# 同軸型真空パルスアーク蒸着源によって形成された ナノ粒子の触媒の特性

アドバンス理工(株) APD 事業推進室 **阿川 義昭** 

# The characteristics of the catalyst of the nanoparticle formed by Coaxial Arc Plasma Pulse Deposition Source

#### Yoshiaki Agawa

Arc Plasma Deposition System Busuness Promotion Division, ADVANCE RIKO, Inc

1. はじめに

我々は1997年,同軸型真空アーク蒸着源 (Coaxial Arc Plasma Deposition source:以下 CAPD と呼称)を開発した<sup>1)-2)</sup>。開発当初は, 主に薄膜を形成する目的に使用された。その 後、この CAPD の蒸着量を調整することによ って基板上にナノ粒子が形成されることが確認 された<sup>1)</sup>。特にこの CAPD を用いて形成される ナノ粒子は、粒径が揃っていることが特長であ る。そこで M. Hiramatsu 等は、この CAPD を用いてカーボンナノチューブ形成のための触 媒としてこの CAPD を用いて基板上にナノ粒 子を形成しカーボンナノチューブを成長させた ところ 70% 以上の収率で二層カーボンナノチ ューブの形成に成功した<sup>2)</sup>。さらに T. Yoshitake は、このCAPD が放射される蒸着元素をプラ ズマ分光法を用いて測定した。その結果, CAPD から放出される元素の状態は、原子状 イオン,原子,分子であることとを確認した<sup>3</sup>。 そして M. Machida は、この CAPD を用いて

〒224-0053 横浜市池辺町 4388 港北住倉ビル TEL 045-931-2286 FAX 045-934-4671 E-mail:yoshiaki\_agawa@advance-riko.com 形成される金属ナノ粒子が、非常に高いエネル ギを持った原子状イオンで担体上に形成される ことから, 密着性が高いことを見出し, 高温下 でも凝集しにくい可能性を考えた。そこで、こ のCAPDを用いてアルミナやセリア担体上に PtやPd等を担持して排ガス触媒として従来の 湿式法で形成される触媒より凝集しづらく.か つ酸化反応が高いことを発表した<sup>4)</sup>。さらにこ のCAPDの蒸着プロセスが非等方プロセスで あることを利用して2元の元素を同時に照射 し、2元系ナノ粒子を形成し、Pd等のレアメ タルを鉄等と含有させて酸化活性を向上し. Pd 量の削減に成功した<sup>5</sup>。さらに、T. Fujitani 等は、このは CAPD を用いて、チタニア基板 上に金の蒸着量を変えて粒径サイズを1nm~6 nm まで変えて、金触媒による HD 反応を観察 した。その結果、単位面積当たりの金の重量は 同じに設定し HD 反応は粒径が小さくなるほど 急激に増加する結果が得られた。このデータを アレニウスプロットでグラフを作製し、粒径ご とに HD 反応の量を比較したところ、粒子サイ ズによる活性化エネルギは変わらないことが判 明した。これは、HD 反応の活性点が、金粒子 とチタニア基板の界面であることから、ナノ粒 子が小さく周径が長くなるほど活性点が増えて

HDが急激に増加した結果を報告した<sup>6</sup>。Y. Yamauchi 等は、ポーラスアナターゼチタニア 基板に銀を CAPD で 10 発蒸着し、抗菌性を観 察した。その結果、銀を蒸着していないまた、 ポーラスアナターゼチタニア基板では30分で バクテリアは全部死滅した。10 発蒸着した試 料では10分で全部死滅した。しかし、50 発,200発と蒸着量を多くするのに従いバクテ リアが死滅するまで20分と長くなり触媒作用 (抗菌性)が減少した。基板を TEM 観察した ところ、10発では銀ナノ粒子の粒径が10発で は平均3.7 nm, 50発では平均3.9 nm さらに 200 発では 5.6 nm と粒径が大きくなった。こ れは、明らかに粒径が小さいほど抗菌作用が強 い結果を示している"。このように触媒は、排 ガス触媒や光触媒等さまざまな分野があるが、 この CAPD で形成されるナノ粒子は、前記に 示した触媒の分野で活性が高いことが証明され た。

そこで,我々は,今回燃料電池触媒として カーボンブラックに白金を CAPD を用いて担 持し,その触媒活性を水素極(燃料極)では水 素酸化反応と酸素極(空気極)では酸素還元反 応を測定して評価した。

ここでこのCAPDを紹介するのは、例えば ガラス基板やシリカビーズ等に金属ナノ粒子や 酸化物ナノ粒子を蒸着することで触媒活性が発 現し機能性ガラス材を作れる可能性がある。そ



図1 CAPD の外観図。コンデンサ ボックスの中に コンデンサが収納される。先端部のアノードの 円筒内部に白金のターゲットが収納されてい る。

こで,その一例として燃料電池触媒の高い触媒 活性を紹介する。

# 2. 実験装置

CAPDの詳細な原理は、参考文献「1]、「8]、 [9] [10] とその応用については、参考文献 [12] -[17]を参照ください。ここでは、CAPDの動 作原理ならびに白金プラズマを粉に担持する方 法について説明する。図1にこの CAPD 蒸着 源の写真を示す。白い箱の部分にコンデンサが 収納されている。コンデンサの容量は、360 µF /個である。これを5個箱の中に収納されてい る。コンデンサは、並列に接続されているの で、トータルのコンデンサ容量は360 µF×5 個=1800 µFである。図2にCAPDを用いて カーボンパウダーに白金ナノ粒子を担持する方 mm×50mm(H))で材質はステンレスである。 CAPD はこのコンテナ容器の上方に取り付け られている。コンテナと蒸着源先端分の間隔 は、約80mmである。 このコンテナに、カー ボンブラック (ケッチェンブラック) を約 20 cc 充填する。カーボンブラックの粉が容器の底に



図2 コンテナと CAPD の配置図。コンテナが回転し、粉が撹拌される。撹拌しながら白金プラズマをパルスで放電しながらパウダ上に白金ナノ粒子を形成する。

4mm 程度積層される。容器の底には固定され た ø 1 mm の スクレーパが 2 本 そこに 密着して いる(スクレーパは、底に密着しているが固定 していない)この状態で、容器を回転させるこ とによりカーボンブラックの粉が容器のそこの スクレーパに衝突し、スクレーパを粉が乗り上 げ撹拌される。1本のスクレーパは粉を外径方 向に押し出し、もう1本のスクレーパは粉を内 径方向(中心方向)に流動させることによりカー ボンブラックパウダは均一に容器内で撹拌され る。この CAPD とコンテナは、真空チャンバ 容器に収納されており、チャンバはターボ分子 ポンプを用いて真空排気され、約10<sup>-4</sup>Pa以下 に保持されている。この状態で、アーク電源に 電圧を100 V (電圧の印加範囲:70 V~400 V) アノードとカソード (ターゲット) に印加する と、コンデンサに1800 µF×100 V の電荷が充 電される。そして、このコンデンサに蓄積され たエネルギをターゲットとアノードを短絡させ て. ターゲットに大電流(尖塔電流:約2000 ~3000 A. 通電時間:約100~200 µs)が供給 される。ターゲットに通電された電流により、 ターゲットでジュール熱が発生し、 ターゲット が溶融し液化し、さらにガス化して最終的な物 質第4態のプラズマになる。このプラズマは原 子状イオンと原子と分子から構成される。そし てこの原子は、下方のカーボンブラックの粉の 表面に付着し、そこでマイグレーションして、 原子同士が衝突し核生成を形成しナノ粒子が カーボンブラック粉体表面上に付着する。コン デンサに充電された電荷が電流として全て流れ 終わると,放電(プラズマ)は停止する。そし てまた,コンデンサに電圧を印加し充電させて 放電を発生させることによってナノ粒子をカー ボンブラック上に蒸着する。つまりこの CAPD は,パルスプラズマであり,パルスの計数で カーボンブラックに蒸着するナノ粒子の量を制 御することができる。また1回あたりの蒸着量 をコンデンサと放電電圧を調整することにより 蒸着されるナノ粒子の粒径も1 nm~6 nm 程度 まで1 nm 刻みで制御することも可能であ る<sup>6</sup>。

# 3. 実験手順

今回は、担持率を1% wt%,5 wt%,10 wt% の3種類のPt/C触媒を作製し形状観察 (TEM)と電気化学特性(RDE)を測定し比較 した。放電電圧150 V,コンデンサ容量は1080  $\mu$ Fに設定した。このパラメータは、以前T.Ito 等が放電電圧を変えて、粒径サイズ依存性の データを参考にした<sup>ISI</sup>。粒径が1 nm以下から 約2 nmになるパラメータで選定した。これら の担持率は熱重量分析により担持率を確認し所 定の担持量が蒸着されていることを確認した。 カーボンブラックはケッチェンブラックを使用 した(型式:EC 600 JD 製造会社:Lion Corporation)。図3に担持率:1 wt%,5 wt%,10 wt%についてのTEM 像を示す。



図3 担持率1wt%,5wt%,10Wt%についてのTEM像を示す。白金の粒径は、1wt%では1nm 以下であり、5wt%では約1nmである。10wt%では約2.3nmになっている。



## Influence of catalyst support rate

RDE measurement 図4 酸素の還元電流、担持率5% が最も還元電流が

高い値が得られている。

図から明らかなように, 担持量が増えるにつ れて, 粒子の粒径が大きくなっている。

次に電気化学測定を行った。RDE測定によ る水素酸化反応と酸素還元電流を測定した。そ の結果から Pt/C カソード触媒の電気化学的有 効比表面積(ECSA)を算出した。酸素還元電 流の分極特性の結果を図4に示す。サンプルの 作製と測定方法は以下の通りである。酸素還元 電流の測定は,CHI 842 B 電気化学分析装置 (CH Instrument, USA:)を用いた。構造は,

一般的な三電極系 (conventional three-electrode cell)を用いて行った。基準電極は、標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode)

として RHE で行った。補助電極(a counter electrode)として白金ワイヤ(a platinum wire)を用いた。作用電極は、回転ディスク電 極を用いた(a rotation disk electrode)。回転 ディスクの触媒を塗布する大きさは直径2mm である。作用極は以下の要領で作製した。各々 の触媒を5mg, エタノール/水(体積比:3: 1)で950  $\mu$ Lと50  $\mu$ L Nafion(5 wt%)の混合 溶液中で分散させて超音波で30分間撹拌し均 一に懸濁した。そのサンプルを5  $\mu$ Lを回転デ ィスク上に塗布し室温で乾燥させた。各 $\phi$ 8 mmのディスク上には4.9  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>載せてアイ オノマー被覆厚(Ionomer thickness)電極上 に塗布した。電気化学測定は、酸素で飽和させ た状態で、 $0.05 \mu m$  試験電解溶液 (Experimental Electrolysis solution) : 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 25 C 電圧は1.0 hら0.0 V (*vs*RHE) で走査 速度 $10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ で回転ディスクは600 rpmの条 件で分極特性を評価した。

図4の酸素の還元電流は,明らかなように, 0.9Vで比較すると,担持率5wt%が1wt% や10wt%より明らかに高い電流値が得られて いる。

次に,この担持率依存性において電気化学活 性比表面積と水素酸化電流と酸素還元電流につ いて比較した。その結果を図5に示す。

図5より電気化学活性比表面積(ECSA) (Electrochemical surface area)においても HOR, ORRにおいて5wt%が1wt%, 10wt% より高い値を示している。特に興味深いのは, HORにおいて1wt%と5wt%とでもあまり電 流値が変わらず,10wt%では逆に1wt%より 少し低い値になっている。これは,水素極では 白金を大幅に削減できる可能性があることを示 している。このことから,触媒担体の性能とし ては,担持率が5wt%でもっとも良い性能が 得られた。

### 3) 結論

この CAPD を用いることで,従来の湿式法 (1 白金を塩化白金酸液に溶解, 2) 濾過, 3) リ ンス, 4) 乾燥, 5) 加熱焼成 5工数かかる。 CAPD だとプラズマ照射の1工数) で作製す るより工程数を削減することができる。また蒸 着量を制御することで白金ナノ粒子の粒径を調 節することができる。今回,担持率5wt%の 場合が HOR ORR ECSA において高い値が得 られた。特に HOR に関しては,1wt%と5wt 5での電流値は,殆ど同じであり,10wt%で は5wt%の場合より電流値が少ない。このこ とは水素極については白金を削減できる可能性 がある。また ORR についても市販触媒のPt/ C5wt%,20wt%と CAPD で形成された5wt %の場合の分極特性では CAPD で形成された



図5 担持率のちがいにおける電気化学活性比表面積 と水素酸化電流と酸素還元電流について比較した。

5 wt%の Pt/C 触媒の酸素還元電流が高い値が 得られた。今回の結果から CAPD で形成され た Pt/C 触媒の物性は従来の湿式法の Pt/C 触 媒と違う。この触媒の物性の違いにより, CAPD で形成された Pt/C 触媒は従来の湿式法 より高い触媒活性がもたらされていると考えら れる。

今回,本機関誌「NEW GLASS」にこの CAPD を投稿した理由は、今回はあくまで、この CAPDを用いてナノ粒子が形成され、燃料電 池の触媒活性が従来の湿式法より活性が高い値 が得られたことを報告したが、あくまで、燃料 電池触媒は CAPD の応用の一つであり、担体 はカーボンブラックでもシリカ、アルミナ等酸 化物も選択性がない。つまり、ガラスビーズに も金属のナノ粒子を蒸着し、そのナノ粒子が機 能性を有することで新たな製品を生み出せる可 能性を示した。ともかく現時点では理由は明確 になっていないが1)蒸着条件を調整すること で、ナノ粒子の大きさを制御することができ る。2) どのような金属あるいは酸化物でもナ ノ粒子を製出来る。3)触媒では、排ガス触媒、 光触媒, 燃料電池触媒で従来の湿式法で作製さ れる触媒より活性が高い。この3つの特長を利 用して, ガラス担体や基板に付けることにより 色素増感太陽電池での正極の白金代替え等様々 な利用を考えることができる。この CAPD が 読者の研究, 製品開発の一助になれば幸いであ る。

#### 謝辞

今度燃料電池の特性を評価いただいた,神奈川 産業技術センターの国松昌幸博士,伊藤健博士(現 関西大学)に感謝致します。

#### 参考文献

- Yoshiaki Agaw, Kenichiro Sakae, Stsushi saito, Koichi yamaguchi, Masamichi matsuura, Yasumasa Suzuki, Yasuhiro hara, Haruhisa Nakano, Naoki Tsukahara and Hirohiko Murakami: Formation nanothin films and nonoparticles by means of an Arc Plasma Gun, ULVAC Technical Journal (English) No. 65 E 2006 p 1–7.
- 2) Mineo Hiramatsu, Hideoshi Nagano, Masaki taniguchi, Hiroshi Amano, and Masaru Hori: High rate Growth of Films of Dense, Aligned Double-Wall carbon Nanotubes using Microwave Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition Japanese Journal of Applied Physics Vol. 44, No 22, 2005, pp L 693-L 695.
- 3) Kenji Hanada, Takashi Nishiyama, Tsuyoshi Yoshitake, Kunihito Nagayama: Diamond Relat. Mater. (2010), doi: 10.1016/j. diamond. 2010. 02. 019, Optical emission spectroscopy of deposition process of ultrananocrystalline diamond/hydrogenated amorphous carbon composite films by using a coaxial arc plasma gun
- 4) S. Hinokuma, K. Murakami, K. Uemura, M. Matsuda, K. Inoue, N. Tsukahara and M. Machida: Arc Plasma Processing of Pd and Pt Catalysts Supported on γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>powders : Top Catal 200952 : 2018–2011
- Satoshi Hinokuma I, Yasuo Katsuhara, Eriko Ando, Keita Ikeue, Masato Machida: Catalysis Today 201 (2013) 92 – 97 : Pd Fe/CeO 2 bimetal catalysts prepared by dual arc-plasma deposition
- 5) Yoshiaki Agawa, Satoshi Endou, Masamichi Matsuura and Yoshikazu Ishii: Behaviors of Metal Nano-particles Prepared by Coaxial Vacuum Arc Deposition., Advanced Material Research Vols. 123– 125 (2010) pp 1067–10701
- 6) Tadahiro Fujitani, \*Isao Nakamura, Tomoki Akita,

Mitsutaka Okumura, and Masatake Haruta, Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 9515 – 9518

- Hamid Oveisi, Simin Rahighi , Xiangfen Jiang, , Yoshiaki Agawa, Ali Beitollahi, Soichi Wakatsuki, and Yusuke Yamauchi: Chem. Lett. 2011, 40, 420422
- 8) Yoshihiro Yamamoto, Yoshiaki Agawa, Yasuhiro hara, Akiyoshi Chayahara, Yuji Horino, and Kanenaga Fujii: ULVAC Technical Journal (English) No. 491998
- 9) Yoshiaki Agaw, Kenichiro Sakae, Stsushi saito, Koichi yamaguchi, Masamichi matsuura, Yasumasa Suzuki, Yasuhiro hara, Haruhisa Nakano, Naoki Tsukahara and Hirohiko Murakami: Formation nanothin films and nonoparticles by means of an Arc Plasma Gun, ULVAC Technical Journal (English) No. 65 E 2006 p 1–7.
- 10) Yoshiaki Agawa, Koichi yamaguchi, Yasuhiro hara, Shigeru Amano, Takashi horiuchi and Guohua Shen : Formation of a Hafnium Nitride filmby an Arc Plasma Gun, ULVAC Technical Journal (English) No. 57 E 2003 P 1–5
- 11) <u>Y. Agawa</u><sup>A</sup>, K. Hanada<sup>B</sup>, M. Matsuura<sup>A</sup>, T. Yoshida<sup>B</sup>, T. Yoshitake : New Diamond and Nano Carbons Conference (NDNC 2014) PC 126 Heterojunction Diodes on Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films Prepared by Coaxial Arc Plasma Deposition source.
- 12) Toshio Kawahara, Satoru Yamaguchi, Kenzo Maehashi, Yasuhide Ohno, Kazuhiko Matsumoto and Tomoji kawai : 10<sup>th</sup> International Conference on Atomically Controlled Surface, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 10) Granada, Spain September 21– 252009
- D. Phokhratkul, Y. Ohno, H. Nakano, S. Kishimoto and T. Mizutani, Applied Physics Letters 93, 053112

(2008) High-density horizontally aligned growth of carbon nanotubes with Co nanoparticles deposited by arc-discharge plasma method.

- Y. Zhao, H. Nakano, H. Murakami, T. Sugai, H. Shinohara and Y. Saito: Applied Physics A (2006) Materials Science & Processing DOI: 10.1007/s 00339 -006-3678-x Cobalt nano particles size decendence on the noise modulation of nonlinearity
- 15) Tsuyoshi Yoshitake, You nakagawa, Akira nagano, Ryota, Ohtani, Hiroyiki, Setoyama, Eiichi Kobayashi, Kazushi Sumitani, <u>Yoshiaki Agawa</u> and Kunihito Nagayama "Structual and physical Characterisics of Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films Deposited using a Coaxial arc plasma Gun": Jpn. J. Appl. Phys. 49 (2010) 015503
- 16) You nakagawa, Tsuyoshi Yoshitake, Kenji Hanada, Akira Nagano, Ryota Ohtani, Kazushi Sumitani, Hiroyiki Setoyama, Eiichi Kobayashi, Masaaki Hirakawa, Koichi yamaguchi, Naoki Tsukahara, Yoshiaki Agawa and Kunihito Nagayama: "Ultrananocrystalline Diamond/Amorphous Carbon Composite Films prepared by a using a Coaxial arc Plasma Gun"Materials Scinece Forum Vols. 638–642 (20109 pp 2927–2932
- 17) Tanemura, Masaki; Tanaka, J.; Ito, K.; Fujimoto, <u>Y.; Agawa</u>, Y.; Miao, L.; Tanemura, S. "Field electron emission from sputter-induced carbon nano fibers grown at room temperature", APPLIED PHYS-ICS LETTERS, 86 (11) : 113107–1–113107–3 (2005)
- 18) Takeshi Itou, MasayukiKunimatsu, Masayasu Soga, Yasuo Hirabayashi, Yoshiaki Agawa and Koji Suzuki: Chataristics Pt nano particles Dispersed GC electrode prepared by Arc plasma deposition: 64<sup>th</sup> International Society of Electrochemical 2011 abstract