## 平成24年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「マルチアシストを用いたナノ粒子へのレアメタル

# 成膜による環境負荷低減技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成25年3月

委託者 関東経済産業局

委託先 一般社団法人首都圈産業活性化協会

## 目 次

第1章	研究開発の概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	1
1.1	研究開発の背景・・・・・	1
1.2	研究体制(研究組識・管理体制,研究者氏名,アドバイザー)・・・・・・・・	2
1.3	成果概要・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	4
1.4	当該プロジェクト連絡窓口・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	5

第2章	トノ粒子(コア材)選定・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	• 5
2.1	ナノ粒子(コア材)選定	• 6
2.2	まとめ・・・・・	• 8

## 

第4章	ナノ粒子への成膜と評価・・・・・・	23
4.1	高性能コアシェル型ナノ粒子の組織観察及び特性評価・・・・・・・・・・・・	23
4.2	高性能コアシェル型ナノ粒子の触媒特性評価 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	28
4.3	まとめ・・・・・	30

#### 第1章 研究開発の概要

## 1.1 研究開発の背景

自動車産業でも地球環境保全問題やエネルギー問題に対処し、持続可能な循環型社会の実現に対応してい かなければならない。とくに、自動車に係る具体的事象としては、車載用燃料電池の電極触媒や排気ガス触 媒がある。触媒には Pt や Pt-Ru などの合金が使われるが、いずれもレアメタルでありコストも高い。世界 的不況下の中、自動車関連事業の国際競争力を維持・向上させていくには、各種材料などの省資源化・低コ スト化、さらには軽量化などに関し、より一層の技術革新が求められている。

#### 1.1.1 研究目的

本研究開発の第1の目的は、適切なナノ粒子基材(本研究では、粒子径 100nm 以下をナノ粒子と定義) を選定して、これを原料として「Pt ナノ粒子」と同等の挙動を示す「Pt 成膜ナノ粒子」とすることで、車 載用の燃料電池電極触媒や排気ガス触媒として使用される Pt、Ru 等のレアメタルの使用量を従来の 1/10 に削減することである。レアメタル粒子の代替としてナノ粒子基材の表面のみにレアメタル材料で成膜(厚 さ目標:10nm 以下)することにより、大幅な省資源を可能とする。また、省資源により原材料コストを削 減することとなり、燃料電池や排気ガス触媒等の環境負荷を低減する技術をより市場へ普及させることを目 指す。

また、湿式法として広く用いられている液相還元法では、ナノ粒子を液相中に分散させるための分散剤や、 合成条件調整のための塩、酸又は塩基等の添加が不可欠となっているほか、合成に伴って廃液が生じる。一 方、乾式法ではこのような添加剤が不要であり、また、廃液を出さない点において環境負荷が少ない。本研 究開発では、乾式法でのPt成膜ナノ粒子の作製を目指し、この確立も目的とする。

#### 1.1.2 研究の目標

本研究開発では、自動車向け車載用燃料電池触媒及び排気ガス触媒において、Pt、Ru等のレアメタルの 使用量を大幅に削減する「Pt 成膜ナノ粒子」の成膜プロセスの確立とマルチアシスト成膜装置の開発を行 う。

#### ①ナノ粒子への成膜技術

基材となる粒子径 100nm 以下であるナノ粒子の選定を行い、その後にナノ粒子の分散技術を高度化 することで、ナノ粒子表面への金属成膜プロセスを明らかにする。コアシェル構造ナノ粒子触媒創成の ための生成プロセス技術、分散・攪拌技術、さらに生成されたナノ粒子の特性評価技術を明確にする。 これらの要素項目の研究開発は、本研究開発で目的とする装置システムの開発に繋がる。

②ナノ粒子コーティングを実現する装置の開発

乾式法、特にスパッタリング法等でナノ粒子へ金属を均一に成膜できる装置開発のために、従来技術の問題点・課題等を調査、検討した上で経済性に富む新方式装置の開発仕様を策定する。さらに、これまでの検証と改良を行うことで装置の高度化を実現する。

#### ③ナノ粒子への成膜プロセスと評価

ナノ粒子への成膜の基本プロセスとマルチアシスト成膜装置を組み合わせ、ナノ粒子への総合的な 成膜プロセスを構築する。構築した本システムでナノ粒子に Pt を成膜して、その物性、触媒特性を評 価し、その結果を踏まえプロセスを確立する。

- 1.2 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、アドバイザー)
- 1.2.1 研究組織



## 1.2.2 管理体制(事業管理者の概要)

【研究管理者氏名】 松本 浩造

【研究管理者略歴】

の開発研究等

- ①1963年4月 富士電機株式会社入社 (~2008年3月)
- ・材料研究所/中央研究所/富士電機総合研究所/東京工場 勤務(研究・業務実績等)
- ・金属材料の高温強度評価・接点材料開発・原動機用金属材料の研究・粉末冶 金技術の適用研究・セラミックス製造プロセスと応用に関する研究・インクジェットヘッド
- ・電気接点、燃料電池用電極、圧電材料、セラミック材料、インクジェットヘッド関連の 特許出願

②2008年4月 (社)首都圏産業活性化協会(~現在に至る)

研究開発担当(TAMA地域企業の研究開発プロジェクトの推進支援)

## 【経理担当者氏名】 西原 輝好

【経理担当者略歴】

- ①1974年~2011年 西武信用金庫
- ②2011年~現在 (社)首都圏産業活性化協会:管理部長(管理・経理担当)
- ・着任以来、(社)首都圏産業活性化協会にて、経理及び管理業務を統括し、現在に至る

## 1.2.3 研究者氏名

株式会社共立

	氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
藤田	辰太郎	常務執行役員	123
森田	敬司	真空事業本部技術開発部長	123
那須	泰男	真空事業本部営業技術部長	123
田中	竜一	真空事業本部技術開発部	123
友国	佑介	真空事業本部技術開発部	123
大山	昌憲	総合技術研究所長	123
佐藤	有紀	総合技術研究所主任研究員	123

公立大学法人首都大学東京

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)	
楊明	システムデザイン研究科 教授	123	
内田 諭	理工学研究科 准教授	123	

株式会社未来先端技術研究所

氏名	所属・役職	実施内容 (番号)
福田 琢也	代表取締役	13

## 1.2.4 アドバイザー

氏名	所属・役職	備考
下村 康夫	株式会社三菱化学科学技術研究センター 白色 LED-PJ グループリーダー	アドバイザー
加藤 圭司	新明和工業株式会社 技術統括本部副本部長兼開発1部長	アドバイザー
神谷 秀博	国立大学法人東京農工大学大学院 教授 物質機能システム学専修	アドバイザー (謝金、旅費)
山本満	株式会社さがみはら産業創造センター 専務取締役	アドバイザー

#### 1.3 成果概要

#### 1.3.1 ナノ粒子(コア材)選定

担持材(コア材)の役割、助触媒の効果などにつき文献調査と基礎実験からコアシェルナノ粒子がよ り効率の良い化学反応を促進することを見出した。本所見を踏まえ、スパッタとアニーリングとの組合 せによる平板上でのコアシェル構造形成を試みた。スパッタとアニールの条件選定とナノ粒子のSEM 観 察から島状と直径が数十 nm 以下の球状粒子の生成を確認した。本ナノ粒子の仕事関数測定から表面が 導体膜に覆われていること、直流電流測定ではアニール条件によってその形態が異なることを確認した。

#### 1.3.2 ナノ粒子への成膜技術開発

実験に供した微粒子は、購入段階ですでに凝集している。微粒子の分散効果として逆スパッタ機構及 び泳動アシスト機構の影響を検討した。バレル方式による成膜技術はスイングアームと金属球を相乗し た場合の効果を研究。更に分圧制御によるナノ粒子の形成及び成膜技術も検討した。

バレル方式による成膜技術では、バレルスイング方式で効果的に分散・撹拌の検討を行った。実験は 以下の三つについて実施し、各々の検証結果を追認した。

①スイングアーム機構とスパッタ電極ユニットの検討

②ベーキングによる分散効果

## ③スイングアームと金属球による分散効果

分圧制御によるナノ粒子の形成及び成膜技術に関しては、アニールをなくし RF スパッタ法にて島状 構造形成を行うため分圧を高め、RF 電力を少なめにした条件を実験的に設定し、成膜時間などの影響を 研究した。結果は表面の不連続性を示唆し、島状構造形成に成功した可能性が高いと判断した。

#### 1.3.3 ナノ粒子成膜を実現する装置の開発

本研究において必要とされる下記条件をもとに成膜装置の開発を行った。

①新成膜機構の開発→バレル機構に加えてステージの加振、ステージ表面に電界負荷、逆スパッタリング機構を付加し、微粒子への成膜実験を行う。

②新成膜機構の特性評価→新成膜機構特性評価装置における薄膜生成過程のプラズマ特性を評価する。

①項で設計開発した主な機能は、逆スパッタ、シャッター、誘電泳動用電極、ラングミュアプローブ、 微振動、である。この新成膜機構の装置特性(プラズマ特性モニタリング、逆スパッタプラズマ特性、 など)を評価し、幅広い成膜実験に活用できることを確認した。なお、新成膜機構の逆スパッタプラズ マ特性を計測した結果、島状成長構造を十分に作製できる能力をもつと判断した。

#### 1.3.4 ナノ粒子への成膜と評価

実験で作製した高性能コアシェル型ナノ粒子の組織を透過型電子顕微鏡(TEM)により、高倍率で観察し、組成分析も行った。断面 TEM 観察でシリコン基板上に生成したコアシェル型ニッケルナノ粒子形状を確認し、かつニッケル元素及び白金元素の存在を検出した。

また、コアシェル型ナノ粒子の表面抵抗測定などを行い、測定結果は表面の不連続性を示唆し、島状 構造形成に成功した可能性が高いと判断した。

コアシェル型ナノ粒子の触媒特性は、非晶質カーボン製のディスク電極表面にコアシェル触媒を成膜 し、酸性水溶液中での酸化還元反応で生じる電圧電流特性をもとに評価した。ニッケルで作製したコア シェル型ナノ粒子も一応の触媒特性をもつことが確認された。

#### 1.4 当該プロジェクト連絡窓口

官埋団体: 一般在団法人自都圈库美活性化肠会	管理団体:	一般社団法人首都圈産業活性化協会	ž
------------------------	-------	------------------	---

- 担当 : 松本 浩造
- 住所 : 東京都八王子市旭町9番1号

電話 : 042-631-1140

## 第2章 ナノ粒子(コア材)選定

## 2.1 ナノ粒子(コア材) 選定

#### 2.1.1 ナノ粒子(コア材) 選定及び平板上でのナノ粒子創成の実験的検討

ドライプロセス、特に代表的な成膜技術の1つであるスパッタ法とアニール処理を組み合わせた生成 法による平板上でのコアシェルナノ粒子の創成について、実験的に検討した。この手法によってウェッ トプロセスの問題点を解決することが期待される。触媒材料のナノサイズ化だけでなく、適切な担体と 組み合わせることにより、触媒効果の向上が可能となる。スパッタの成膜時間とアニール温度の変化が ナノ粒子の生成に及ぼす影響を調査し、所望の寸法のナノ粒子の生成を試みた。目標の寸法は、コア粒 子を100 nm、シェルナノ粒子を数10 nm とした。

#### 2.1.2 アプローチ及び実験方法

薄膜成長様式におけるVW成長(島成長)を利用しナノ粒子化を試みた。成長様式は基板と薄膜の格子不 整合度の大きさで決まり、格子不整合度が大きいほどVW成長になりやすい。また触媒としての機能を考え ると、電子をよりシェルに集中させて活性を高める必要があり、シェルの電気陰性度が相対的に高くする ことでシェルの電子密度を高くすることができると考えられる。プロセスとして、基板上にコア材をスパ ッタで成膜し、アニール処理によってナノ粒子化を行った。更にその上から、シェル材をスパッタで成膜 し、コアナノ粒子の生成と同様にアニール処理を行いコア粒子上にシェルナノ粒子を生成した。生成時に、 スパッタ時間及びアニール温度を変化させることで形態の変化を調査した。生成条件を表 2.1.1に示す。 観察にはFE-SEMを用いた。また、Niコアナノ粒子上のPtの形態を調査するために、図 2.1.1のような測 定を行い、Pt-Niコアシェルナノ粒子の電気特性を測定した。具体的には、各試料の仕事関数を求め、各試 料の表面の導体被覆率の比較、さらに直流電流測定で試料表面の電気抵抗測定を行うことにより、試料表 面の導体膜厚を比較した。

材料	Ni	Pt
スパッタ時間 [s]	30, 60	10
アニール温度 [℃]	420,720	550,850
アニール時間 [min]	30	
加速電圧 [V]	1250	
電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]	0.9	
Ar 流量 [sccm]	0.6	

表 2.1.1 各生成条件



図 2.1.1 電気測定の方法、条件

## 2.1.3 実験結果

図2.1.2にNiコアナノ粒子のSEM像を示す。アニール処理前は島成長が観察されなかったが、アニール 処理によって粒子が形成された。アニール温度が高いと粒子の球形度がより高くなり、スパッタ時間が短 いとより粒子の寸法は小さくなることがわかった。



図 2.1.2 各生成条件のNiの形態

図 2.1.3にPtのアニール温度を変えた時のPt-Niコアシェルナノ粒子のSEM像を示す。Ptのスパッタ時間は10sとし、Niの生成条件は一定である。Niコアナノ粒子の表面上のPtの形態は観察できなかった。一方で、アニール温度が高いとNi 粒子の球形度が増すことが確認できた。



図 2.1.3 アニール温度の違いによるNiコア粒子上のPtの形態; Niの生成条件は固定

(スパッタ時間: 30 s、アニール温度: 720 ℃); Ptのスパッタ時間固定(10 s)

#### 2.1.4 考察

基板と薄膜の格子不整合が大きいことで成長時にVW成長することを利用してナノ粒子化を試みた。図 2.1.2(A-1)、(B-1)ではナノ粒子化していなかった。これは本研究のスパッタ法が低温プロセスであるため、 蒸着原子が基板表面での拡散に必要な運動エネルギーを持っておらず、基板上で表面拡散が盛んに行われ ず、島成長に至らなかったためだと考えられる。これに対し、アニール処理によってナノ粒子化されたの は、Ni膜が融点降下により融点以下(Niのバルク時の融点は1455 ℃)で溶融し、Ni原子が熱により拡散 し始め、スパッタ時に形成された核にNi原子が集中し、ナノ粒子が形成されたと考えられる。

Ni上におけるPtの形態については、Ptの形態を図 2.1.4のように推察した。図 2.1.4(a)はPt膜が形成されるが、そのPt膜の結晶性は悪い。図 2.1.4(b)はPtがナノ粒子化したために接地面積が低くなり、抵抗が大きくなったと考えられる。図 2.1.4 (c)は2つのパターンが考えられ、1つは結晶性の良い均質なPt膜が形成され、もう1つはPtとNiの中間層が生まれ、やや合金に近い状態になったと考えられる。これによりPt-Ni界面の電気的障壁が小さくなり電気抵抗が小さくなったと考えられる。



図 2.1.4 Ptの形態推測概要

### 2.2 まとめ

本研究では、スパッタ法とアニール処理を組み合わせたコアシェル構造をもつ金属ナノ粒子触媒の生成法 を提案し、基板上にコアシェルナノ粒子の生成を試みた。コアナノ粒子に関しては、アニール処理を行うこ とで薄膜からナノ粒子化され、アニール温度とスパッタ時間を変えることで粒子の形状や寸法を制御した。 コアシェルナノ粒子に関しては、電気特性評価により形態を推察し、550 ℃でPtをアニールすることでコア シェルナノ粒子が形成されたと結論付けた。

### 第3章 ナノ粒子への成膜技術開発

## 3.1 バレル方式による微粒子への成膜技術

#### 3.1.1 バレル方式による微粒子へのスパッタリング成膜装置

ミクロンレベルやそれ以下の微粒子は凝集しやすく、微粒子1つ1つの表面全体を成膜(コーティング) するには微粒子を分散する必要がある。そのため真空チャンバー自体を回転させたり振り子運動させる複雑 な構成となり量産機に適していない。本開発装置の概略図を図3.1.1に示す。真空チャンバーは固定できる ので装置の構成は比較的簡単である。円筒状バレルの容器の内部に、その容器内壁に沿って中心軸方向に延 びる撹拌アームを設置し、撹拌アームは筒状容器および真空チャンバーに対して独立して回転または搖動が できる。これにより円筒状バレル内に収納された微粒子(粉体)を効率よく撹拌して分散させた状態でコア となる微粒子個々の表面にスパッタリングを行うことによりコーティングができる。



図 3.1.1 円筒状バレル方式スパッタリング成膜装置の概略

ターゲットを含むスパッタリングユニットは非平衡磁場スパッタリングユニットが好ましい。閉磁場内の プラズマの密度高めてコーティング対象物である微粒子粉体の方向に拡大でき単粒子表面に効率よくコーテ ィングができる。

本実験のスパッタリングは金属以外の酸化物や絶縁体材料をコーティングできるように RF 電源と DC 電 源を使用しており、また DC バイアスを印加する RF スパッタリング法でプラズマやスパッタリング率を必 要に応じて制御できる RF/DC マグネトロンスパッタリングシステムである。

## 3.1.2 バレル方式による分散・撹拌の検討

スパッタリング中に円筒状バレル内に収納された微粒子(粉体)を効率よく撹拌して分散させることが重 要である。バレル方式で効果的に分散・撹拌するためには(1)スイングバー機構とスパッタ電極ユニット (2)ベーキング分散効果、(3)スイングアーム(撹拌アーム)と金属球併用による分散の効果について検 討した。機構による分散・撹拌実験は粉体試料として 10µm φの TiO<sub>2</sub>を用いて表の実験条件で行った。その 結果を図 3.1.2 に示す。

実験条件		<u>結果</u>	実験前の様子	実験後の様子
粉体試料	TiO <sub>2</sub> (10μm)50g			
ターゲット材料	Cr		and the second s	
RF電力 /W	200			
Ar分圧 /Pa	1.0		Star I Sha	
成膜時間 /min	60			
			撹拌には成功、しかし	粉体が減少 部に乗り上げ

図 3.1.2 スイングアーム機構による分散・撹拌実験

実験結果から期待通りの撹拌効果が得られた。粉体の減少が見られたがスパッタ電極ユニットの周囲に付着することがわかり、それは装置の改良により解決ができた。

微粒子粉体はファンデルワールス力や水分子双極子モーメントに大きく影響されると考えられるためベー キングによる分散効果を確かめた。(図 3.1.3)



①5mm 程度造粒

②ミクロンレベルに分散

図 3.1.3 ベーキングの分散効果:粉体 TiO2(10µm φ) 50g プロセス条件前表

バレル搖動とスイングアーム分散・撹拌を行いベーク温度と時間を調整し分散効果を検討した。ベーク温度 150℃、45 分では却って造粒するが 180℃、120 分ではミクロンレベルの分散効果が確認できた。この結果から水分子の吸着力は予想した以上に大きいことが分かった。

次にスイングアームと金属球による分散効果の検討をした。金属球衝突で微粒子の飛散により分散するこ とが分かる。実験結果から球が小さいと衝突面積は小さくなるが、分散効果は高い。微粒子粉末の粒径と量 によって球の大きさと数を選定する必要がある。

また、図 3.1.4 にスイングアームと金属球による分散効果を示した。同図から金属球衝突で微粒子の飛散 により分散することが分かる。実験結果から球が小さいと衝突面積は小さくなるが、分散効果は高い。微粒 子粉末の粒径と量によって球の大きさと数を選定する必要がある



図 3.1.4 スイングアームと金属球による分散効果

## 3.1.3 バレル方式による微粒子へのスパッタリング成膜

バレル方式によるスパッタリングを用いてコアとなる微粒子粉末(φ 5µm)上に膜厚 10nm 程度の Al 成 膜の実験を行った。RF 電力は 200W、Ar 分圧は 1.0Pa~1.5Pa で行った。微粒子の表面を被覆する量を見 積もるには装置の Al のスパッタリング率が重要な因子である。スパッタ率はプラズマ状態や電力、バイア ス電圧、電極構造によって大きく変化する。円筒状バレルの中央にターゲット電極ユニットを配置している のでアノードホロー状態となり複雑なグロー放電が生じた。シールド周囲でのグロー放電はスパッタリング 率が極端に減少し成膜ができない。これらの原因はバレルとターゲット電極構造によって起因しているが、 RF 電力のマッチング状況から安定したグロー放電を得るための基本的技術知見が得られ成膜することがで きた。



図 3.1.5 分散・撹拌とスパッタリング成膜のイメージ

微粒子へ成膜した試料は SEM、EDX、XPS などの評価を外部に依頼し、被覆率は 60~80%の結果が得られた。しかし、図 3.1.5 に示すどのような状態の微粒子成膜かの判定までは至らなかった。今回の実験では円筒状バレル方式による φ 5µm レベル微粒子へのスパッタリング成膜実験を試みたがそのスパッタリング条件によって大きくレートが変化することが分かった。

#### 3.2 誘電泳動によるナノ粒子の分散技術開発

#### 3.2.1 概要

本研究において、100 nm オーダーのナノ粒子をプラズマ成膜装置に影響を与えない程度の電圧印加で分 散制御できることを理論的に示し、Au、Ag および TiO<sub>2</sub>のナノ粒子に対する液中での誘電泳動操作から実証 した[1]。一方で、気中では付着や摩擦などの様々な表面力が顕在化し、理想的な泳動効果を発揮させるこ とができなかった。そこで、真空チャンバーを用いた気中泳動分散装置を新たに構築し、水分による影響の 低減を考慮した泳動試験を行った。

#### 3.2.2 気中泳動分散装置の構築

本装置は小型真空チャンバー、信号発生器(AFG 3022B、Tecktronix)、電圧増幅器(F10A、FLC ELECTROICS)および泳動電極で構成されている。本チャンバーの真空到達度は 25Pa であり、水分除去 が十分行えるものと推察される。また、泳動条件については基本的に本事業で作成した成膜装置への転用が 可能である。本電極はガラス基板上に ITO を蒸着して作成したもので、電極間隔が 5µm の櫛歯型である。(図 3.2.1)



図 3.2.1 気中泳動分散装置 泳動電極部

## 3.2.3 電極上におけるナノ粒子の噴霧状態

本研究における対象ナノ粒子として、触媒担持用途を意図した粉末状TiO<sub>2</sub>(平均粒径100 nm)を選定した。 本粒子は誘電体であり、気中において帯電の影響を受けやすい。そこで、電極の除電対策として洗浄後にエ タノールを噴霧し、エアダスターによる乾燥を行った。電極上へ噴霧した直後のナノ粒子群の状態を図3.2.2 に示す。噴霧前に凝集していた十数 µm 程度のマクロ粒子が散在しているが、数百 nm 程度のサブミクロン 粒子は均等に分布している。このとき、帯電による明らかな電極部への粒子付着は見られなかった。以後の 誘電泳動試験では、本状態を粒子の初期分布として計測を行った。



#### 20倍 50倍

図 3.2.2 噴霧後における電極上ナノ粒子の分布状態

## 3.2.4 ナノ粒子に対する気中泳動操作の検証

粒子噴霧済みの泳動電極を真空チャンバー内に配置し、振幅 20 V、周波数 50 kHz の正弦波電圧を印加し た。図 3.2.3 に電圧印加前後の泳動観察結果を示す。マクロ粒子およびサブミクロン粒子ともに泳動した様 子は確認できなかった。

100倍

図 3.2.4 に誘電泳動操作後における泳動電極上の SEM 画像を示す。拡大写真から 100 nm 程度のナノ粒 子も存在していることがわかる。ただし、生体においてよくみられるパールチェーン形成は生じていない。 すなわち、誘電泳動が十分に働いていないことが示唆される。

多くの粒子が電極へ散布される前に凝集しているため、ナノ粒子としての絶対数が減少していると思われ る。光学顕微鏡により確認できる範囲内では、粒子分布が搬出入時に生じる振動などでかなり変化している (図 3.2.5 参照)。一般にナノオーダーではその影響は小さいと言われているが、様々な視点から検証して、

泳動阻害要因を特定する必要がある。



(a)

図 3.2.3 気中泳動分散試験の様子 (a) 電圧印加前 (b) 電圧印加後







(a)

(b)

図 3.2.5 チャンバー出し入れ前後の粒子分布の変化 (a) 挿入前 (b) 取出後

### 3.2.5 まとめ

今回、ナノ粒子の分散技術に関して、気中泳動分散装置を新たに構築し、基本性能を確認した。また、粉 末粒子の均一噴霧を実行するとともに、気中ナノ粒子の泳動実験を実施した。今後、気相中での誘電泳動を 早期に実現するため、阻害要因を特定して除去対策を講じるとともに、四重極電極を利用した負の誘電泳動 効果、逆スパッタや撹拌振動などの補助装置と組み合わせた分散効果を検証する。

#### 3.3 逆スパッタによるナノ粒子の分散技術の開発

## 3.3.1 逆スパッタによるナノ粒子分散

一般にナノ粒子になると量子効果というべき分子間力に対する界面の影響が極めて大きくなり粒子同士が 凝集する。そこで、ナノ微粒子の分散させる技術としてチャンバー内に逆スパッタ機構と誘電泳動アシスト 機構を備えている。

逆スパッタによるナノ粒子(コア材)の分散技術においては誘電泳動電極基材にダメージを与えずに微粒 子を分散させるための見積もったエネルギーを与えることが要請される。

図3.3.1は、そのエネルギーの見積もりについて説明したものである。



図 3.3.1 誘電泳動電極基材に影響を与えずにナノ粒子分散するためのエネルギーの見積もり

サンプルステージに RF 電力を供給すると、自己バイアスによりサンプルステージは負の電位にバイアス され、この電界のより電離したプラズマ中の Ar<sup>+</sup>イオンが加速されて微粒子に衝突し分散が可能である。逆 スパッタによる分散のイメージを図 3.3.2 に示す。



図 3.3.2 逆スパッタによるナノ粒子分散のイメージ

#### 3.3.2 ナノ粒子への逆スパッタによる分散効果

平衡平板電極構造(サンプルステージ/ターゲット)の逆スパッタリングシステムで外部から RF 電源を サンプルステージに接続し Ar 雰囲気でグロー放電させる。電極近傍では、放電ガスの正イオン(Ar<sup>+</sup>)の空 間電領域(シース)が発生し、プラズマ中の電子の速度は Ar<sup>+</sup>イオンの速度より速いので、サンプルステー ジ電極の電位はプラズマ電位より負電位となる。この電位差により Ar<sup>+</sup>イオンを加速し、その運動エネルギ ーは凝集微粒子の分散エネルギーとなる。

電極の空間電荷領域のシース電界は電極電位、プラズマ温度やグロー放電に関わる電極構造によって大き く影響する。樹脂基材の結合エネルギーを考慮して RF 電力に DC 電力を重畳させ制御した。逆スパッタに よる分散効果評価は、FE-SEM 観察から粒径分布を評価し、分散効果を検討した結果を図 3.3.3 に示す。同 図において、処理前の購入したナノ粒子(100nm  $\phi$ )の粒度分布をみると TiO<sub>2</sub> は造粒が見られるが、Ni は TiO<sub>2</sub> と比較して単粒子分散が比較的多い。この違いは静電分散エネルギーが関与してナノ粒子材質の特性と 考えられる。



図 3.3.3 ナノ粒子への逆スパッタによる分散効果 (逆スパッタ条件 RF 電力 6W、1Pa、処理前、処理後)

処理前 TiO<sub>2</sub>の累積度数は  $1.5\mu m \phi$  未満の粒子が 95%であるが、標記の条件で逆スパッタを行うと累積度数は 700nm  $\phi$  未満が 95%となり TiO<sub>2</sub>粒子の分散効果は顕著であった。処理前 Ni 粒子の累積度数は  $1.4\mu m$  未満の粒子が 95%で、処理後は  $1.1\mu m$  未満の粒子が 95%であり、分散効果は顕著ではない。これは微粒子の材質を考慮して Ar<sup>+</sup>イオンエネルギーを制御する必要性がある。

## 3.4 プラズマ電力・分圧制御によるナノ粒子への成膜技術

### 3.4.1 RF スパッタリングの薄膜成長過程

ドライプロセスでナノ粒子結晶成長させてから、その上に成膜する担持したコアシェル like の薄膜成長は 可能である。スパッタリングにおけるナノ粒子結晶成長は基板上に供給される原子、分子の次のような熱力 学的素過程を考える必要がある。

- (1) 基板への吸着、表面拡散
- (2) 表面反応、核形成
- (3) 反応性生成物の脱離
- (4) 脱離反応生成物の脱離
- (5) 脱離反応生成物の外方拡散

本研究開発のナノ粒子構造を形成する技術としてはスパッタリングプロセスの島状や自己組織的成長に注 目した。成長過程を、成膜初期の核発生過程、隣接核同士が接触して不連続の島状成長過程、連続膜になる 過程に分類することでナノ粒子形成の原理が理解できる。



図 3.4.1 基板表面における薄膜成長過程

核形成過程の概略は図 3.4.1 に、島状成長の界面エネルギーと表面エネルギーは図 3.4.2 (a) に、薄膜成長様式は図 3.4.2 (b)、(c) に示す。図 3.4.1 において、スパッタ蒸発によりターゲットから出た原子、分子が基板と衝突し、一部は反射するが多くは吸着する。吸着した原子は基板上を表面拡散し、原子同士の二次元衝突をして多量体を形成するが、一部は表面にある時間滞在し再蒸発をする。多量体が表面拡散原子と衝突、合体して原子数がある数以上になると安定核ができる。安定核は表面拡散原子や多量体の捕獲および入射原子の直接衝突により成長する。安定核はさらに成長し、隣接する安定核と接触し、やがて連続膜となる。安定核と隣接する安定核の間隔が表面拡散長(表面状態と温度など重要因子)より長い場合、新たな核成長はなくなる。形成される核の形状は、熱力学的平衡論で考えることができる。基板の表面エネルギー $\sigma_{sv}$ 、薄膜の表面エネルギー $\sigma_{tv}$ 、基板と薄膜の界面エネルギーを $\sigma_{st}$ とすると薄膜と基板の接触角のは次式で与えられる。

$$\cos\theta = (\sigma_{sv} - \sigma_{tv}) / \sigma_{st}$$

(2.5.1)

初期核が三次元成長の場合は  $\cos\theta < 1$ の関係が必要である。また基板上にアモルファス薄膜成長の場合、  $\beta = \sigma_{sv} + \sigma_{tv} - \sigma_{st}$ の値が、 $\beta = 0$ のとき、島は自由空間での形状、すなわち球状となる。



図 3.4.2 薄膜の成長様式 (b) Volmer-Weber growth (c) Stranski-Krastanov growth

このように初期核の数密度とサイズは速度論的に支配されているが、表面拡散長の範囲内で会合して成長 する島の形状については熱力学的平衡論で考えることができる。(図 3.4.2 (b)、(c))

コーティングプロセスが作り出すナノ粒子構造は、多層構造である。本実験では Ni や TiO<sub>2</sub>のコア粒子として立体的な島状ナノ粒子成長をさせる。そのナノ粒子の上に Pt など数 nm から数十 nm の成膜することでコアシェル like のナノ粒子が作成できる。

## 3.4.2 スパッタリング成膜条件

本研究開発目標はコアとなる Ni ナノ粒子の大きさを 100nm として粒子間隔も同程度と想定し、その上に Pt を数 nm の成膜をすることである。目標達成のために先ずは島状 like の Ni ナノ粒子のスパッタリング成 膜条件を考察する。

薄膜構造形成は成膜プロセスや薄膜成長過程に強く影響されることが知られているが、前述した薄膜成長 過程の要因について考える。基板に入射した原子、分子はある確率で適当なサイトに吸着しながら核を形成 し、原子、分子の表面拡散により衝突、合体することで島状に成長する。さらに成長させていくと連続膜に なる。このことは連続膜にならないための入射流束や量が存在することを意味する。基板温度は飛来原子の 吸着や再蒸発などに大きく影響する。高温では蒸着薄膜内部での凝縮が大きくなり島の形状が球状に近くな る。このために、島状のような不連続膜―連続膜遷移の起こる膜厚は厚い方に移る。島状構造の一番重要な 因子は基板温度と表面拡散であるが、表面拡散長を見積もるには温度特性のアレニウスプロットから表面活 性化エネルギーの評価が必要である。

今回は燃料電池触媒特性測定を行うために基板温度やアニールなしで成膜することにした。電極構造によ ってもプラズマ状態に影響を及ぼし、プラズマ状態やターゲットのバイアス電位が変化することでスパッタ 率も変化する。入射流束に影響するために、そのことを考慮しながらスパッタ時間を設定する。

本成膜実験は島状の不連続膜になる膜厚を考慮して RF 電力と粒状成膜を可能とした Ar 分圧のパラメー タを選定した。通常スパッタリング成膜は 0.5Pa~1Pa で行うが、Thornton モデルによれば Ar 分圧を 10Pa 以上 50Pa 程度の成膜では粒界が明確になり粒子径が大きくなることを報告している。

次に Ar 分圧のスパタリング成膜の影響について考えると、気体分子運動論から、衝突断面積を $\sigma$ 、分子の密度を n とすると平均自由行程 $\lambda$  は、

$$\lambda = 1/(2^{1/2} n\sigma)$$
 (3.4.1)

となる。ここで、状態方程式 p(圧力)= nkTを上式に代入すれば

$$\lambda = kT / (2^{1/2} p\sigma) \qquad (3.4.2)$$

が得られ、平均自由行程λ は圧力pに逆比例することが分かる。ここで、kはボルツマン定数、T は温度である。この式は分子の平均速さとして導出したものであるが、実際は分子の相対的な速さを考慮しなければならい。ここでは分圧によってどの程度の平均自由行程λ (cm) であるかを見積もるため、常温(T=300K)における Ar ガスの平均自由行程 λ を求める。Ar の原子半径 r を 0.98Å とすれば、次式のようになる。

## $\lambda = 0.81 / p(Pa) \text{ cm}$ (3.4.3)

この式は、圧力を Pa 単位で代入すれば、平均自由行程が cm 単位で得られることを意味している。例え ば圧力が 1Pa のとき、平均自由行程 $\lambda$  は 0.81cm 程度となる。また、スパッタされた Ni 原子は原子半径 r が 1.15Åで、Ni 原子自身と Ar 原子との 2 原子分子の衝突であるために簡単には求められないが、概略平均 自由行程 $\lambda$  は、0.5cm 位である。スパッタリング中の Ar ガス分圧を 0.1Pa で成膜するときスパッタ原子の 平均自由行程 $\lambda$  は 5cm 位となる。ターゲットと基板間距離は通常数 cm のオーダーであることから、このガ ス圧力では分子、原子の衝突の影響がなくスパッタ原子は基板に到達する。

しかし、Ar ガス分圧を上げて 10Pa、15Pa とすると平均自由行程入 は 0.05cm、0.03cm と短くなる。し たがって通常より高い Ar ガス分圧おいて飛来したスパッタリング粒子は、スパッタリングガスである Ar や チャンバー内のさまざまな粒子と衝突を繰り返し、基板到着時の粒子は散乱され、その運動エネルギーが極 端に小さくなった状態で蒸着される。

すなわち、ターゲットから飛び出したスパッタ粒子が基板への輸送過程でさまざまな方向に散乱されて、 十分な運動エネルギーを持たずに基板に飛来することから、その粒子が本来の有する配向性の薄膜膜成長と はならない。このことは分圧を高くすることでナノ粒子の島状成膜が期待できる。

#### 3.4.3 Ni ナノ粒子島状成膜

コアとなる Ni ナノ粒子の大きさを 100nm として粒子間隔も同程度の島状成膜を試みるに当たり島状成膜 実験の報告をもとにスパッタリング成膜条件は次のように選定した。基板は加熱なしで行うため、島の大き さは小さくなり、不連続膜—連続膜遷移が生じる膜厚は薄くなる。Chopra が温度 300℃における NaCl 上 に Au をスパッタリングにより平均膜厚 100Å、成膜速度~1Å/sec で 100~200nm オーダーの島状成膜の 報告をしている。

また、P.TibertoらはRFスパッタリングによるCoの10nm~200nmナノ粒子の島状薄膜を作成している。 その条件はAr分圧10mTorr、RF電力75W、室温での成膜である。

本実験でおこなった Cr のスパッタリング成膜条件と以上の島状成膜のデータから表 3.4.3 で示した条件を

Target	Ni(99.99[%]), φ2 inch
Substrate	Si wafer
Substrate °C	R.T.
Ar Pressure	1, 10, 15 [ Pa]
Back pressure	$4.0 \times 10^{-4}$ [Pa]
RF Power	20, 50, 100 [W]
Thickness	10 <b>~</b> 200nm [nm]

表 3.4.3 Ni 薄膜のスパッタリング条件

図 3.4.4 は Ni のナノ粒子島状のスパッタリング成膜をした FE-SEM 写真の測定例を示す。同図は RF 電力の違いによるナノ粒子島状形成の状況が観測できる。100W の S-1 試料は数密度の高い十数 nm の粒子 Ni 島状構造の形成が得られている。S-4 試料では数 nm の Ni 粒子が形成されており RF 電力をさげるとさ らに小さな微粒子形成となることが分かる。この違いについて薄膜成長過程から考察する。RF 電力によっ て Ni の入射流束が比例的に変化することと、プラズマの影響によるスパッタ飛来原子の衝突・散乱に大き く影響するため、基板温度が低いこともあり島状成長に充分な表面拡散が得られないために、RF 電力が小 さいと微細粒子の形成となる。成膜時間は同じなので蒸着量の違いがあるが、不連続-連続膜遷移膜厚の影響 は観測できなかった。この成膜条件では 100nm のナノ粒子形成の目標には届かないが、数密度の高い十数 nm の Ni ナノ粒子の形成ができた。

図 3.4.5 は図 3.4.4 とともに Ni ナノ粒子島状形成の RF 電力、Ar 分圧の影響についての Ni のナノ粒子 島状のスパッタリング成膜をした FE-SEM 写真を示した。S-7 試料の FE-SEM 写真から S-1 試料と同様な 数密度の高い十数 nm の粒子 Ni 島状構造の形成が見られる。高い Ar ガス分圧でスパッタされた粒子は、低 い分圧と比較して小さな運動エネルギーで基板に飛来することから、その粒子が薄膜成長過程において、本 来の配向性の膜成長ができない。S-10 試料は数密度の高い数 nm の中に 10~40nm の大きなナノ粒子が形 成している。蒸着量は同じと考えられるが成膜速度が遅い分で Ni の表面拡散長を稼ぐことができる。以上 のことをまとめると、基板温度 300℃~400℃に上げて、不連続-連続膜遷移膜厚を考慮したスパッタリン グ成膜をすることで 100nm のナノ Ni 粒子島状形成は可能である。



図 3. 4. 4 FE-SEM image (a)、(b) は S-1: 100W 10Pa 10min Ni 成膜 (c)、(d) は S-4: 20W 10Pa 10min Ni 成膜



## 図 3. 4. 5 FE-SEM image (a)、(b) は S-7: 100W 15Pa 10min Ni 成膜 (c)、(d) は S-10: 50W 15Pa 20min Ni 成膜

#### 3.4.4 Pt ナノ粒子島状成膜

図 3.4.6 は Pt のスパッタリング成膜をした SPM 画像の測定例を示す。

Pt は数 nm の島状成膜を目標として、これまでの実験から得られているスパッタ率と M. Matsumiya らの Pt のスパッタリング成膜の報告を参考としてスパッタリン条件を選定した。



図 3.4.6 SPM image (a)は Pt-1: 50W 10Pa 1sec Pt 成膜 (b)は Pt-2: 50W 10Pa 3sec Pt 成膜

Pt の数ナノ粒子の島状成膜において、不連続 - 連続膜遷移膜厚は数ナノオーダーと考えられるので RF 電力は 50W とし、蒸着速度を考慮して、時間は 1sec と 3sec で成膜した。(a)は 5nm 位の表面粗さもった 10 ~20nm の粒状の連続的な Pt 薄膜となっている。(b)も同様に 1.5nm 位の表面粗さもった 30~50nm の粒状の連続的な Pt 薄膜となっている。このことから数 nm の Pt 微粒子成膜はスパッタリング装置の成膜速度を制御することが最も大切であるといえる。数 nm の Pt 微粒子成膜は平均膜厚と同程度の微粒子径であり、評価は難しいが、数 nm 微粒子 Pt 成膜を可能にする条件は RF 電力 50W、Ar 分圧 10 か 15Pa、成膜時間 0.3sec である。

## 3.5 まとめ

コアシェルナノ触媒を創成するための要素技術として、生成プロセス、分散・撹拌技術、さらに生成され たナノ粒子の特性評価技術について実験的に検討した。コア粒子サイズが十 nm~数十 µm を対象にして、 サイズに応じた分散・撹拌及び触媒粒子生成技術を提案することができた。具体的には、それぞれコア粒子 サイズが数 µm~数十 µm の場合従来のバレル方式を工夫することによる撹拌・触媒粒子生成、コア粒子サ イズがサブマイクロメーターの場合は逆スパッタと電気泳動による撹拌・触媒粒子生成、コア粒子サイズが 数十ナノメーターの場合プラズマ分圧制御による基板上にコアとなるナノ粒子の直接生成などの技術が適用 できることが分かった。

#### 第4章 ナノ粒子への成膜と評価

#### 4.1 高性能コアシェル型ナノ粒子の組織観察及び特性評価

本研究開発ではNiのコア材としたコアシェル型Pt/Ni微粒子の生成をボトムアップとトップダウンの二 つ方法について検討してきた。

Pt 触媒の活性を下げることなくコアナノ粒子上に Pt 粒子を分散させたコアシェル型ナノ粒子はスパッタリング成膜により作製することができる。本章は Ni ナノ粒子へのスパッタリング成膜によるコアシェル型 Pt /Ni 微粒子を平板に作成した触媒構造と触媒活性の評価について述べた。

組織観察及び特性評価は平板上に作成したコアシェル型ナノ粒子の構造について透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope、TEM)、エネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、EDX または EDS)と電気特性から検討した。

燃料電池は次の反応が進行する。

$ m H_2~(g)  ightarrow~2H^+{+}2e^-$	(燃料極;アノード)	(1)
$1/2O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	(空気極 ; カソード)	(2)
$\mathrm{H}_{2}(\mathbf{g}) + 1/2\mathrm{O}_{2}(\mathbf{g}) \rightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O}$	(全体の電極反応)	(3)

素反応過程は簡単であるが、実際の燃料電池の進行する反応過程は複雑である。特に固体高分子型燃料電 池は作動温度が 100℃以下と低いため(1)と(2)の電極反応を進行させるために Pt 触媒(電極触媒)を 用いる。燃料極の Pt 触媒表面に到達した H<sub>2</sub>ガスは(1)式、空気極に到達した O<sub>2</sub>ガスは(2)式に従っ て酸化還元反応をする。

このような燃料極と空気極の Pt 触媒特性は回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode、RDE)を適用 して、その測定系で触媒活性の代表的な評価方法としてサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry、 CV)測定を行い、得られたサイクリックボルタモグラムから評価する。4.3 は回転ディスク上に形成したコ アシェル型ナノ粒子の構造の触媒活性をサイクリックボルタンメトリーの測定を行いその結果について検討 した。

これまで平板上に作製したナノ粒子を電界放射型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope、FE-SEM)で観察し、Ni コア粒子の大きさが 10nm 程度であることを明らかにしてきた。本節では、これまでに策定してきた成膜条件のもと作製したコアシェル型ナノ粒子の微細な形態および元素の分布状態について述べる。

#### 4.1.1 TEM 観察および EDX の特色

10nm 程度の大きさの粒子を基材とする場合、その上に Pt 粒子を分散するためには、Pt 粒子の径はコア よりも十分に小さい必要がある。しかし、そのような小粒径の Pt 粒子が付加されている状態を FE-SEM で 確認することは困難を極める。これは、FE-SEM があくまでも凹凸の大きさをもとに像を作るものであるた めともいえる。透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope、TEM)は試料を透過させた電子の干 渉像から観察像を描くものである。透過した電子の作る波(透過波)と回折した電子の作る波(回折波)の 相互干渉により、回折を生じている結晶面の面間隔に相当する縞模様が見られる他、原子の種類によってコ ントラストが異なるためにサブナノメートルスケールの表面状態を観察することが可能である。また、電子 入射によって試料を構成する原子の内殻電子が放出されて空席ができ、外殻電子が内殻の空席に遷移するこ とで元素に固有の波長をもつ X 線が放出される。TEM に付属のエネルギー分散型 X 線分光法(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy、EDX または EDS)は、この特性 X 線を分光することで試料の定性分析と構 成元素の定量分析ができる。

### 4.1.2 実験方法

コア粒子の成膜条件に従って、Ni ナノ粒子を形成した。また作製した Ni ナノ粒子の上に Pt を成膜して Pt コート Ni ナノ粒子を作製した。

この試料にカーボン保護膜をコートした後、Gaの集束イオンイオンビームによって図 4.1.1(a)に示すような電子線が透過できる程度の薄片を TEM 観察試料として切り出した。図 4.1.1(b)に示すように薄片の断面に電子線を入射させ、透過電子線と回折電子線による TEM 観察像を得た。また TEM 観察像をもとに Pt が存在すると考えられる試料表面部分と、Pt が存在しないと考えられる Ni/Si 界面部分を判断し、EDX で評価する領域を決定して定性分析と定量分析をおこなった。Pt が存在すると考えられる領域のほか、Pt が存在しない Ni 内部の領域からバックグラウンドデータを得て比較することで、微量な Pt の存在を識別しやすくしている。



図 4.1.1 TEM 観察手法

### 4.1.3 ナノ粒子の組織観察と定性分析

図 4.1.2(a)に Ni、Pt 成膜試料の高分解能像を示す。コントラストの違いは電子を散乱する原子の質量の 違いによるものであるため、ここから Ni 層、Si 層等の材料の組成の違いを判断することができる。同図を 見ると、Ni と Si の境界はコントラストと格子像の変化から明瞭に判断できるが、Pt と思われるようなコン トラストと格子像をもつ層は確認できなかった。Ni 表面は山が連なったような構造をしており、それぞれの 山ごとに統一された縞の格子像があらわれている。格子像の縞の間隔は回折を起こす結晶面の面間隔に相当 する。また同一の格子像が見られる領域は、結晶面が揃った結晶子であることを意味する。ここから、Ni のコア粒子は 10nm 程度の結晶子となっていることがわかる。

図 4.1.2(b)は試料の低倍率像を示している。同図から、比較的広い領域においても、Pt と考えられるコントラストをもつ領域が見られないことがわかる。



 (a) 高分解能像
 (b) EDX測定領域

図 4.1.2 Si 上 Ni、Pt 成膜試料の TEM 観

Pt の量が TEM 観察像から確認できない程度の存在量である場合もあることを考慮し、Pt が存在する可能性 が最も高い Ni 表面(領域1)と Pt が存在しない場合のバックグラウンドとなる Ni/Si 界面部分(領域2) に対して EDX で元素分析をおこなった結果を図4.1.3 に示す。領域1の定性分析において、矢印で示した Pt のピークは他の元素の特性 X 線と重ならないエネルギーを持っている。このエネルギー領域におけるバ ックグラウンドのスペクトルを図4.1.3(b)で確認すると、さきに矢印でしめした(a)のピークに相当するよ うなものは見られず、Ni 表面に極めて微量ながら Pt が存在する可能性を示唆している。

Pt 量をより正確に把握する為、Pt の成膜時間を 100 倍にした成膜条件で誘導結合プラズマ発光分光分析 (SPS·3520, エスアイアイ・ナノテクノロジー社)により定量分析をしたところ、Pt 量は 72µg cm<sup>-2</sup>、Ni 量は 12µg cm<sup>-2</sup>であった。すなわち、図 4.1.2 および図 4.1.3 で測定対象としている Pt 量は 0.72µg cm<sup>-2</sup>程度で あると推定できる。ここから、Pt の密度は 21.45g cm<sup>3</sup>であることを用いて膜厚を推定すると、0.34nm とな り、これは Pt の格子定数 0.39nm に満たない値である。ここからも、Ni 上にコートされた Pt 量が極めて微 量であることがわかる。





図 4.2.3 EDX による定性分析図 領域 2(Ni/Si 界面部分)の定性分析

4.1.4 高性能コアシェル型ナノ粒子の組成観察及び特性評価

- 電気特性 -

導電性のナノ粒子を形成するには、コアとなる粉体粒子表面に導電性膜を被覆させる方法と、導電性膜を 島状態に形成する方法がある。これまで Ni 膜がプラズマ処理により、どの程度島状態になるかを調べて来 た。表面状態を調べるには、電子顕微鏡(SEM)観察等もあるが、ここでは電気的手法に基づいた考察を行う。

推測に用いた電気測定は 1) 接触抵抗測定、2) 表面抵抗測定、3) 仕事関数測定である。電気測定方法の 概要を図 4.1.4 に示す。測定結果から導き出されたサンプルの推測形状を図 4.1.5 に示す。

① 接触抵抗測定からは、表面の凹凸の均一性を知ることが出来る。測定結果から導かれる結論は、b)では、島状 Ni 膜の高さがまだらに形成されており、c)では、b)に比較して高さがそろって形成されていることが推察される。

② 表面抵抗測定は、横方向の島状態の接触程度を示す。これは成膜時間に伴って、Ni が厚くなっている 事を意味している。

③ サンプルを上面から見た仕事関数測定から、状況を推察する。仕事関数が低くなることは、上から見た場合のNi成膜面積が広い事を意味する。被覆面積が広くなると、仕事関数は小さくなる。今回は6mm の測定子を用いた真空下での測定である。測定電極であるAuの仕事関数(WF)は5.1eVであり、Niは4.6eV である。本来であれば、Ni形成でWFが-0.5eV以下になることはない。WF<-0.5eVになることは、電子を放出し易い構造、例えば曲率半径が小さい突起物がサンプル表面に形成されていることを示唆する。

これら電気測定から推測される成膜状況を示したのが図 4.1.5 である。表面の SEM 観測をした図が、図 4.1.6 である。電気測定から推察された成膜状況と、SEM 図の状況が一致していることが確認された。

## 接触抵抗、表面抵抗、仕事関数測定から推察された成膜状況



成膜条件:Ni成膜、RF50W, Ar:10Pa/成膜状況			
時間	成膜5分	成膜15分	成膜20分
抵 接 抗 触	高さが揃っている →コアが未成熟	高さが不揃い →コアが成熟し初め	高さがそろう →コアが成熟完
表面 抵抗	下部Ni膜が厚 "島"が成長、 Si	くなる 接続 Si	Ni
仕事 関数	Si	Ni Si	Ni本来値から -0.2eVを観測
(推察形状) 総合的評価	コアが 未成熟	<sup>下部Ni厚く</sup> コアが 成熟初め	→ 突起形成 Ni

図 4.1.4

図 4.1.5



#### 4.2 高性能コアシェル型ナノ粒子の触媒特性評価

これまでに、Pt 触媒の活性を下げることなく Pt 使用量を低減させるため、Ni ナノ粒子上に Pt 粒子を分 散させたコアシェル型ナノ粒子の作製条件の選定をおこなってきた。本節では、作製したコアシェル型ナノ 粒子の触媒特性を評価し、従来型の Pt ナノ粒子との触媒活性の比較をおこなう。触媒活性の代表的な評価 方法としてサイクリックボルタンメトリー(Cyclic Voltammetry、CV)がある。これは時間とともに電圧を一 定範囲で繰り返し変化させたときの電流応答を測定することで、触媒表面における水素の吸着、脱着や酸化 還元反応を調べることができる。

## 4.2.1 サイクリックボルタンメトリーの原理と RDE 測定

ボルタンメトリーでは、電位の掃引速度を大きくすると、酸化還元反応がその速度に追従できなくなる。 一方で電位の掃引速度を遅くすれば、電位変化に対する応答を遅れなく測定できるが、酸化還元反応による 生成物が電極表面に局在し、反応は拡散律速になる。この状態では、拡散による電流変化と電位掃引による 電流変化を区別できないため、掃引速度を遅くした状態で電極を回転させることにより濃度勾配のある層を 薄くする方法をとる。これを対流ボルタンメトリーとよぶ。対流ボルタンメトリーは、液中で回転させなが ら測定できるように作製された回転ディスク電極(Rotating Disk Electrode、RDE)を使用する。測定対象 となる触媒等をディスク電極上に成膜、塗布して用いることから、対流ボルタンメトリーは RDE 測定とも よばれている。

### 4.2.2 実験方法

鏡面仕上げの非晶質カーボンを電極面とした回転ディスク電極(HR1-D1-GC8、北斗電工)を基板として、

Pt コート Ni ナノ粒子を形成するとともに、従来から使用されている非コアシェル型の Pt 粒子との比較のため、同じ仕様の回転ディスク電極に Pt を 0.3s スパッタした。

また、Pt 量を増やした試料についても比較するため、非晶質カーボン電極面に Ni 成膜をおこなったうえ、 Pt を成膜した試料を作製した。これについても Ni がない場合と比較するために、回転ディスク電極に同条 件で Pt を 30s スパッタした試料を用意した。

作製した試料を 0.5mol/L の硫酸水溶液に浸漬し、25℃のもとで N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>それぞれのガスを電極に供給したときの RDE 測定をおこなった。ここで、N<sub>2</sub>供給した測定によりバックグラウンドデータを取得しており、O<sub>2</sub>供給した測定はナノ粒子触媒を燃料電池の空気極に使用したときの性能評価を目的としている。また H<sub>2</sub>供給した測定によってナノ粒子触媒を燃料電池の燃料極に使用したときの性能を評価した。

#### 4.2.3 結果と考察

図 4.2.1 に Pt 成膜条件のもと作製した、非コアシェル型の Pt 粒子触媒の RDE 測定結果を示す。O<sub>2</sub>供給 した測定については 0.5V 付近にカソードピーク、0.9 付近にアノードピークが見られ、ピーク電流密度は  $2\mu A/cm^2$ 未満で、N<sub>2</sub>供給したときと近い値を示している。図 4.2.2 は作製したコアシェル型の Pt/Ni 粒 子触媒についての RDE 測定結果である。カソードピークやアノードピークはほとんど見えなくなっており、 非コアシェル型 Pt 粒子触媒よりも触媒活性が低いことがあらわれている。

図 4.2.3 は Pt 量を増やすため成膜時間を 30s にした非コアシェル型の Pt 粒子触媒についての RDE 測定 結果である。同図から、N<sub>2</sub>吹き込みにより測定したバックグラウンドデータと比較して H<sub>2</sub>吹き込み時には 正の電流(酸化波)が明瞭にみられ、H<sub>2</sub>のイオン化、すなわち燃料極における酸化反応が起こっている。同 様に、O<sub>2</sub>吹き込み時には負の電流(還元波)が明瞭にみられ、空気極における O<sub>2</sub>の還元反応が起こってい る。図 4.2.4 は Ni 成膜条件の上に、図 4.2.3 と同量の Pt を成膜したコアシェル Pt コート粒子触媒につい ての RDE 測定結果である。同図からも H<sub>2</sub>の酸化反応に伴う電流と O<sub>2</sub>の還元反応に伴う電流が確認できる が、電流値は Pt のみの場合の 1/4 から 1/6 程度であった。主要な原因の一つとして考えられるのは、Ni 上に Pt をコートした試料では、硫酸に浸漬した際、Ni の溶解とともに Pt の剥離があったことである。0 価 の Ni は硫酸中で容易に腐食、溶解するため、回転ディスク電極上に本来の Pt 量を保持できなかったと考え られる。

本研究では、Ptの電子密度を上げる為にコアナノ粒子の材料として Ni を選定したが、燃料電池触媒は通常 pH0 の酸性の環境下で使用することを考慮すると、コアシェル粒子形成後に表面に露出した Ni を酸化させるなどの対策をとることが必要になる。また、触媒の用途は燃料電池にとどまらず、自動車の排ガス処理など強酸性ではない環境でも応用があるため、例えば NOx の除害などガス組成分析を通じた触媒評価も実施していくことは意義があると考えられる。

29





図 4.2.3 Pt 触媒の RDE 測定結果



## 4.3 まとめ

本章は低減 Pt 化の取り組みで、スパッタリング成膜により作成したコアシェル型 Pt/Ni ナノ微粒子の触 媒構造と触媒活性の検討をした。現時点では微細化による質量活性の最適化に至っていないが、燃料極と空 気極において従来の Pt/C 触媒と同等、それ以上の質量活性を得るスパッタリングプロセスの知見が得られ た。今後はコア粒子材料の選定、スパッタリング薄膜成長過程、コア材と Pt の複合構造と電子状態の解明 をすることにより低減 Pt 触媒の実現に期待できる。