

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 15 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600093

研究課題名(和文)Ptを超える微粒子担持電極触媒の開発

研究課題名(英文)Development of electrode catalysts supported on fine particles alternative to Pt

研究代表者

田中 正俊(Tanaka, Masatoshi)

横浜国立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90130400

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：Pt代替触媒になり得るZrON及びTaON等を炭素微粒子表面へ直接成膜する特殊なスパッタリング装置を開発した。そして、石英ガラス基板にZrO₂薄膜及びZrON薄膜を作成し、X線回折、光吸収スペクトルで膜質を、サイクリックボルタンメトリーで酸素還元開始電圧を評価した。その結果、理想に近い触媒能を持つ膜が得られることが分かった。

今後、1100K以上に加熱された炭素微粒子へ直接成膜する技術が確立すれば、実用的なMembrane Electrode Assemblyに担持して使用でき、Ptに代わって固体高分子型燃料電池の本格的普及に大いに貢献すると期待される。

研究成果の概要(英文)：A sputtering system specialized in thin film formation of catalysts alternative to Pt, such as ZrON and TaON, on fine particles of carbon was developed. ZrO₂ and ZrON thin films were formed on fused quartz plates, and characterized by X-ray diffraction and photo-absorption spectroscopy. Oxygen reduction reaction starting potential was evaluated by cyclic voltammetry. Some films are found to have high catalytic ability close to an ideal value.

If the technique for thin film formation directly on fine particles of carbon heated above 1100K is established, these alternative catalysts can be supported on practical membrane electrode assemblies, which will contribute to full-fledged popularization of polymer electrolyte fuel cell in instead of Pt.

研究分野：総合理工

キーワード：薄膜新材料 Pt代替触媒 表面界面物性

1. 研究開始当初の背景

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 ZrON や TaON 等の遷移金属酸窒化物が有望視されている。10 年ほど前に開発が始まったばかりだが、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。従来はバルクの研究が中心であり、薄膜研究の場合もグラッシーカーボン基体の表面への成膜に限られている。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) に担持して使用するには Pt や Pt-Ru 合金と同様に粒子状にする必要があるため、この点が未解決の課題となっている。このため、Pt 代替触媒の利用、そして燃料電池そのものの普及が妨げられている。

2. 研究の目的

上記の社会的に重要な課題を解決するため、800 以上に加熱された炭素微粒子材料 (直径 10 μm 程度) の表面へ直接 ZrON 及び TaON 等を高周波反応性スパッタリング法で成膜する特殊なスパッタリング装置を開発し、炭素微粒子と酸窒化物の界面を制御し、化学量論的組成の酸窒化物薄膜を作成することが本研究の目的である。これにより、実用的な MEA として使用できる微粒子状の Pt 代替触媒を、Pt 触媒でのプロセスを変えずに作成し、Pt 代替触媒の利用を一気に拡大して燃料電池を普及させることを目指している。

3. 研究の方法

(1) 特殊スパッタリング装置の作成

図 1 の概要のような、炭素微粒子表面上に Pt 代替触媒を成膜することに特化した特殊スパッタリング装置を開発した。(磁気回路を含むカソードは示されていない)。スパッタターゲット材料の形状はリング状をしており、その内側にマグネトロン放電を発生させることで反応性スパッタリング成膜を行う。ターゲット材料には Zr 又は Ta 等の金属を、スパッタリングガスには Ar, N₂, O₂, NH₃, N₂O, CO₂ の混合ガスを使用することができる。主にターゲット表面付近で酸窒化させることで、ZrON 等の成膜を行った。スパッタリング電源に高周波を使用するので、ターゲット表面が ZrON や TaON 等の絶縁体で覆われても放電可能である。炭素微粒子表面への成膜は、リング状ターゲットの下方に配置された、加熱可能な微粒子振動機構により炭素微粒子を移動させながら行われる、これにより、微粒子は昇温され、かつ一様に成膜される。なお将来的には、炭素微粒子材料をリング状ターゲット中央の成膜空間へ供給し、高周波により誘導加熱して昇温させ、連続的に成膜する機構を開発する予定である。

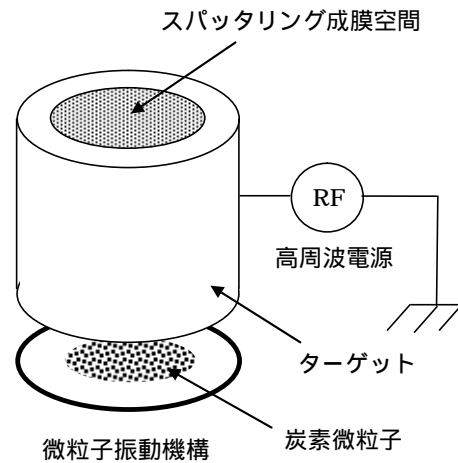


図 1 スパッタリング装置の概要

(2) 成膜した薄膜の膜質評価法

Pt 代替触媒薄膜の膜質と触媒能を様々な方法で評価し、成膜パラメータへフィードバックすることにより Pt 代替触媒として最適な作成条件を明らかにする。酸窒化物界面及び酸窒化物表面の組成は、X 線回折 (XRD)、光吸収ペクトルを用いて評価した。触媒能そのものは、三電極式電気化学セルを用いた電気化学測定によって酸素還元開始電圧を見積もって評価した。

4. 研究成果

(1) スパッタリング装置の評価 (学会発表)

リング状のターゲットの内側にマグネトロン放電を発生させ反応性スパッタリング成膜を行う装置を設計し、製作した。使用した円筒型スパッタカソードの概略図を図 2 に示す。排気ポンプを拡散ポンプから排気速度 1000 L/s 程度のターボ分子ポンプに交換することによって所定の流量でガスを流すことができるようになった。放電中の装置の様子を図 3 に示す。その結果、Zr をターゲットとし、Ar, O₂, N₂ の混合ガスを使用して、石英基板及びグラッシーカーボン基板上に Zr 酸化物及び酸窒化物を成

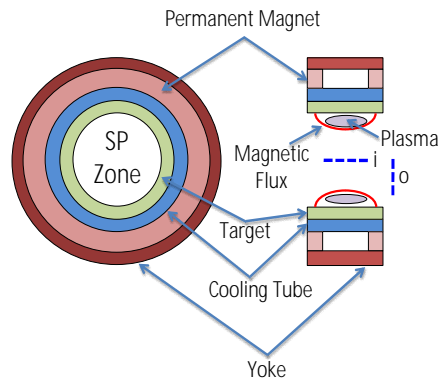


図 2 円筒形スパッタカソードの概略

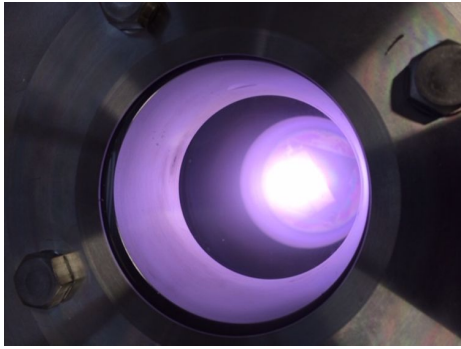


図3 放電中のスパッタリング装置

膜することができるようになった。
次に、リング状ターゲットを用いて基板へのダメージをなるべく低く抑えて反応性スパッタリング成膜を行うための条件を検討した。スプレー法で作成したローダミン6G膜上へ10 nm程度のZrO₂膜を形成する過程において、ローダミン6G膜が受けるダメージを光吸収係数の低下量によって評価した。成膜場所でのダメージをターゲット中心でのダメージで規格化したダメージ率とターゲットの端からの距離との関係を図4に示す。ダメージ率と成膜速度から性能指数を評価した結果、ターゲットの端から15 mmの位置が最適であると判断した。

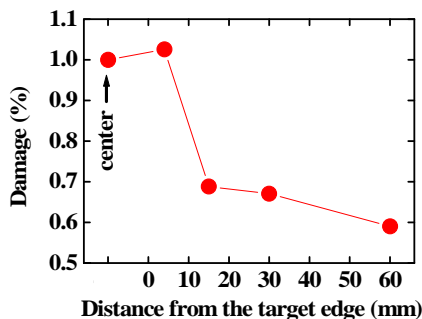


図4 ターゲットからの距離とダメージ率の関係

(2) スパッタリング条件の探索と膜質の評価 (学会発表,)

組成の評価

石英ガラス基板への酸化物、酸窒化物の成膜に関して、基板温度、高周波電力、成膜圧力、各スパッタガスの流量などの成膜パラメータを変化させて、これらのパラメータがZrONの膜質へ与える影響をXRD及び光吸収スペクトルを用いて精査した。

まず、酸素ガス導入によりZrO₂薄膜を作成する条件を探索した。スパッタリングガスとしてArを50 sccm, O₂を2~6 sccm導入し、圧力0.5 Pa, 600 Wで放電を1時間行ってSiO₂基板の上にZr-O薄膜を作成した。基板

を加熱しないときはアモルファス薄膜が形成された。基板のヒーター温度500 で作成した膜のXRDパタンのO₂流量依存性を図5に示す。全ての流量において、正方晶t-ZrO₂より単斜晶m-ZrO₂のピークが支配的である。O₂流量の上昇とともに(0 0 2)のピークが減少し、(0 1 1)のピークが相対的に増大している。基板温度を800 まで上げると(1 0 0)のピークは消滅する。また、光吸収スペクトルの干渉縞から膜厚を算出したところ、O₂流量が多いほど膜厚が減少し、バンドギャップが広がる傾向が見られた。

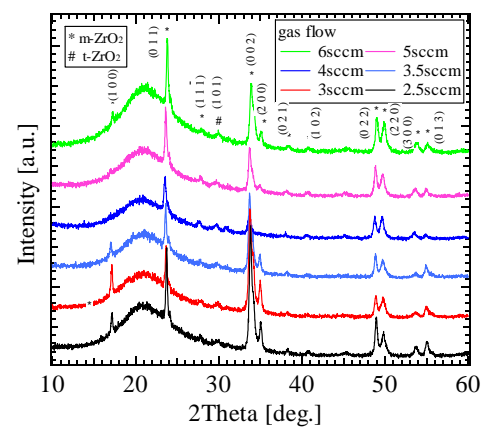


図5 ZrO₂膜のXRDパタンのO₂流量依存性

次に、窒素ガス導入でZrON薄膜を作成する条件を探索した。スパッタリングガスとしてArを50 sccm, N₂を30~100 sccm導入し、圧力0.7 Pa, 600 Wで放電を1時間行ってSiO₂基板の上にZrON薄膜を作成した。基板のヒーター温度500 で作製した膜のXRDパタンのN₂流量依存性を図6に示す。全ての流量において、-ZrON (Zr₇O₈N₄)と、-ZrON (Zr₂ON₂)のピークが見られる。酸素が含まれる理由は、成膜時にターゲット表面が酸化されていた為と考えられる。N₂流量

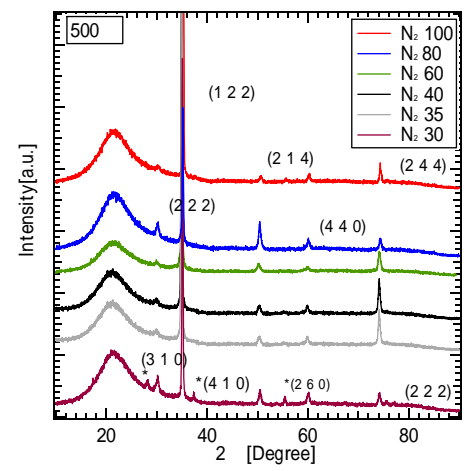


図6 ZrON膜のXRDパタンのN₂流量依存性

30 sccm のときには Zr_2N と Zr_3N_4 のピークも見られている。ヒーター温度 700 の時もこれらの結果は同様であった。 N_2 流量 40 sccm のときに圧力を 2.0 Pa に上げると、 N_2 濃度の上昇に対応して主結晶相が $-ZrON$ から $-ZrON$ へ変化した。一方、光吸収スペクトルによって求められるバンドギャップからは、 N_2 流量が多いほど酸素成分の多い膜が形成されることが分かった。

触媒能の評価

で求めた最適条件でグラッシーカーボン基板の上に $ZrON$ 薄膜を作成し、三電極法によるサイクリック・ボルタノメトリー (CV) 測定を行った。ボルタモグラムの一例を図 7 に示す。 $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ の酸素還元反応による電流密度の減少が、酸素を除去した溶液と酸素を溶解した溶液でのボルタモグラムの差として現れるので、この差が生じる電位から酸素還元開始電位を見積もり、触媒能を評価した。成膜条件を一定にして膜厚を変化させたところ、厚い試料ほど酸素還元開始電圧が高く、標準水素電極基準で最大 +1.1 V 程度であった。これは、理想的な値 +1.23 V に近く、まずまずの触媒能を実現できることがわかった。残念ながら、本年度中にはこの結果をフィードバックして触媒能が最も高くなるような成膜パラメータを見出すまでには至らなかったが、そのための道筋は明らかになった。

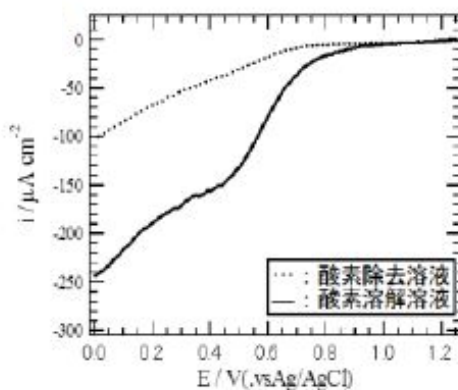


図 7 ZrON 膜のサイクリックボルタモグラム

(3) 炭素微粒子供給機構の開発と量産システムへの提言

リング状ターゲットの成膜空間へ炭素微粒子を供給する方法については、超音波振動子、圧電素子、プザーなど様々な振動源を用いて試みたが、まだ十分な供給能力を有する方法を見いだせていない。もう少し試行錯誤が必要である。この問題が解決されれば、量産に適したスパッタリング装置ならびにプロセスの提言を行うことが可能である。

5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 5 件)

石井裕樹, 加藤大輝, 古澤将司, 岩田寛, 関谷隆夫, 田中正俊: 「DC マグネトロンスパッタリングによる窒化ジルコニウム薄膜の作製と物性」 2015 年真空・表面科学合同講演会 1P08 (つくば国際会議場 2015 年 12 月 1 日 - 3 日)。

加藤大輝, 石井裕樹, 古澤将司, 岩田寛, 関谷隆夫, 田中正俊: 「反応性スパッタリングを用いた酸化ジルコニウム薄膜の作製と評価」 2015 年真空・表面科学合同講演会 1P11 (つくば国際会議場 2015 年 12 月 1 日 - 3 日)。

Hiroshi Iwata, Keisuke Okada, Hiroki Ishii, Daiki Kato, Takao Sekiya, Masatoshi Tanaka: “Development of low damage sputtering cathode and evaluation of its performance”, The 37th International Symposium on Dry Process (Awaji Yumebutai International Conference Center, Hyogo, Nov.5-6, 2015)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 正俊 (TANAKA MASATOSHI)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号: 90130400

(2) 研究分担者

関谷 隆夫 (SEKIYA TAKAO)
横浜国立大学・工学研究院・教授
研究者番号: 60211322

大野 真也 (OHNO SHIN-YA)
横浜国立大学・工学研究院・准教授
研究者番号: 00377095

(4) 研究協力者

岩田 寛 (IWATA HIROSHI)
京浜ラムテック/
横浜国立大学・工学府・博士課程後期学生

石井 裕樹 (ISHII HIROKI)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生

加藤 大輝 (KATO DAIKI)
横浜国立大学・工学府・博士課程前期学生

古澤 将司 (FURUSAWA MASASHI)
横浜国立大学・理工学部・学生