

〈一般研究課題〉 プラズマ・ガス凝縮法による
燃料電池用新規触媒の開発研究
助成研究者 名古屋工業大学 日原 岳彦



プラズマ・ガス凝縮法による
燃料電池用新規触媒の開発研究
日原 岳彦
(名古屋工業大学)

Alloy Clusters Produced by Plasma-Gas-Condensation for
Catalysts in Electrode of Polymer Electrolyte Fuel Cell

Takehiko Hihara
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract:

A great deal of interest has been concentrated on nano-scale heterogeneous materials because their physical and chemical properties are significantly different from homogeneous counterparts. A plasma-gas-condensation (PGC) type cluster source, which is a combination of sputter vaporization and inert gas condensation techniques, is one of the candidates for this purpose. It is versatile to vaporize transition- and refractive-metals, and enable to control the cluster size by adjusting the sputtering power, the gas pressure and the volume of cluster growth region. In this work, we have deposited Ni- and Co-based alloy clusters on conductive carbon papers by PGC cluster deposition apparatus and applied to an anode electrode as catalyst. We have measured the output electric power of the polymer electrolyte fuel cell (PEFC) with hydrogen gas and compared with the electrode catalyst made of the single elemental metal clusters. As results of performance measurements of the alloy clusters as catalysts for PEFC, we found that Ni-Zn and Co-Cu alloy clusters were appropriate for the anode catalysts.

1. はじめに

家庭用などの小規模な電力需要に対して、クリーンなエネルギー源である固体高分子形燃料電池の開発、高効率化の研究が盛んに行われている。固体高分子形燃料電池は白金(Pt)系触媒を担持した電極とプロトン伝導性の高分子膜を何枚も重合した「膜・電極接合体(MEA)」により構成される。

この電極触媒は、PtあるいはPtを主とする合金粒子から成り、燃料電池の生産コスト低減の観点からPt系触媒の代替材料の探索が急務となっている。

本研究の目的は、我々が開発した気相法のナノ粒子製造技術である「プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置」を用い、Pt系触媒に代わる新規合金触媒を探索、開発することである。本装置はスパッタリング法により原料金属ターゲットを気化し、高密度プラズマ中の核生成、成長によりナノ粒子を生成させるので、高融点金属材料の合金粒子を得ることができる。このナノ合金粒子を電極触媒に適用して、燃料電池の出力性能を評価しながらPt系触媒の代替材料を探索する。本研究では、Ni-M(M=Ag, Cu, Zn)、及びCo-M(M=Cu, Ni, Ti)合金粒子の作製を行った。二元系平衡状態図によると、常温でNi-Cu、Co-Niは全率固溶、Ni-Ag、Co-Cuは非固溶であり、Ni-Zn、Co-Tiは金属間化合物を形成する。ナノ合金粒子は複合ターゲットを用いてプラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置により作製し、堆積膜の組織、粒子サイズや分散状態、組成分布等を透過電子顕微鏡により調査した。さらに、導電カーボンペーパー上にナノ合金粒子を堆積させ、これを負極の電極触媒に適用した固体高分子形燃料電池(PEFC)の出力電力特性評価を行い、単体金属粒子と性能を比較することによって、電極触媒としての応用の可能性と今後の展開、方向性について検討する。

2. 実験方法

プラズマ・ガス凝縮法は微粒子作製法の一つである希ガス中蒸発法とスパッタリング蒸発法を組み合わせた技術である[1]。希ガス中蒸発法は、アルゴン(Ar)やヘリウム(He)など高純度の希ガス中で試料を抵抗加熱により蒸発させて微粒子を得る方法で、蒸発原子は希ガス原子との衝突で冷却され凝集して微粒子を形成する。この方法は、粒子サイズを蒸発源温度と雰囲気ガスの圧力や種類により制御でき、高純度の微粒子が得られる等の特徴がある。一方、スパッタリング法は、希ガスプラズマのイオン照射により固体物質を気化して、連続的に金属蒸気を発生させる方法である。高融点の物質に適用可能、坩堝を用いないため不純物の混入が少ない、収量が高い連続

クラスタービームを形成することが可能である等の利点がある。これら2つの技術を融合した「プラズマ・ガス凝縮法」では、約1~5 Torrの圧力領域でグロー放電プラズマを発生させ、生成した希ガスイオンでターゲットをスパッタして金属蒸気を発生させる。そして、スパッタ蒸発した金属原子が希ガスの流れにより搬送される間に、周囲の希ガス原子あるいはイオンとの衝突により冷却され、過飽和状態を経由して、核生成、成長により直径が数10 nm以下のナノ粒子を生成させることができる。本装置では、このナノ粒子(クラスター)をノズルから高真空槽側に差動排気を利用してクラスタービームとして取り出し、堆積室に設けた基板上

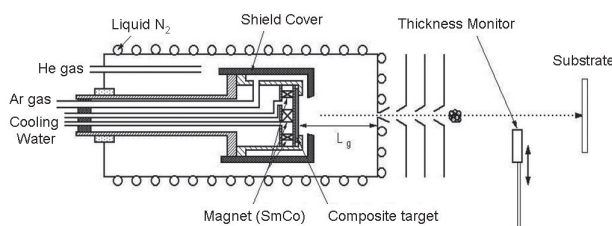


図1: プラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置の概略図

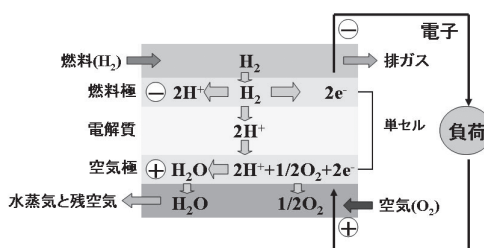


図2: 固体高分子形燃料電池の原理図

から高真空槽側に差動排気を利用してクラスタービームとして取り出し、堆積室に設けた基板上

にナノ粒子を堆積させる。

本研究で用いたプラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置の概略図を図1に示す[2]。本装置では蒸発源に直流マグネトロンスパッタ源を用いている。単体金属粒子の作製では単体金属ターゲットを用い、合金粒子の作製では異種金属ターゲットを張り合わせた複合ターゲットを用いた。本装置では、スパッタ源を前後に移動させることで成長領域の長さ L_g を変化させ、粒子の成長時間を制御することで最終的に得られる粒子サイズを変化させることが出来る。成長した粒子は、直径5 mmのノズルを通して差動排気により高真空側に「クラスタービーム」として取り出され、堆積室にある基板の上に堆積される。この堆積室には水晶振動子による膜厚計が設置してあり、堆積量と堆積速度を測定することができるようになっている。

試料の作製条件はArガス流量 = 200 sccm (sccm: standard cubic centimeter per minute)、Heガス流量 = 400 sccm、成長領域 L_g = 160 mmである。ただし、Co、Ti粒子、及びNi-Ag、Co-Cu粒子については、Arガス流量 = 400 sccmの条件で作製した。電極触媒特性の評価では、固体高分子形燃料電池(ケミックス社製 PEM-004)を用いた。燃料電池は図2のような構成になっており、セパレータはカーボン、電極はカーボンペーパー、電解膜は3.2cm×3.2cm ナフィオン膜(デュボン社製 NRE-212)である。水素極側の電極に本研究で作製したナノ粒子触媒電極を適用した。出力電力特性の評価では、水素ボンベから水素を流しながら負荷抵抗を変化させて電流-電圧特性を計測する。水素はナフィオン膜中を水和されて移動するので、膜内の水分量が減少しないように、水素ガスは60℃(飽和水蒸気圧 約 2×10^4 Pa)の純水中を通して加湿したものをを用いた。

3. 実験結果

3.1 固体高分子形燃料電池の出力特性

Ni、CuおよびNi-Cu粒子を電極触媒に用いた燃料電池の出力特性を図3に示す。(a)は電圧 E (V)と電流密度 J ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)、(b)は電力密度 P ($10^{-5} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$)と電流密度 J ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)の関係を図示したものである。 P - J プロットではピーク位置が右上方に位置するほど触媒機能が良好であることを表している。図3によると、起電力、電流密度、最大電力密度において、NiあるいはCu単体粒子よりもNi-Cu合金粒子の性能が優れていることが分かる。つまり、NiとCu単体粒子を触媒に用いた

ときの出力電流密度あるいは電力密度の和よりも、Ni-Cu合金粒子を電極触媒に用いたそれらの値の方が大きい。合金化による触媒機能の向上が期待される結果である。

Ni-Ag合金粒子を電極触媒に用いた場合、燃料電池の

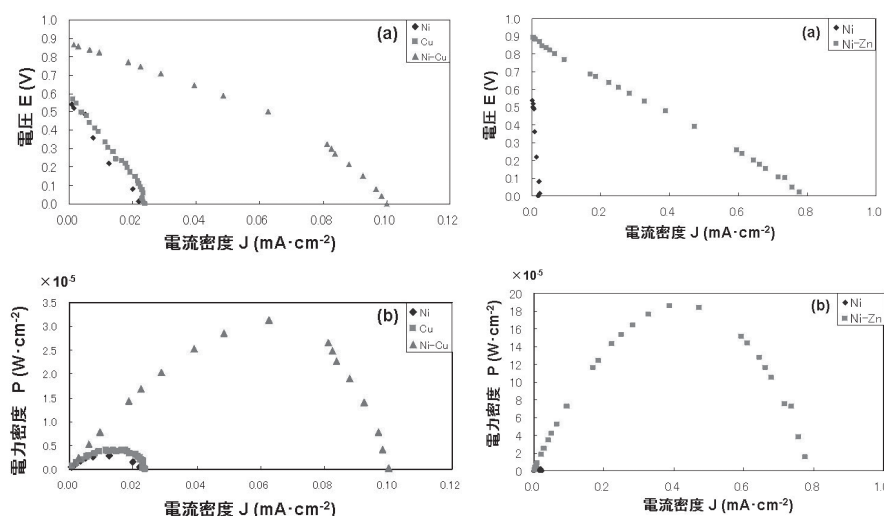


図3: Ni-Cu合金粒子による燃料電池の出力特性

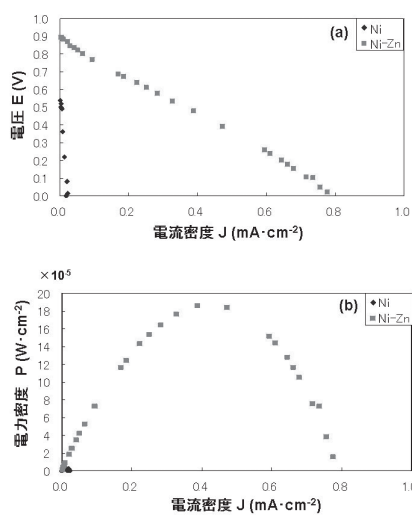


図4: Ni-Zn合金粒子による燃料電池の出力特性

出力はほぼ零であったので結果の図は省略する。

図4はNiとNi-Zn粒子を電極触媒に用いた燃料電池の出力特性を比較したものである。Zn単体粒子では出力電力がほぼ零であったので図中に示していない。Ni-Zn合金粒子の触媒電極はNi単体粒子よりも大きな出力電力の向上が見られる。Ni-Znは金属間化合物を形成し、これが触媒機能の増加の原因となっている可能性がある。

図5はCo、NiおよびCo-Ni粒子を電極触媒に用いた燃料電池の出力特性を比較したものである。

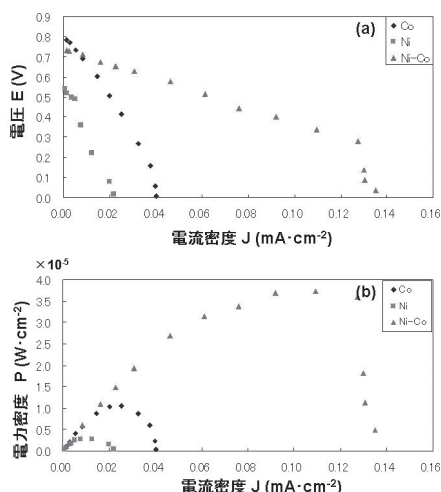


図5: Co-Ni合金粒子による燃料電池の出力特性

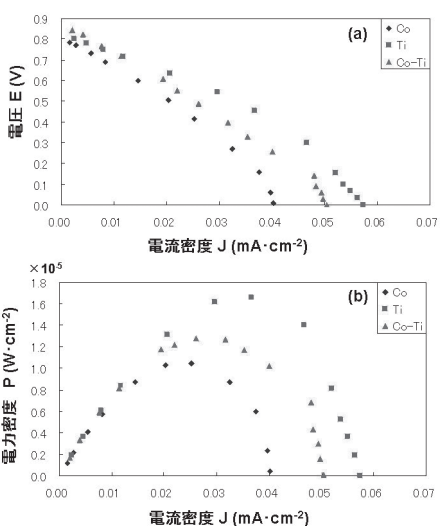


図7: Co-Ti合金粒子による燃料電池の出力特性

Co-Ni合金粒子を触媒に用いたときの起電力は、Co粒子より若干低く、Ni粒子より高い。電流および電力密度に関しては合金触媒が単体粒子よりも大きな向上を見せている。電流密度 J が0.12 ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$)を越えた辺りで、急激な電圧降下が見られるが、おそらく分極によるものであろう。

図6はCo、CuおよびCo-Cu粒子を電極触媒に用いた燃料電池の出力特性を比較したものである。こちらの合金粒子もCo、Cu単体と比べて、電流と電力密度の増加が見られた。全率固溶系であるNi-CuならびにCo-Ni粒子と比較すると、非固溶系であるCo-Cu粒子の触媒機能が高いという結果である。

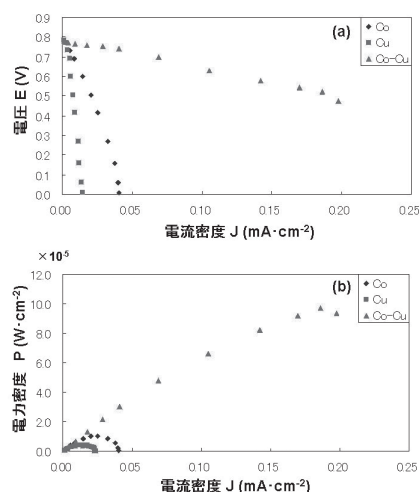


図6: Co-Cu合金粒子による燃料電池の出力特性

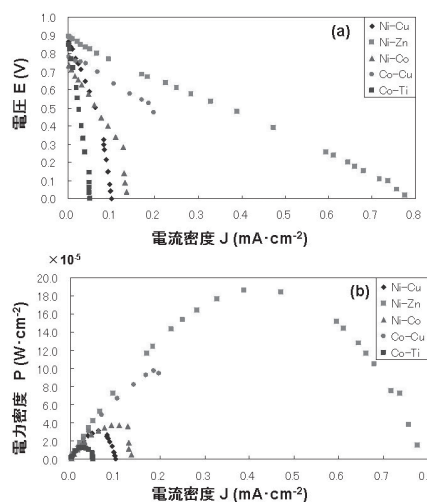


図8: 各合金粒子の性能比較

図7はCo、TiおよびCo-Ti粒子を電極触媒に用いた燃料電池の出力特性を比較したものである。Co-Ti合金粒子では、Co単体粒子と比較すると触媒機能は向上するが、Ti単体粒子と比較すると低下するという結果になった。

図8は本研究で得られた各合金粒子を電極触媒とした燃料電池の出力特性をまとめた比較図である。Ni-Zn試料が最大性能を示し、Co-Cu、Co-Ni、Ni-Cu、そしてCo-Tiの順に出力電力のピークは減少している。

3.2 透過電子顕微鏡観察

透過電子顕微鏡(TEM)による測定結果の一例として、Co-Ni合金粒子の明視野像を図9に示す。重畳粒子や凝集している粒子(二次粒子)を除いた孤立粒子(一次粒子)の直径を測定して求めた平均粒径は約3.2 nmであった。直径1 μm の領域、即ち数万個のナノ合金粒子をエネルギー分散型X線分析器(EDX)で測定した平均化学組成 C_{AV} は52 at.%Coであった。一方、直径2 nm程度に電子ビームを収束させて測定するナノビームEDX分析により個々のCo-Ni合金粒子について局所領域化学組成を測定した結果が図10のヒストグラムである。ナノ合金粒子の化学組成は広く分布していることが分かる。透過電子顕微鏡では生成した粒子の形態観察と同時に結晶構造を測定することが可能である。本研究で作製した単体粒子の結晶構造は、Ni、Cu、Ag、Coは面心立方構造(fcc)、Zn、Tiは六方最密充填構造(hcp)であった。

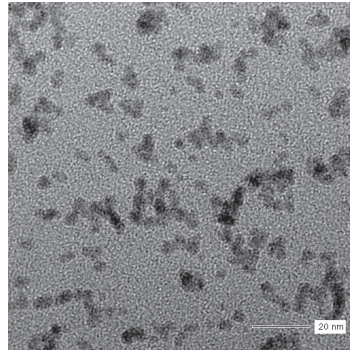


図9: Co-Ni合金粒子のTEM像

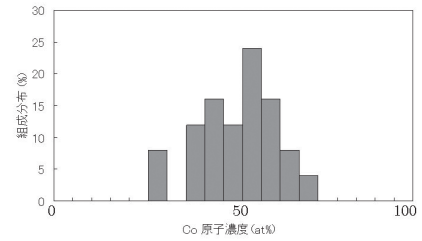


図10: Co-Ni合金粒子の組成分布

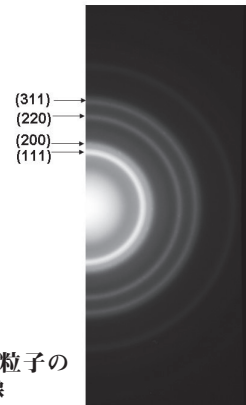


図11: Co-Ni合金粒子の電子回折像

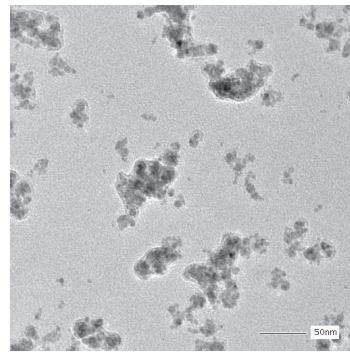


図12: Ni-Zn合金粒子のTEM像

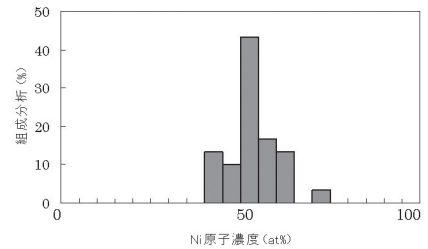


図13: Ni-Zn合金粒子の組成分布

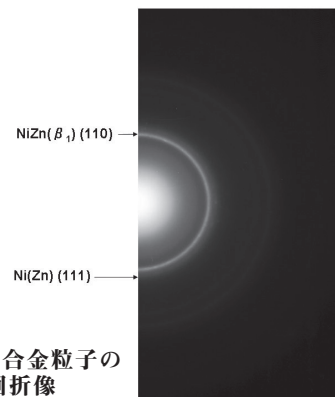


図14: Ni-Zn合金粒子の電子回折像

Coを除いてバルクと同じ結晶構造が現れている。Coについては、室温で安定な結晶構造はhcpであるが、ナノ粒子にすると高温相のfcc構造が安定になる。一方、Co-Ni合金粒子について見ると、図11の回折パターンから結晶構造はfcc(格子定数、 $a_{\text{Co-Ni}} = 3.52 \text{ \AA}$)であり固溶体を形成していると考えられる。

本研究で作製した合金粒子の中で、燃料電池の出力特性が最も良好であったNi-Zn粒子のTEM明視野像を図12に示す。平均粒径は約3.4 nm、平均組成は $C_{AV} = 48 \text{ at.\%Ni}$ である。TEM像をみると多くの一次粒子が凝集して二次粒子を形成していることが分かる。ZnとNiは金属間化合物

を形成するが、明視野像からはその有無を確認できない。一方、図13に示すナノビームEDX分析によると、一部で約72at.%NiのNi rich相が得られているが、組成分布の分散は比較的小さいことが分かる。Ni-Zn試料の電子回折像(図14)では $L1_0$ 構造の β_1 相であるNiZnの回折リングとfccの回折リングが観察された。組成分析の結果を考慮すると、NiZn(β_1 相)粒子とZnを固溶したfcc-Ni粒子が混在しているものと考えられる。

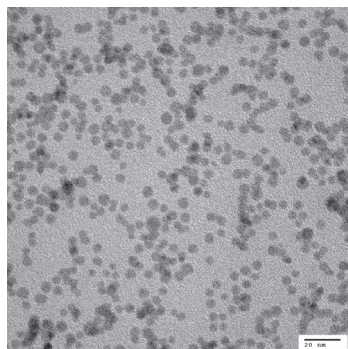


図15: Co-Ti合金粒子のTEM像

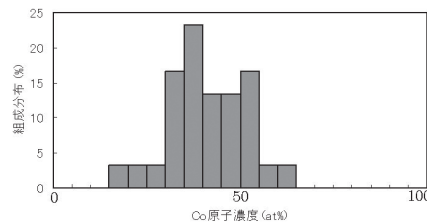


図16: Co-Ti合金粒子の組成分布



図17: Co-Ti合金粒子の電子回折像

最後に、触媒機能が最も低かったCo-Ti合金粒子のTEM明視野像を図15に示す。形状はほぼ球形に近い形であり、平均粒径は約5.6 nmでサイズ分布の幅も小さい。また、Co-Ti合金粒子の平均組成は $C_{AV} = 42\text{at.\%Co}$ であった。図16にナノビームEDXによる組成分布図を示す。粒子サイズと比較して組成分布の幅は広い。図17に示したCo-Ti合金粒子の電子回折像ではハローパターンが観察され、Co-Ti粒子はアモルファス構造であることが判明した。

4. 考察

燃料電池の電極触媒層では、酸化還元反応によって電子の授受が行われている。電位が負に大きいほど電子のエネルギーは高くなり、エネルギーが低下する方向に流れる。従って、標準電極電位 E^0 が負に大きいほど還元体は電子を放出しやすく、酸化体は電子を受け取りにくい。Ni、Cu、Ag、Zn、Co、Tiの E^0 の値は文献[3]よりそれぞれ-0.257 V、+0.520 V、+0.799 V、-0.763 V、-0.277 V、-1.63 Vである。CuとAgは電子を受け取りやすく、電子を放出しにくい。本研究で作製した試料の中では、Tiが最も電子を放出しやすい。単体金属粒子の実験結果によると、Ag、Znは出力特性を示さず、その他の単体粒子についてはTi>Co>Cu>Niの順に出力が小さくなった。TiとCoについては、 E^0 の値に従っている。またAg粒子がアノード電極で出力特性を示さなかったのは妥当な結果である。一方、Znは E^0 の値が負の方向に大きいので、アノード側の触媒性能は高いはずであるが、今回の実験ではZn試料は出力特性を示さなかった。

一般に燃料電池の触媒性能は水素電極触媒反応に対する触媒活性が影響する。この触媒活性は元素の周期律に従い変化する[4]。周期律の各周期ではd軌道電子数が増えるほど活性度が増加し、第8属元素で活性が最大となる。さらに電子数が増加すると、逆に活性度は低下して第12族のZnが最も低くなる。ここまでの遷移金属元素は、触媒活性が仕事関数や水素吸着熱に依存し、また水素をよく吸着する。第13族以降ではp電子の増加とともに触媒活性は再び向上するが、これらの元素

は触媒活性が仕事関数や水素吸着熱に依存せず、また水素をほとんど吸着しない。この触媒活性を交換電流密度として表すとZnはCuに比べて約 10^{-3} 小さいため、Znは触媒特性が低かったと考えられる。一方、 E^0 の値に基づくとNiはCuよりも高い出力特性を示すはずである。さらに、水素電極触媒反応に対する触媒活性を考慮しても、Ni>Cuとなるはずであるが、今回の実験では逆の結果になっている。触媒反応に関しては、担体上で物質がどれだけ接触せず独立に存在しているかを表す「分散度」や触媒粒子の表面状態、結晶性などが関係する。電子顕微鏡観察によると、Ni単体粒子の平均粒径はCuよりも小さいので、粒子同士が凝集する傾向が強く、また結晶性も悪い。これらの要因が触媒反応に影響していると考えられる。

単体金属触媒と比較してNi-Zn合金粒子による触媒電極は本研究の中で最も良い出力電力が得られている。NiとZnはどちらも E^0 が負に大きいのでアノード極にもともと適しているが、Znは水素電極反応に対する触媒活性が低いため、Znによる出力特性の向上は考えにくい。電子顕微鏡観察で明らかになったように、単体金属と異なる結晶構造(L1₀構造)を持つ金属間化合物NiZnが形成され、電子構造が単体金属から変化したことが触媒活性に大きく寄与したと考えられる。

Co-Cu触媒電極も単体金属と比較して出力特性の大きな改善が見られた合金系である。全率固溶系のNi-Cu、Co-Niと比較して、より大きく触媒性能が向上している。非固溶系であるCo-Cu粒子は組成分布の幅が大きい。この組成の不均一さが、触媒性能の向上を促したことが可能性として考えられる。また、プラズマ・ガス凝縮法は気相急冷の非平衡プロセスであるため、一部で非平衡なCo-Cu固溶体が形成されている可能性が高い。これは、平衡状態では混ざらない物質が強制的に固溶している状態であり、空孔などの格子欠陥が多く導入されている可能性がある。原子空孔などの格子欠陥は触媒活性に影響を与えるが[5]、これが触媒性能向上の一因である可能性がある。

今回作製した合金粒子の中で、唯一Co-Ti合金粒子が単体粒子と比較して出力特性が低下した。平衡状態図によるとCo-TiはNi-Znと同じように金属間化合物を形成するが、今回作製したCo-Ti粒子はアモルファス構造、すなわち原子がランダム配列した構造である。結晶性粒子の触媒ではステップやキンクの存在などにより、特定の結晶面において触媒活性が大きくなることが知られている[5]。アモルファス構造はこのような構造上の特徴が無いので触媒活性が極端に悪化し、燃料電池の出力特性が低下したと考えられる。

5. まとめ

今回作製したナノ合金粒子について、状態図の系に対応して燃料電池の出力特性を比較すると、金属間化合物系(Ni-Zn)>非固溶系(Co-Cu)>全率固溶系(Ni-Cu、Ni-Co)という結果となった。合金粒子の触媒特性が平衡状態図で整理できることは注目に値する。但し、Ni-Agはアノード側で不活性であり、Co-Tiはアモルファス構造を形成したため、本研究の中では例外的に触媒活性が低かった。ところで、本研究で最も性能の良かったNi-Zn合金粒子の電極触媒は、同じ作製方法で得られたPt粒子と比較して最大電力密度がまだ一桁程度小さい。しかし、単体金属では電極触媒としてほとんど機能しなかったZnと、出力電力が最も低いNiを合金化したNi-Zn合金粒子が最も良い性能を示したように、合金粒子の触媒にはまだ未発見の部分が多く残されている。今後、合金元素の組合せや粒子作製条件を変化させることで、さらに高機能な電極触媒を発見できる可能性が期待される。

謝辞

本研究は、名古屋工業大学 金属電子物性研究室の学生、森田孝宏、井上翔吾、青木瑞亮と実施した。実験で使用したプラズマ・ガス凝縮クラスター堆積装置は、名古屋工業大学大学院 隅山兼治教授の研究グループで開発され改良を積み重ねてきたものである。また、本研究は財団法人日比科学技術振興財団の研究助成を受けて行われた。心より感謝の意を表します。

参考文献

- [1] K. Sumiyama, T. Hihara, D.L. Peng, S. Yamamuro: “Transition Metal Nanocluster Assemblies”, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 10 (2004) p. 471-507, (ed. H.S. Nalwa, American Scientific Publishers)
- [2] T. Hihara, K. Sumiyama: “Formation and Size-Control of Ni-Cluster by Plasma-Gas-Condensation”, J. Appl. Phys. 84(1998)5270-5276
- [3] 日本化学会編：実験化学講座25 電気化学/触媒化学
- [4] 水素・燃料電池ハンドブック総集委員会：水素・燃料電池ハンドブック
- [5] 触媒学会編：触媒講座2 固体物性と触媒作用