

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年6月6日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760678

研究課題名（和文） イオンビームによる金属酸化物の格子欠陥を利用した燃料電池用金属ナノ粒子触媒の創製

研究課題名（英文） Creation of metal-nanoparticle catalysts by using ion-beam-induced lattice defects in metal oxides for fuel-cell applications

研究代表者

八巻 徹也（YAMAKI TETSUYA）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹

研究者番号：10354937

研究成果の概要（和文）：イオンビーム誘起の高密度電子励起によって金属酸化物、特に二酸化セリウム( $\text{CeO}_2$ )に格子欠陥を形成し、それを担体として白金(Pt)ナノ微粒子の析出を制御することで、固体高分子形燃料電池用の酸素還元反応(ORR)触媒を創製することを試みた。電気化学測定の結果から、イオンビーム照射した $\text{CeO}_2$ 上に堆積したPtナノ微粒子のORR活性は未照射時に比べて高く、重畳照射による $\text{Ce}^{3+}$ イオンあるいは酸素空孔の形成との関連性が示唆された。

研究成果の概要（英文）：Platinum (Pt) nanoparticles as catalyst for the oxygen reduction reaction (ORR) in fuel cells were prepared on a cerium dioxide ( $\text{CeO}_2$ ) support in which lattice defects were formed by ion-beam-induced high electronic excitation. According to the electrochemical analyses, the ORR activity was higher for the Pt nanoparticles on the irradiated  $\text{CeO}_2$  substrate than for those on the non-irradiated one, implying a certain connection with the formation of  $\text{Ce}^{3+}$  ions or oxygen vacancies in overlapping tracks.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：量子ビーム材料科学

科研費の分科・細目：総合工学・原子力学

キーワード：イオンビーム、電子励起効果、金属ナノ粒子、格子欠陥、酸素還元、燃料電池、担体、触媒・化学プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

固体高分子形燃料電池(PEFC)は、常温作動が可能で出力密度が高いことから、コジェネレーションシステムや電気自動車用の電源として注目を集めている。PEFCにおける重要

な構成部材は、電気化学反応が起こる電極触媒（アノードとカソード）とその間のプロトン輸送を担う高分子電解質膜の2つである。

このうち電極触媒の開発においては、カソードにおける酸素の還元反応が遅い（すなわ

ち反応の過電圧が高い) ことが最大の問題となっている。また、現在のカソード触媒には炭素上のPtナノ微粒子が主に使用されており、その量を減らすことがコストダウンのために不可欠である。このため、できる限りPtを使用しない高活性な触媒の実現に向けて、微粒子分散・配置の最適化、Ptと他の遷移金属との合金化、非Pt系材料の探索などが行われてきた。それでも未だ解決に至っていないのは、この課題の克服が如何に困難かを表している。

このような従来の試みに対し、触媒微粒子を固定する担体の活用は、PEFC用触媒の開発において多くの例はなく、関連研究はその端緒についたばかりの段階である。他方、自動車排ガス分解用の触媒材料としては、遷移金属酸化物へのPtナノ微粒子の担持に関する研究が古くから盛んである。実験、計算の両方からのアプローチによってこれまでに明らかになっているのは、PtにはCeO<sub>2</sub>系酸化物が担体として最適であり、ナノ微粒子の分散性、耐久性の向上などの担持効果が認められ、その機構としてCeO<sub>2</sub>の酸素空孔が関与しているという点である。では、なぜCeO<sub>2</sub>担体のPEFC応用が困難かと言えば、その電気伝導性が低く、Pt触媒-炭素間で抵抗増大を招くからである。

## 2. 研究の目的

1. の背景に基づき、PEFCにおけるPt使用量低減のため、電極触媒の高性能化に向けた新規な担体活用法の確立を発想した。すなわち、イオンビーム誘起の高密度電子励起によって金属酸化物、特にCeO<sub>2</sub>に格子欠陥を形成し、それを担体としてPtナノ微粒子の析出を制御することで、PEFC用酸素還元触媒を創製することを目的とする。具体的には以下の通りである。

(1) 担体となるCeO<sub>2</sub>にイオンビーム照射を行った後、そこに粒径数nmのPt微粒子を析出させる。得られた試料の特性(特に粒径、分散性、結晶性、表面化学状態など)を調べ、CeO<sub>2</sub>における欠陥形成の効果を解明する。

(2) 試料の触媒性能を示唆する電気化学特性(特に還元開始電位、反応過電圧や有効活性面積、電荷移動速度など)と照射との関係を明らかにする。また、実際に酸素還元特性を詳細に評価することにより、PEFC用触媒への応用性を探索する。

## 3. 研究の方法

### (1) Pt/CeO<sub>2</sub>試料の作製

Ptを担持する薄膜状CeO<sub>2</sub>として次の2種

類を作製した。一つは、CeO<sub>2</sub>のターゲットを用いたスパッタ法により堆積したグラッシーカーボン基板の薄膜である。ここで、基板は表面積を高く保つため未研磨とした。成膜時間を変化させることで、膜厚を3~300nmに制限した。もう一つは、CeO<sub>2</sub>ターゲットを用いたレーザーアブレーション法により堆積したNbドープチタン酸ストロンチウム(100)基板のCeO<sub>2</sub>薄膜である。単結晶基板を用いるとともに、堆積後に空气中、1000°Cで加熱することによって、薄膜の結晶性、配向性を高めた。本報告書では、後者のCeO<sub>2</sub>薄膜によるPt微粒子の作製と特性について記載する。

次に、日本原子力研究開発機構高崎量子応用研究所の保有するイオン照射施設のサイクロトロン加速器において、450 MeV <sup>129</sup>Xeビームをフルエンス3×10<sup>12</sup> ions/cm<sup>2</sup>まで室温で重畳照射し、その電子励起状態により格子系へのエネルギー緩和を誘起し欠陥を効率的に形成した。

照射後に堆積するPt微粒子については、量子サイズ効果と高い触媒活性の発現という観点から、Ptターゲットのアルゴンイオンビームスパッタにより粒径を4 nm以下に制御した。ここで、堆積速度が1分当たり約3 nmになるように、スパッタ出力、雰囲気ガス(Ar)の圧力を調整した。本研究では、室温の条件下で、膜厚4 nmに相当する9 μg/cm<sup>2</sup>のPtナノ微粒子を堆積した。

### (2) 試料の評価

堆積したCeO<sub>2</sub>薄膜はX線回折(XRD)分析によって構造解析した。ナノ微粒子のサイズとその分布は、電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)で観察することで調べた。電気化学測定は、通常の3電極型セルを用い、Ptコイルを対極、KCl飽和のAg/AgClを参照電極として行った。室温に保持した0.1 mol/dm<sup>3</sup>過塩素酸(HClO<sub>4</sub>)水溶液を電解液に使用した。

## 4. 研究成果

### (1) 主な成果

Nbドープチタン酸ストロンチウム(100)基板上に作製したCeO<sub>2</sub>薄膜のXRDパターンには、基板面とCeO<sub>2</sub>(200)面に由来する回折ピークが強く現れた。通常が多結晶体において顕著である(111)、(220)面からの回折が見られなかったことから、基板上にCeO<sub>2</sub>(100)面が高い配向性を持って堆積されていることがわかった。この結晶配向性CeO<sub>2</sub>薄膜に450 MeV <sup>129</sup>Xeビーム照射したとき、2θ=33°付近の(200)ピークに起こる変化を図1に示す。フルエンス3×10<sup>12</sup> ions/cm<sup>2</sup>の照射によって、p

ーク強度のわずかな減少と  $0.1^\circ$  程度の回折角シフトが見られ、酸素欠損とそれに対応する  $Ce^{3+}$  の存在、すなわち格子欠陥の形成が確認された。また、Pt ナノ微粒子は、粒径 5 nm 程度で  $CeO_2$  薄膜の表面に疎らに存在していることが FE-SEM 観察によって示された。

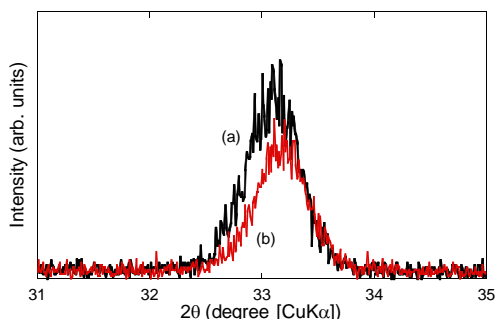


図 1 : XRD パターンにおける  $CeO_2(200)$  ピーク (450 MeV  $^{129}Xe$  ビームの(a)照射前、(b)照射後)

$CeO_2$  薄膜上の Pt ナノ微粒子に対し、回転ディスク電極を用いて  $HClO_4$  水溶液中のサイクリックボルタモグラム (電流-電圧曲線) を取得した。その結果を 450 MeV  $^{129}Xe$  ビーム照射の前後で比較して図 2 に示す (電圧は対可逆水素電極(RHE)で表示)。 $-0.05 \sim 0.35$  V に見られる水素の吸脱着の信号は照射に伴ってわずかに減少した。水素波の積分値から触媒比表面積 (電気化学活性表面積) を求めたところ、照射による減少は約 5% であった。電気二重層電流の減少に対応していることから、イオンビーム照射による  $CeO_2$  薄膜の表面積変化が原因と示唆される。

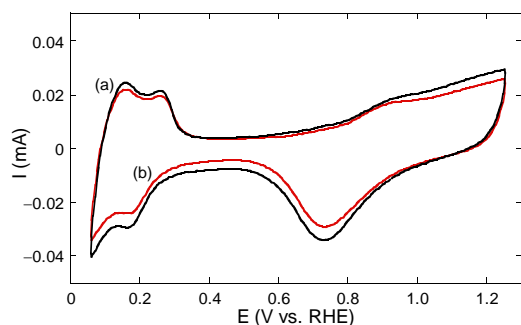


図 2 照射に伴うサイクリックボルタモグラムの変化 (450 MeV  $^{129}Xe$  ビームの(a)照射前、(b)照射後)

Pt ナノ微粒子の触媒性能を示唆する電気化学特性として、ORR ボルタモグラムとターフェルプロットを 450 MeV  $^{129}Xe$  ビーム照射

の前後で比較してそれぞれ図 3、図 4 に示す (電圧は対可逆水素電極(RHE)で表示)。分極曲線の高電位シフト (図 3)、活性化支配電流  $i_k$  の増大 (図 4) が見られ、イオンビーム照射による ORR 活性の大幅な向上が確認された。Pt ナノ微粒子の表面と  $CeO_2$  中に形成された酸素空孔あるいは  $Ce^{3+}$  イオンの強い相互作用が高い活性の原因と考えられる。

以上のように、イオンビーム照射した  $CeO_2$  を担体として Pt ナノ微粒子を作製し、その高い ORR 活性を初めて見出した。また、PEFC 用触媒への応用性を探索し、研究全体を総括した。

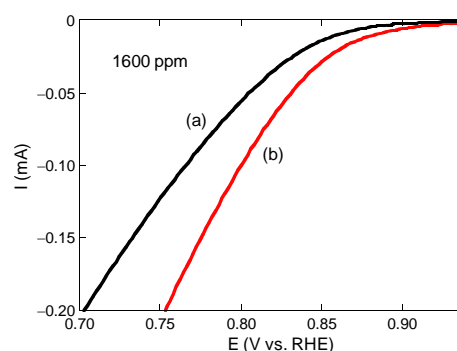


図 3 照射に伴う ORR ボルタモグラムの変化 (450 MeV  $^{129}Xe$  ビームの(a)照射前、(b)照射後)

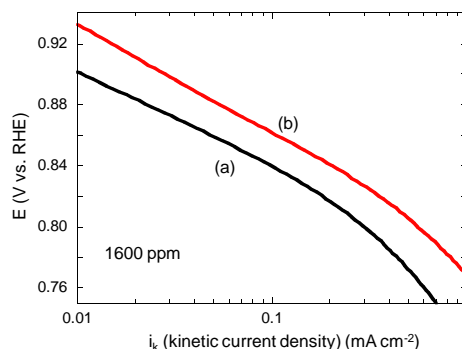


図 4 照射に伴うターフェルプロットの変化 (450 MeV  $^{129}Xe$  ビームの(a)照射前、(b)照射後)

## (2) 国内外における位置づけとインパクト

本研究では、PEFC における ORR 触媒の高性能化に対して、「担体の活用」で作製される Pt ナノ微粒子が抱える課題を克服するため、他の放射線 (電子線や  $\gamma$  線、X 線) にはない高エネルギーイオンビームの照射効果を  $CeO_2$  担体中への格子欠陥の導入に利用した。この方法は、実験原理上、微粒子の種類

(例えば組成、粒径) を選ばず適用可能であるとともに、イオンビーム照射条件(核種、エネルギーやフルエンスと温度)及び微粒子析出の条件など、多様な制御因子を有している。その意味で、欠陥導入量を制御しない(できない)従来のCeO<sub>2</sub>担体活用法とは対照的と言うべき、このような設計自由度の高さが大きな特色である。

従来から、PEFC用触媒の開発に関わるイオンビーム技術として、イオンビームスパッターやイオン注入による微粒子の作製法が知られている。これらの例で用いられているのは、主として原子核との弾性衝突を伴うkeV級ビームである。これに対し本研究は、MeV領域で大きくなる非弾性衝突、すなわち電子系励起の効果を当該分野に利用する稀有な試みである。とりわけ酸化物中のイオンビーム電子励起については、欠陥、特に酸素空孔が定量的かつ効率的に形成されることが知られている。この一見すると負の効果をむしろ積極的にPtナノ微粒子の析出、固定化の場として利用することに成功した。

以上より、現在世界中で熾烈な競争が行われているPEFC用ORR触媒の研究に、高エネルギーイオンビーム工学の立場から挑み、当該分野における新機軸を提示した。

### (3) 今後の展望

PEFC実装時を考慮すると高性能触媒材料の開発だけでは不完全であり、新材料を有効に利用するセル構造も重要となる。触媒電極(= CeO<sub>2</sub>担持Ptナノ微粒子 + 炭素)を電解質膜と組み合わせた半電池での評価によって、効率の総合的判断からPEFCへの応用性を探索することが必要である。

## 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)

[雑誌論文] (計6件)

- ① T. Yamaki, N. Nuryanthi, H. Koshikawa, M. Asano, S. Sawada, S. Hasegawa, Y. Maekawa, K.-O. Voss, C. Trautmann, and R. Neumann, Conductometric Analysis for the Formation of Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Ion Track Membranes, ECS Trans., 35, 1-12 (2011). (査読有)  
DOI: 10.1149/1.3643329
- ② 八巻徹也、量子ビームを利用した燃料電池用高分子電解質膜の創製に関する研究、膜(Membrane)、36、240-247 (2011)。 (査読有)

DOI: 10.5360/membrane.36.240

- ③ S. Sawada, T. Yamaki, M. Asano, A. Suzuki, T. Terai, and Y. Maekawa, Water Diffusion in Fluoropolymer-Based Fuel-Cell Electrolyte Membranes Investigated by Radioactivated-Tracer Permeation Technique, Proc. Radiochim. Acta, 1, 409-413 (2011). (査読有)  
DOI: 10.1524/repr.2011.0074
- ④ T. Hakoda, S. Yamamoto, K. Kawaguchi, T. Yamaki, T. Kobayashi, and M. Yoshikawa, Oxygen Reduction Activity of N-Doped Carbon-Based Films Prepared by Pulsed Laser Deposition, Appl. Surf. Sci., 257, 1556-1561 (2010). (査読有)  
DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.08.095
- ⑤ T. Yamaki, M. Kobayashi, M. Asano, K. Nomura, S. Takagi, Y. Maekawa, and M. Yoshida, Quantum Beam Technology: Nanostructured Proton-Conductive Membranes Prepared by Swift Heavy Ion Irradiation for Fuel Cell Applications, Proceedings of The Sadoway60 Symposium, 114-120 (2010). (査読無)
- ⑥ T. Yamaki, Quantum-Beam Technology: A Versatile Tool for Developing Polymer Electrolyte Fuel-Cell Membranes, J. Power Sources, 195, 5848-5855 (2010). (査読有)  
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.12.133

[学会発表] (計2件)

- ① 八巻徹也、量子ビームを利用した燃料電池用高分子電解質膜の創製に関する研究、日本膜学会第33年会、2011年5月13日、産業技術総合研究所臨海副都心センター別館(東京都港区)。 (招待講演)
- ② 八巻徹也、高エネルギーイオンビーム照射による有機機能性薄膜の創製 -燃料電池用高分子電解質膜の開発を例に-、日本原子力学会関東・甲越支部 Atoms for Future 講演会「量子ビームが開く新しい世界」、2010年9月3日、日本原子力研究開発機構 高崎量子応用研究所(群馬県高崎市)。 (招待講演)

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

- ① 名称: アニオン交換膜  
発明者: 山本和矢、山田浩次、山口進、田中裕久、浅野雅春、八巻徹也、浅野雅春、越川博、前川康成、ワラボンシンアナンワーニ

権利者：ダイハツ工業株式会社、独立行政  
法人日本原子力研究開発機構  
種類：特許  
番号：13/288,190  
出願年月日：2011年5月13日  
国内外の別：外国

- ② 名称：機能性無機／グラフト高分子ハイブリッドイオン交換膜の製造方法および燃料電池用電解質膜  
発明者：吉田勝、八巻徹也、浅野雅春、森田洋右、西山総治、橘俊光、長井陽三  
権利者：独立行政法人日本原子力研究開発機構、日東電工株式会社  
種類：特許  
番号：12/805,513  
出願年月日：2010年8月3日  
国内外の別：外国

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

八巻 徹也 (YAMAKI TETSUYA)  
独立行政法人日本原子力研究開発機構・量子ビーム応用研究部門・研究主幹  
研究者番号：10354937