

称号及び氏名 博士（工学） 飯屋谷 和志

学位授与の日付 平成 25 年 3 月 31 日

論文名 「Investigations on the Development of Functional Electrocatalysts
by an RF Magnetron Sputtering Deposition Method」
(RF マグネトロンスパッタ法を用いた機能性電極触媒の
開発に関する研究)

論文審査委員 主査 松岡 雅也
副査 坂東 博
副査 井上 博史

論文要旨

地球規模でのエネルギー・環境問題が顕在化する中、グリーンケミストリーの観点に立った環境低負荷型の化学プロセスを実現する上で、触媒の担う役割は大きい。特に薄膜触媒は、取り扱いやすく、装置への組み込みが容易なため、実用化の観点から注目されており、これまで、ゾル・ゲル法、化学蒸着法を始めとする様々な成膜手法を駆使した薄膜触媒の開発が進められてきた。本研究では、均一でかつ高い密着性を有する薄膜材料の成膜が可能な RF マグネトロンスパッタ (RF-MS)法に着目し、RF-MS 法による高機能薄膜触媒の開発を試みるとともに、その電極触媒としての応用について検討した。ターゲット材料やスパッタガス組成、スパッタリングパラメータを制御することで、薄膜材料の構造、組成及び物性を容易に制御できる RF-MS 法は、高機能な薄膜触媒を開発する上で有用な手法である。

触媒材料の設計にあたり、高価な希少金属の使用量削減や代替材料の利用は考慮すべき極めて重要なファクターとなる。クリーンエネルギー製造デバイスとして期待されている燃料電池は、理論エネルギー変換効率が高く、中でも固体高分子形燃料電池(PEFC)は低温動作可能で小型化が容易なため、本格的な普及が望まれている。しかし、電極、特にカソード電極に多量に使用されている白金触媒は高価であり、需要に対して埋蔵量が不足していることがその普及のボトルネックとなっている。

本研究では、まず、RF-MS 法による、構造制御された非白金カソード薄膜触媒の開発について検討した。非白金カソード薄膜触媒として、導電性が高く、かつ化学的安定性の高い TaB₂ 及び Ti₂O₃ 薄膜の作製を試みるとともに、その酸素還元反応(ORR)活性について評価した。さらに種々のスパッタリングパラメータがその構造、組成及び物性に与える影響について詳細に検討を行った。

続いて、白金触媒不要の発電デバイスの構築を目的とし、RF-MS 法により調製した TiO₂ 系光アノードを用いた光燃料電池の構築について検討した。光燃料電池は、燃料を光エネルギーによって完全分解すると同時に電気エネルギーを取り出すことが可能なデバイスであるため、燃料の酸

化には光触媒として知られる酸化物半導体を用いることができ、アノード電極は白金不要となる。また、利用可能な燃料は水素に限定されず、液体または水溶性のバイオマス及び有機物にまで及ぶため、発電だけでなく廃棄物処理問題の解決にも有効な手段となり得る。本研究で提案する光燃料電池は、反応器のカソード極側とアノード極側とを陽イオン交換膜で分離した 2 槽型とし、カソード電解質として酸素還元反応よりも酸化還元電位が正側に位置するレドックス溶液を導入することにより、非白金カソード触媒による高効率な発電の実現を目指した。また、光吸収波長を可視光領域にまで拡張した可視光応答型 TiO_2 (Vis- TiO_2) 薄膜を RF-MS 法により作製し、アノード電極に採用するとともに、化学的エッチングや金属イオン担時による TiO_2 薄膜電極表面の改質と変換効率向上との相関についても合わせて評価した。本論文は、それらの結果をまとめたものであり、6 章からなる。

第 1 章は、本論文の緒言であり、論文の概要及び本研究の目的と内容について述べた。

第 2 章では、PEFC 用非白金カソード触媒を開発する目的で、高い導電性と耐腐食性を有する TaB_2 薄膜を RF-MS 法により作製し、酸素還元電極活性を評価した結果について述べた。

TaB_2 薄膜は、ターゲットに TaB_2 を用い、基板温度 (T_s) を 293~873 K で変化させて成膜した。成膜直後の薄膜は、基板温度に関わらず酸素還元開始電位 (E_{ORR}) が -0.3 V vs. RHE 程度であり低活性であったが、成膜後の TaB_2 薄膜を空气中で焼成したところ、 E_{ORR} の著しい向上が認められた。また、 E_{ORR} は T_s の上昇とともに大幅に向上し、 $T_s = 873$ K の時に最大値を取り、0.56 V vs. RHE となった。XRD 及び SEM 測定の結果、 E_{ORR} の向上には、 TaB_2 の結晶性の向上と TaB_2 粒子の粒成長が寄与していることが明らかとなった。続いて、焼成の効果を詳細に検討するため、真空中、空气中、酸素中で焼成した TaB_2 薄膜の表面組成を確認したところ、ORR 活性が高い薄膜ほど表面酸化が進行していることが確認された。このような薄い酸化物層は ORR の際に酸素の有効な吸着サイトとして機能することが知られており、これが ORR 活性の向上に寄与したものと考えられる。以上より、RF-MS 法により成膜した TaB_2 薄膜に酸素存在下での焼成処理を施すことで、高活性な Ta 系酸素還元電極触媒が創製できることを見出した。

第 3 章では、Ta よりも資源的に豊富な Ti に着目し、化学的に安定で、かつ TiO_2 よりも高い導電性を有する Ti_2O_3 薄膜を RF-MS 法により作製し、酸素還元活性を評価した結果について述べた。

Ti_2O_3 薄膜は、 Ti_2O_3 ターゲットを用い、まず、基板温度 (T_s) を 293~873 K の領域で変化させて成膜した。 T_s が 873 K に達すると Ti_2O_3 の結晶性が著しく向上し、 E_{ORR} は最大値を示したため、最適 T_s は 873 K であると見極めた。次に、基板温度を 873 K に固定し、成膜圧力を 1.0~3.0 Pa で変化させたところ、1.0 Pa が最適成膜圧力であることが明らかとなった。 T_s の増加と成膜圧力の低下に伴い、 Ti_2O_3 の結晶性の向上に加え、導電性の向上が確認されたことから、これらが E_{ORR} の向上に寄与したものと結論した。また、XPS 測定より、調製した Ti_2O_3 は最表面が TiO_2 層で被覆されている 2 層構造を有していることが明らかとなった。最後に、ターゲット-基板間距離の最適化を検討したところ、距離を 50 mm とすることで結晶性の著しい増加に伴う ORR 活性の向上が認められ、 $E_{\text{ORR}} = 1.05$ V vs. RHE という極めて高い活性を実現した。本検討より、RF-MS 法の成膜条件の最適化を通して、高活性な Ti 系酸素還元電極触媒が創製可能であることを見出した。

第 4 章では、新規な 2 槽型光燃料電池を開発するとともに、その動作特性について評価、検討した結果を述べた。

陽イオン交換膜で反応器を分離し、アノード極側に燃料となるバイオマス誘導体、カソード極側にヨウ素レドックス溶液を含む電解質を注入した反応系を構築した。Vis- TiO_2 薄膜をアノード電極に用いると、通常の紫外光応答型 TiO_2 薄膜の場合と比較して光燃料電池の短絡電流が約 3 倍に増加し、かつ $\lambda > 450$ nm の可視光照射下においても光電流が確認できたことから、可視光を利用した高効率な発電が可能となることが明らかとなった。また、カソード電極にカーボンを用いた場合にも、白金電極と同等の発電特性が得られることがわかった。これは、カソード電極反応を、酸素還元反応ではなく、ヨウ素還元反応に置換したことにより、電極還元反応の速度が向上したためであると結論した。以上より、Vis- TiO_2 薄膜及びレドックス溶液の利用により、安価な

カーボンのカソード電極とする高効率な光燃料電池の構築が可能となることを明らかにした。また、様々なバイオマス誘導体を燃料に用いても効率良く発電できることを見出した。

第5章では、化学的エッチングや金属イオンの担持を行った Vis-TiO₂ 薄膜の調製と、それをアノード電極として用いた光燃料電池の特性を評価した結果について述べた。

RF-MS 法を用いて Ti 基板上に Vis-TiO₂ 薄膜を成膜し、HF 水溶液による化学的エッチングを行った。HF 処理時間と光電流値の相関について検討したところ、60 分の HF 処理で光燃料電池の短絡電流が約 2 倍に増加し、変換効率が向上することが明らかとなった。HF 処理後の Vis-TiO₂ 薄膜では、エッチングによる表面積の増加により正孔の反応効率が向上するとともに、欠陥準位の生成に起因するドナー濃度の増加により薄膜の導電性が向上することが明らかとなり、これらがキャリア再結合の抑制因子となることで触媒活性が向上したものと結論した。

一方、Vis-TiO₂ 薄膜への金属イオン担持は、TiO₂ 光触媒の高活性化が期待される Rh³⁺ について検討した。RhCl₃ 水溶液に浸漬後の Vis-TiO₂ 薄膜では、Rh³⁺ が高分散状態で担持されていることが XPS 測定より明らかとなった。この Rh³⁺ 担持 Vis-TiO₂ 薄膜を光燃料電池のアノード電極に用いたところ、開放電圧は減少する一方で、短絡電流とフィルファクターが増加し、変換効率が向上することを見出した。Rh³⁺ 担持 Vis-TiO₂ 薄膜は、可視光領域に Rh³⁺ 種から TiO₂ 伝導帯への電子移動に基づく新たな吸収を呈することから、Rh³⁺ 担持による可視光吸収特性の向上が変換効率向上の重要な因子であると結論した。以上より、化学的エッチングや金属イオン担持による Vis-TiO₂ 薄膜アノード電極の表面改質は、光燃料電池の変換効率の向上に有効な手法であることを明らかにした。

第6章では、本研究で得られた結果を総括した。

審査結果の要旨

本論文は、RF マグネトロンスパッタ法を用いて、精密に構造制御された非白金カソード薄膜触媒の創製を検討するとともに、種々の成膜条件がその構造、組成および物性に与える影響について研究を行った結果をまとめたものである。また、本論文は、RF マグネトロンスパッタ法により調製した可視光応答型 TiO₂ 光アノードを用いた新規な光燃料電池の構築を目的として行った研究についてもまとめており、以下の成果を得ている。

- (1) RF マグネトロンスパッタ法を用い、化学的に安定な TaB₂ 薄膜の創製に成功するとともに、同薄膜が高い酸素還元反応活性を示すことを見出した。また、成膜条件および焼成条件の最適化を通して、高い結晶性、高い表面ラフネス性、部分酸化された Ta 種の存在が TaB₂ 薄膜の高活性化に重要な役割を果たしていることを明らかにした。
- (2) Ta より資源量が豊富な Ti に焦点を当て、高い酸素還元反応活性を有する Ti₂O₃ 薄膜を創製することに成功した。また、表面 TiO₂ 被覆層を有する Ti₂O₃ 薄膜の構造および優れた電気伝導性が高い酸素還元活性の実現に寄与していることを明らかにした。
- (3) RF マグネトロンスパッタ法により創製した可視光応答型 TiO₂ 薄膜をアノード電極に応用することにより、太陽光を利用してバイオマス誘導体を酸化分解すると同時に電力を取り出すことのできる光燃料電池の構築に成功した。さらに、ヨウ素レドックス溶液を導入し、カソード電極反応を酸素還元反応からヨウ素還元反応に置換することにより、白金電極よりも安価なカーボン電極を用いて、白金電極と同等の発電性能を実現することに成功した。
- (4) 可視光応答型 TiO₂ 薄膜の光電気化学特性の向上において、HF 水溶液による化学的エッチン

グ処理や Rh^{3+} の金属イオン担持による化学的手法が有効であることを明らかにするとともに、これら化学修飾後の TiO_2 薄膜の利用による光燃料電池の発電性能の向上に成功した。

以上の成果は、高い酸素還元反応活性を示す非白金カソード薄膜触媒の開発および持続可能エネルギー資源（太陽光、バイオマス廃棄物）から電力を生み出す光燃料電池の高効率化に貢献すること大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。