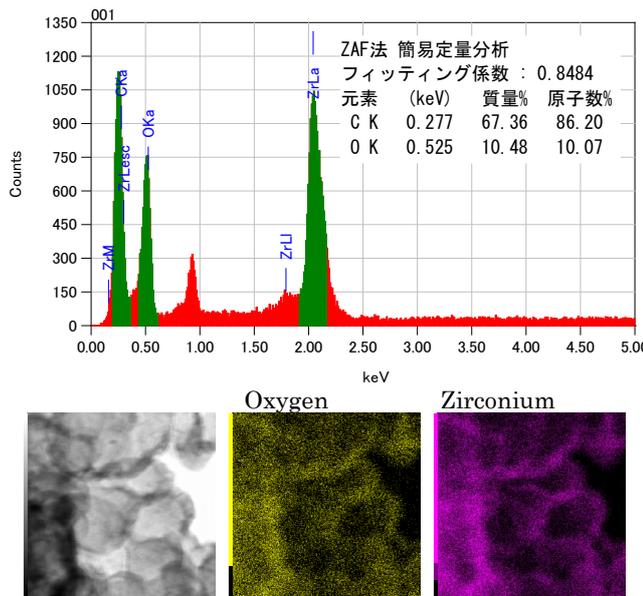


図 3 表面に製膜した XC-72 試料の TEM 及び EDS 分析結果

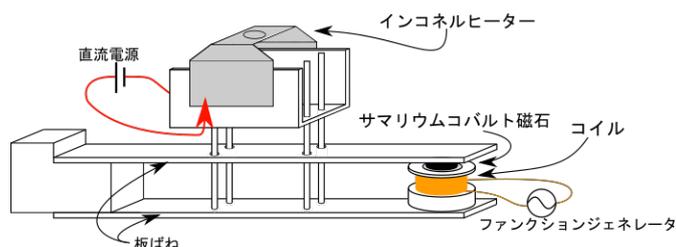


図 4 振動加熱装置の概要

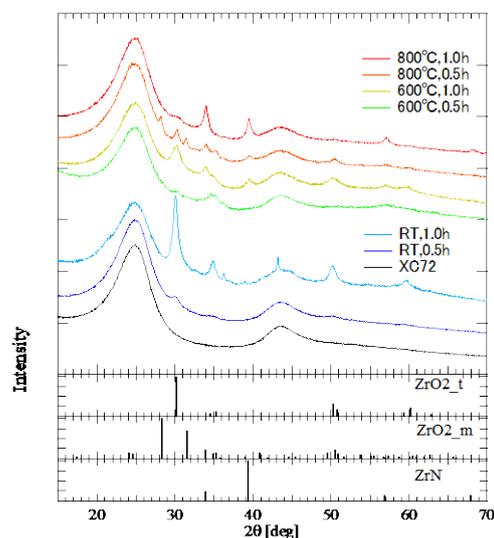


図 5 スパッタ後の XC72 の XRD 測定結果

酸素割合が加熱温度の上昇とともに減少し ZrN の製膜量が増加したことから、酸素の供給源が炭素微粒子の表面に吸着した酸素であると結論付けられる。これは、(2)の課程で得た試料の表面に酸素が存在していたという EDS 分析結果とも一致する。この確認のため、炭素微粒子の表面吸着酸素を除去するため、スパッタ製膜前に高温で長時間ベーキングすることで、酸素量を制御した製膜試料が得られると

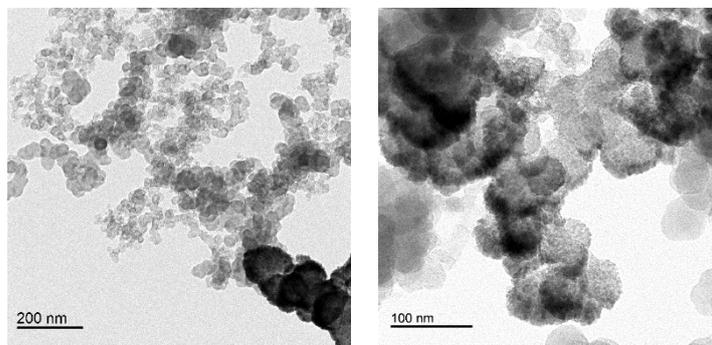


図6 粒子表面の TEM 観察像 (XC-72)

考えられた。XC-72 炭素微粒子を製膜前に 800°C で 1 時間ベーキングした後に、スパッタリング電力 600W、Ar 流量を 50sccm、N₂ 流量を 40sccm の条件下で 1.0 h の製膜を行うと、酸化ジルコニウムや酸化窒化ジルコニウムは観測されず、ZrN に帰属するピークのみが観測できた。加熱・振動ユニットを用いてヒータ温度を 800°C として 1.0 h 製膜した XC-72 炭素微粒子表面の状態については、TEM による観察を行った。図 6 に示すように、製膜量に偏りがあるが製膜された粒子を観測できた。さらに、粒径が他の粒子に比べて大きい 2 次粒子の存在が確認できた。

図 7 に示す電気化学測定においては、O 雰囲気下での電流値から N 雰囲気下での電流値を差し引いた酸素還元電流を測定し、評価した。GC のみと XC-72/GC を比較すると、酸化還元開始電位 E_{ORR} は変わらないのに対し、電流量 (I_{O₂}-I_{N₂}) が増加している。このことから XC-72 炭素微粒子自体に触媒性能はないが、XC-72 炭素微粒子を塗布したことにより表面積が増えたため電流量が増加したと考えられる。これに対し、ZrON 膜を担持した XC-72 炭素微粒子試料においては、GC 平基板上に作成した ZrON 薄膜に比べても、大幅に電流が流れた。これは、微粒子粉末を基板上に塗布したことにより表面積が増え、より多くの ZrON が反応したからであり、作成した ZrON 薄膜が触媒として大きく機能できることを示すと考えた。この試料では、白金を XC-72 炭素微粒子上に担持した試料には劣るものの、GC や XC-72/GC よりも高い酸化還元電位が得られた。

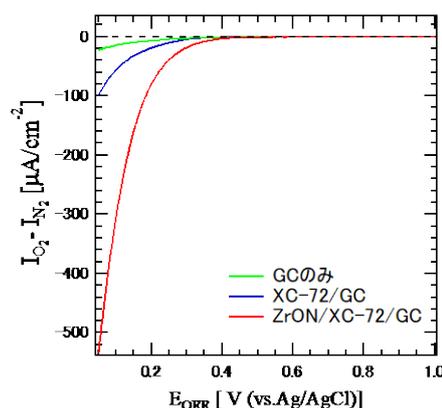


図7 SSV 測定結果

この炭素微粒子表面の EDS 分析結果を図 8 に示す。SEM 観察で存在が確認できた 2 次粒子の表面にのみ Zr が付着し、偏析が認められた。このことから XC-72 炭素微粒子のような粒径の小さい粉末では、微粒子表面全体に製膜を行うことは用いた加熱・振動ユニットでは難しく、スパッタリングの最中に 1 次粒子同士が堆積物を媒介として接着し、2 次粒子ができたと考えていられる。よって XC-72 炭素微粒子の 1 次粒子は、用いた加熱・振動ユニットによる振動が不十分で、個々の粒子の表面全体への製膜には向いておらず、比較的大きい粒子を用いれば振動の影響を受け、微粒子表面全体に製膜が可能であると考えられる。これを検証するために、XC-72 炭素微粒子より粒径の大きい炭素微粒子 (CGB-10) を使用して同様の実験を行った。

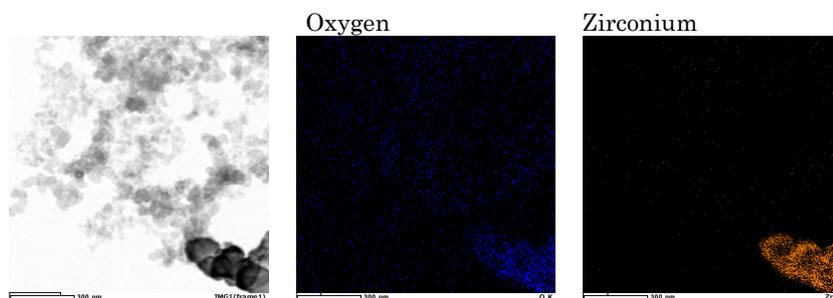


図8 EDS 測定による粒子表面の元素分布 (XC-72)

ヒーター温度 800°C でスパッタ前加熱した後、振動・加熱しながら製膜したにもかかわらず XRD 測定において、ZrN のピークに加えて ZrO₂ のピークも観測された。ZrO₂ のピークが観測されたことは、吸着酸素の脱離がこの CGB-10 炭素微粒子では十分にできないことがわかったが、この原

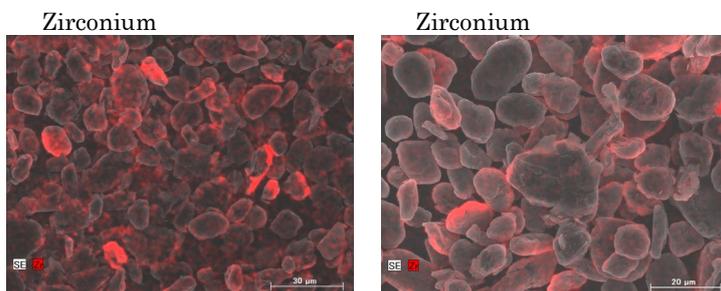


図9 EDS 測定による粒子表面の Zr 元素分布 (CGB-10)

因については、単なる粒子サイズによるものか、粒子の表面状態の違いによるものか、今後の検討が必要である。この炭素微粒子の EDS 分析結果を図 9 に示す。個々の粒子ごとに堆積量に偏りがあるものの試料全体の微粒子に Zr の分布が観察できた。また、一つの粒子においても堆積量に偏りが存在し、炭素微粒子のサイズが大きくなればなるほど個々の微粒子の形状の影響を受けるようになることが確認できる。これらの結果から、粒子サイズが大きい CGB-10 では全体、および、個々の粒子表面への製膜ができるが、より真球に近ければ個々の粒子の表面全体への均一な製膜が可能になると考えられる。以上のような成果から、本研究手法による上記ドライプロセスによる製膜の有効性が、定性的には確認できたと考えている。

(4) 新たに見出された興味ある現象

本研究の課程でインコネル製ヒータの窪みに導入した炭素微粒子が凝集する現象が観測された。これは、セラミックヒータでは観測されないことから、インコネル製ヒータから微粒子への通電が原因であると考えられる。インコネル製ヒータの表面に酸化膜を形成することで、炭素微粒子との絶縁性を確保することで凝集を防いだ。しかし、スパッタリングプラズマ環境下にヒータがあることから、ヒータの表面の酸化絶縁膜についてスパッタガス分子の影響を受けることで耐久性の問題があると考えられる。また、導入した炭素微粒子も、装置内に導入したスパッタリングガスの流れの影響を受けることがわかったので、チャンバー内部でガスの流れを変更する改造が必要であった。一方、振動・加熱ユニットの振動を大きくしても供給時に凝集している粒子を単分散させることは現状で難しく振動数の制御が必要に思われる。また、製膜速度が大きいときにはスパッタ物質による炭素微粒子同士の接着を招き、膜厚を大きくすることが困難であること、振動・加熱している炭素微粒子に対して、スパッタ製膜を行っている場合に、微粒子表面の温度計測が困難であること、等の課題が見いだされた。

さらに、酸素のない環境下での製膜実験において、炭素微粒子表面上の吸着酸素を酸素源として酸窒化物の生成が見られた。これは、チャンバーに導入するガス組成により、グラッシーカーボン平基板上の製膜で生成する結晶相と異なる組成の結晶相が炭素微粒子上に形成されることを意味している。炭素微粒子表面上の吸着酸素の吸着・脱離量を制御する方法について検討を行う必要があることがわかった。今後も、新たに見出されたこれらの問題点を整理、解決策を見出していくことで、本研究のようにドライプロセスによる炭素微粒子上に直接スパッタ製膜方法の確立に向けた検討を進める。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takashi Iida, Kakeru Kodama, Hiroshi Iwata, Masatoshi Tanaka, Takao Sekiya	4. 巻 2019
2. 論文標題 Development of vibrational equipment for direct deposition on surface of carbon powder.	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of 41th International Symposium on Dry Process	6. 最初と最後の頁 131
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Takashi Iida, Kakeru Kodama, Hiroshi Iwata, Masatoshi Tanaka, Takao Sekiya
2. 発表標題 Development of vibrational equipment for direct deposition on surface of carbon powder
3. 学会等名 The 41th International Symposium on Dry Process (DPS2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------