

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 2 日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410241

研究課題名(和文)スパッタ成膜法による非貴金属系酸化物薄膜の創成と酸素還元カソード触媒への応用

研究課題名(英文) Development of non-noble metal thin film catalysts by sputtering method and their applications as cathode catalysts for oxygen reduction reaction

研究代表者

松岡 雅也 (Matsuoka, Masaya)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：80305648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：燃料電池正極用の白金代替酸素還元触媒の創製を試みた。Ti2O3をターゲット材とするマグネトロンスパッタ法を用いることで、導電性の高いTi2O3相からなる白金代替酸素還元薄膜触媒の調製に成功した。成膜時の基板温度、スパッタガス圧、基板-ターゲット間距離を最適化することで、従来のTiO2-x触媒を上回る酸素還元活性を達成できた。また、新規に開発したMFe2O4・還元型酸化グラフェンハイブリッド触媒、さらにzeolitic imidazolate frameworks (ZIFs)を焼成し調製したCo担持カーボン触媒が、白金代替触媒として機能し高い酸素還元活性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Non-noble metal thin film catalysts for oxygen reduction reaction (ORR) have been prepared by magnetron sputtering method using Ti2O3 plate as a target. Thus prepared thin film catalysts consisting of Ti2O3 phase having high electrical conductivity shows ORR activity and their performances can be improved by optimizing the substrate temperature, sputtering gas pressure and substrate-target distance during the film deposition. Optimized Ti2O3 thin film catalysts show higher activity for ORR than previously reported TiO2-x catalysts. Furthermore, it was found that MFe2O4·rGO (reduced graphene oxides) hybrid catalysts as well as porous carbon catalysts containing Co nanoparticles prepared by pyrolysis of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) act as efficient non-noble metal catalysts for oxygen reduction reaction.

研究分野：触媒化学 物理化学

キーワード：触媒 酸素還元 白金代替

1. 研究開始当初の背景

近年、固体高分子形燃料電池 (PEFC) が、自動車等の移動用電源および家庭用エネルギーシステムへの応用の観点から注目されている。しかし、PEFC ではアノードでの水素酸化反応に比べ、カソードでの酸素還元反応 (ORR) の過電圧が遙かに大きく、これを低減できる高効率な ORR 触媒の創製が求められている。現在、ORR 触媒としては Pt や Pt 合金が用いられているが、白金族材料の希少性から使用量の低減が望まれている。本研究では、新規かつ高活性な白金代替 ORR 触媒の創製を目的として、高活性・高安定性を示す  $Ti_2O_3$  触媒のスパッタ調製、担持系  $Fe_3O_4$  系触媒および Co 系触媒の調製を行うとともにその活性評価を行った。

2. 研究の目的

近年、Pt 代替触媒の中で高い ORR 活性を有し注目されているのが、第 4, 5 族の非貴金属の遷移金属化合物である。特に、Ta, Zr, Ti, Nb はバルブメタルと呼ばれ、これらの金属の酸化物はカソード側雰囲気である酸性溶液に対しても電気化学的に高い安定性を示す。しかし、これら酸化物は電気抵抗率が高く、触媒層での電圧損失が大きい欠点を有している。そこで、 $TiO_2$  ( $10^{18-20} \mu cm$ ) に比べ、 $10^2-4 \mu cm$  と低い電気抵抗率と高い化学的安定性を示す  $Ti_2O_3$  に注目し、 $Ti_2O_3$  をターゲット材とするマグネトロンスパッタ法により、ITO 基板上に  $Ti_2O_3$  薄膜触媒を構築するとともに、そのキャラクタリゼーションとその ORR 活性評価を行った。さらに、ORR 活性を有する各種担持系  $Fe_3O_4$  系触媒および Co 系触媒の調製を行うとともにその活性評価も行った。

3. 研究の方法

$Ti_2O_3$  薄膜触媒はマグネトロンスパッタ法により調製した。ターゲットとして  $Ti_2O_3$  を用い、基板温度を 293 ~ 873 K まで変化させ成膜した。担持系  $Fe_3O_4$  系触媒としての  $MFe_2O_4$  還元型酸化グラフェン (rGO) ハイブリッド型触媒 ( $MFe_2O_4/rGO$  hybrid;  $M = Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}$ ) は、 $Fe^{2+}, Fe^{3+}$  を含んだ酸化グラフェン分散液からの共沈法とその後のヒドラジン還元によって調製した。Co 系触媒 (CX-ZIF-67 (X=焼成温度 K)) は、ZIF-67 を Ar 中で各温度 (873 K, 973 K, 1073 K, 1173 K, 1273 K) で焼成することにより調製した。

4. 研究成果

(1) マグネトロンスパッタ法による  $Ti_2O_3$  薄膜触媒の創製とその ORR 活性評価

$Ti_2O_3$  薄膜触媒は  $Ti_2O_3$  ターゲットを用い、まず、基板温度を 293 ~ 873 K まで変化させ成膜した。基板温度が 873 K に達すると酸素還元反応 (ORR) 活性が著しく向上したため、最適な基板温度は 873 K であると見極めた。

次に、成膜圧力を 1.0 ~ 3.0 Pa まで変化させたところ、図 1 に示すように、成膜圧力 1.0 Pa が ORR 活性の最適値であることがわかった。また、基板温度の上昇、成膜圧力の低下に伴い、 $TiO_2$  相の割合の低下および  $Ti_2O_3$  の結晶性が向上し、表 1 に示すように電気抵抗率が低下することが明らかとなった。また、この電気抵抗率の低下に伴い、ORR 活性が向上することを見出した。以上のことから、基板温度の上昇と成膜圧力の低下に伴う ORR 活性向上には、電気伝導性の向上が大きく寄与してい

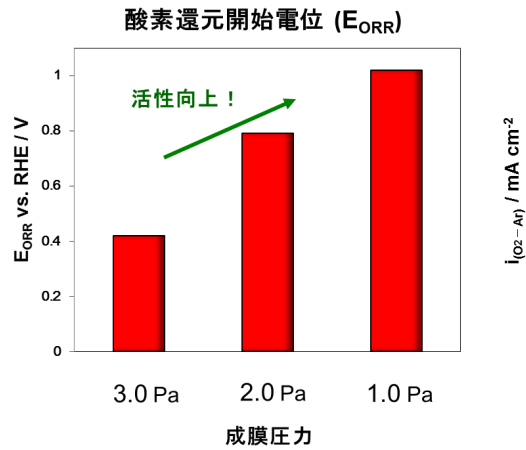


図 1.  $Ti_2O_3$  薄膜触媒の ORR 活性に及ぼす成膜圧力の影響

表 1.  $Ti_2O_3$  薄膜触媒の電気抵抗率に及ぼす成膜圧力の影響

成膜圧力	電気抵抗率 ( $\mu \Omega cm$ )
1.0 Pa	$1.0 \times 10^2$
2.0 Pa	$3.7 \times 10^2$
3.0 Pa	$8.2 \times 10^2$

※文献値

$Ti_2O_3$  ...  $10^2 \sim 10^4 \mu \Omega cm$

$TiO_2$  ...  $10^{18} \sim 10^{20} \mu \Omega cm$

るものと結論した。さらにターゲット - 基板間距離の最適化を行った結果、ターゲット - 基板間距離 50 mm とした時、 $Ti_2O_3$  (110) 面の選択的な結晶成長が観測されるとともに酸素還元電流が飛躍的に向上することがわかった。以上のことから、 $Ti_2O_3$  (110) 面の選択的な結晶成長が ORR 活性の向上に重要な役割を果たしていると結論した。

本研究で調製した  $Ti_2O_3$  触媒は、現在までに、酸素還元開始電位が 1.05 V (vs RHE) と、既報の酸化チタン系触媒  $TiO_{2-x}$  の酸素還元開始電位 0.65 V を上回る高い触媒活性を示した。従来  $TiO_{2-x}$  触媒は酸素存在下で Ti 板を焼成することにより調製されており、 $TiO_2$  結晶を主体とし、亜酸化物 ( $Ti_2O_3, TiO$ ) を少量含んだ物質である。一方で、本研究では、 $Ti_2O_3$  をターゲットとして用いた RF マグネト

ロンスパッタ法を用いることで、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$  単一相を有する薄膜の調製に成功した。その結果、電気抵抗率は  $1.3 \times 10^2 \mu \text{ cm}$  と一般的な  $\text{TiO}_2$  薄膜 ( $10^{18-20} \mu \text{ cm}$ ) に比べ極めて低く、良好な電気伝導性を有することが明らかとなった。この  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  を触媒として利用することで、第 4, 5 族酸化物触媒の課題として挙げられてきた触媒層内部での電圧損失の抑制に成功し、従来の  $\text{TiO}_{2-x}$  触媒を上回る高活性な触媒の開発につながったものと考えられる。また、本研究で最も優れた ORR 活性を示した、基板温度 873K、成膜圧力 1.0 Pa、ターゲット - 基板間距離 50 mm で調製した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜触媒について安定性の評価を、ORR 定電位測定結果 (at 0.5 V vs. RHE) および、活性評価前後での XRD 測定により行った。その結果、定電位測定において長時間に渡り ORR 活性が維持され、また図 2 に示すように、ORR 活性評価前後で XRD パターンに変化が見られなかったことから、本  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜触媒が極めて高い安定性を有していることがわかった。また、XPS 測定の結果より、本研究で作製した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜触媒は最表面が  $\text{TiO}_2$  層、内部が  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  層といった 2 層構造を有していることが明らかとなっており、この表面が  $\text{TiO}_2$  であるというユニークな構造が安定性の向上に重要な役割を果たしているものと考えられる。以上、本研究で作製した  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜触媒は PEFC カソード条件において、高活性、高安定性を有することを明らかにした。

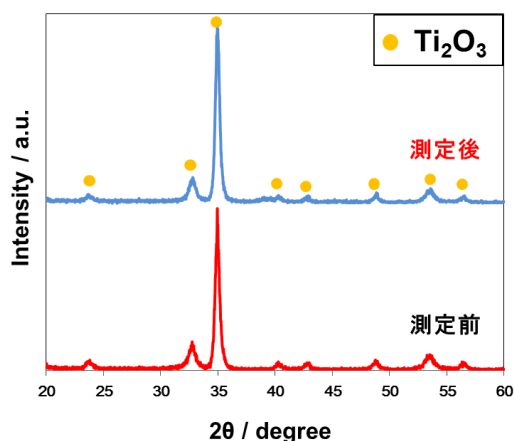


図 2 . 定電位 ORR 活性測定 (50min) 前後における  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  薄膜触媒の XRD パターン

(2)  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  還元型酸化グラフェン(rGO) ハイブリッド型触媒 ( $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$ ;  $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) の創製とその ORR 活性評価

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  は  $\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$  を含んだ酸化グラフェン分散液からの共沈法とその後のヒドラジン還元によって調製した。TEM 観察から粒径約 20 nm の触媒粒子が還元型酸化グラフェン上に固定化されていること、XRD 測定から固定化された触媒粒子は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  であることが分かり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  の調製に成

功したことを確認した。調製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  をアルカリ性電解液中での ORR に適用した結果、立ち上がり電位を 0.76 V に持つ酸素還元電流が観察され、ORR 活性を有することが明らかとなった。さらなる活性向上を目指し、 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  の遷移金属置換体である  $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  ( $\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) の調製を行った。XRD 測定からそれぞれの置換金属に由来するピークシフトが観察され、目的とする遷移金属置換体が調製されていることが確認できた。これら遷移金属置換体の ORR 活性評価を行った結果、Mn 置換体 ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$ ) は立ち上がり電位 0.90 V と他の  $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  ( $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ ) と比較して優れた ORR 活性を示し、高活性触媒として知られる Pt/C (立ち上がり電位: 0.94 V) に匹敵する活性を実現した。酸素還元電流が流れ始める電位と  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  の酸化還元準位 (0.9 V vs. RHE) が近い値を示すことから、この  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  の高い ORR 活性の発現には  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  レドックスの存在が重要な役割を果たしていると推察した。さらなる活性向上を目指し、 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  における Mn 置換量 x ( $x = 0.5, 1, 1.5, 2, 3$ ) の最適化を行った。ORR 活性評価の結果、Mn 置換量  $x = 1$  となる  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  が最も高い ORR 活性を示すことが明らかとなった。XRD 測定から、 $x > 1$  の領域で Mn 置換量が増加すると触媒の結晶構造が  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  相から  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  相へ変化することが分かった。また、SEM 観察を行ったところ、Mn 置換量が増加すると触媒粒子が肥大化することが明らかとなった。以上の結果から、ORR 活性は Mn 置換量に比例するのではなく、結晶構造と触媒粒子の微粒化に強く依存することが示唆された。また  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  が高い ORR 活性を示した要因として特筆すべきは、 $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  の触媒成分と担体とが強固に複合化されている点にある。

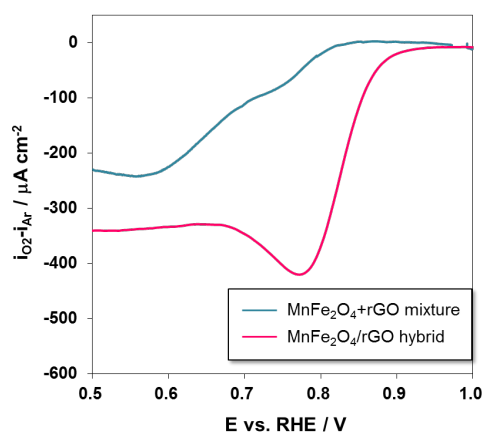


図 3 .  $\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{rGO hybrid}$  および  $\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{rGO mixture}$  の ORR 活性



MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO hybrid の ORR 活性と触媒成分と担体を単に物理混合した MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + rGO mixture の ORR 活性を比較すると、図 3 に示すように、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO hybrid の方が著しく高い ORR 活性を示した。これらの触媒についてインピーダンス測定を行ったところ、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO hybrid が MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> + rGO mixture より小さい抵抗を持つことが明らかとなった。以上の結果から、触媒成分と担体の複合化により電気伝導性が高くなったことが ORR 活性向上の一因であると結論した。本研究で最も活性の高かった MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO hybrid の長期耐久性、メタノール耐久性を定電位測定により評価した。18000 s もの長時間において MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO hybrid は酸素還元電流を維持し続け、初期電流値からの減少率は 7%であった。これは、Pt/C の減少率が 15%であることを考慮すると小さい値であり、高い長期耐久性を有することが分かった。また、MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/rGO hybrid はメタノール耐久性に関して非常に高く、メタノール存在下でも ORR を高選択的に進行させることが可能であった。この結果から、直接メタノール型燃料電池への応用も可能であることが示唆された。

### (3) Co 系 CX-ZIF-67 触媒の創製とその ORR 活性評価

有機配位子と金属カチオンの組み合わせを適切に変えることで様々な機能を付与できる Metal-organic framework (MOF) を、鑄型または前駆体として利用する材料設計が注目されている。前駆体に利用した MOF を不活性雰囲気下で直接炭化することによって、カーボンマトリックス中に金属ナノ粒子が内包され、高分散に導入することが可能である。さらに、金属ナノ粒子と担体のカーボンとの密着性も向上することも期待できる。本研究では、MOF の一種である Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) を前駆体として Co 内包多孔性カーボン材料を調製し、ORR 電極触媒への応用を検討した。CX-ZIF-67 (X= 焼成温度 K) は、ZIF-67 を Ar 中で各温度 (873 K, 973 K, 1073 K, 1173 K, 1273 K) で焼成することにより調製した。C873-ZIF-67 の O<sub>2</sub> 雰囲気下でのリニアスイープボルタムメトリ (LSV) 測定を行ったところ、Ar 雰囲気下ではみられなかった ORR に対応する還元ピークが観察された。続いて、触媒の ORR 活性について詳細な比較を行うため、O<sub>2</sub> 雰囲気下で測定した電流値から Ar 雰囲気下で測定した電流値をバックグラウンドとして差引き、酸素還元電流 (i<sub>ORR</sub>) を算出した。比較触媒としての白金担持カーボン (Pt/C) の結果も合わせて図 4 に示す。すべての触媒が ORR 活性を有すること、および酸素還元電流の立ち上がり電位から活性序列は、Pt/C > C873-ZIF-67 > C973-ZIF-67 > C1073-ZIF-67 > C1173-ZIF-67 > C1273-ZIF-67 となることが明らかとなった。このような活性序列を示

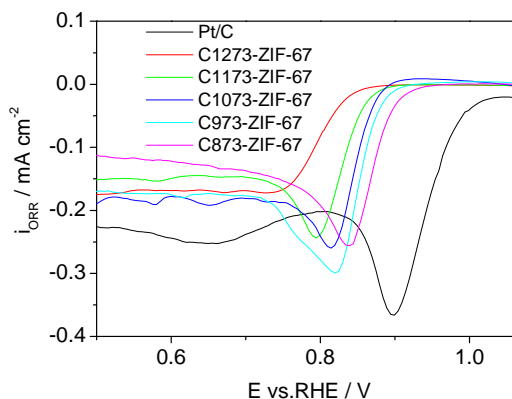


図 4 . CX-ZIF-67 および Pt/C 触媒の ORR 活性

す理由について TEM 測定により考察した結果、CX-ZIF-67 中に高分散に Co ナノ粒子が保持されていることがわかった。また、Co ナノ粒子の平均粒子径は炭化温度 873 K で 7.8 nm であり、温度上昇とともに大きくなることが示された。焼成温度が低いほど Co ナノ粒子の凝集が抑えられ、Co ナノ粒子が高分散に存在することで ORR 活性点である Co<sub>Nx</sub> のサイト数が増加し活性向上に寄与していることが示唆された。

水素生成反応 (HER) 活性の評価についても検討を行った。CX-ZIF-67 の電極触媒としての HER 活性を調べるために LSV 測定を行った。その結果、活性の序列は C1173-ZIF-67 > C1273-ZIF-67 > C973-ZIF-67 > C1073-ZIF-67 > C873-ZIF-67 となることがわかった。これは ORR 活性の序列とは異なる傾向を示しており、反応によって活性を支配する因子が異なることが明らかとなった。HER 活性は Co ナノ粒子の粒子径よりも結晶性の高さに起因すると示唆された。

### 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 8 件)

[1] T. Toyao, M. Fujiwaki, K. Miyahara, T.-H. Kim, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, "Design of Zeolitic Imidazolate Framework Derived Nitrogen-Doped Nanoporous Carbons Containing Metal Species for Carbon Dioxide Fixation Reactions", ChemSusChem, 8, (2015), 3905-3912. 査読有り.

DOI: 10.1002/cssc.201500780

[2] Y. Horiuchi, D. Do Van, Y. Yonezawa, M. Saito, S. Dohshi, T.-H. Kim, M. Matsuoka, "Synthesis and Bifunctional Catalysis of Metal Nanoparticle-Loaded Periodic Mesoporous Organosilicas Modified with Amino Groups", RSC Advances, 5, (2015) 72653-72658. 査読有り.

DOI: 10.1039/C5RA13090E

〔学会発表〕(計 11 件)

太田朋宏, 堀内悠, 松岡雅也, “チタン系 MOF 光触媒を用いた H<sub>2</sub> 共存下での CO 選択酸化反応”, 日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 25 日, 同志社大学, 京田辺市, 京都.

T. Murakami, D. Do Van, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, “Pd Nanoparticles Immobilized on Phosphine-Modified Periodic Mesoporous Organosilica for Carbon-Carbon Coupling Reactions.” 17th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, 9<sup>th</sup> January 2016, Haikou, China.

R. Matsui, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, “Catalytic Activity of Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Thin Film for Oxygen Reduction Reaction as a Non-Platinum Catalyst”, 2nd TKU-OPU & 4th TKU-ECUST-OPU-KIST International Symposium, 25<sup>th</sup> September 2014, New Taipei city, Taiwan.

K. Miyahara, T. Toyao, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, “Immobilization of Cu complex into a Zr-based MOF with bipyridine units and its application for selective oxidation” The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), 3<sup>rd</sup> June 2014, KyotoTERRSA, Minami-ku, Kyoto.

T. Toyao, Y. Horiuchi, M. Matsuoka, “Application of an Amino-Functionalized Zr-Based Metal-Organic Framework Photocatalyst: A Novel One-Pot Reaction System” The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), 3<sup>rd</sup> June 2014, KyotoTERRSA, Minami-ku, Kyoto.

松井諒, 櫛部 有広, 飯屋谷 和志, 堀内悠, 松岡雅也, “脱白金を目指した Ti 系酸素還元触媒の開発とその活性評価” 第 6 回触媒表面化学研究発表会, 2013 年 11 月 1 日, 関西大学, 吹田市, 大阪.

松井諒, 守安まどか, 堀内悠, 松岡雅也, “Development of Visible-Light Responsive Tantalum Oxynitride Thin Film Photocatalysts by RF Magnetron Sputtering Deposition Method”, 触媒学会西日本支部 第 4 回触媒科学研究発表会 2013 年 6 月 7 日, 徳島大学, 徳島市, 徳島.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.chem.osakafu-u.ac.jp/ohka/ohka3/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松岡 雅也 (MATSUOKA Masaya)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 80305648