

# 原子層堆積法で成膜した TiO<sub>2</sub> 薄膜の酸性溶液中での電気化学特性とその PEFC カソードへの適用可能性

## Electrochemical Characteristics of TiO<sub>2</sub> Thin Films by Atomic Layer Deposition in Acidic Media and Their Applicability to Cathodes for PEFC

渡辺 友理<sup>\*1</sup>、松澤 幸一<sup>\*2</sup>、永井 崇昭<sup>\*3</sup>、池上 芳<sup>\*3</sup>

Yuri Watanabe<sup>\*1</sup>, Koichi Matsuzawa<sup>\*2</sup>, Takaaki Nagai<sup>\*3</sup>, Kaoru Ikegami<sup>\*3</sup>

門田 隆二<sup>\*3</sup>、今西 哲士<sup>\*4</sup>、山本 春也<sup>\*5</sup>、石原 顕光<sup>\*3</sup>

Ryuji Monden<sup>\*3</sup>, Akihito Imanishi<sup>\*4</sup>, Shunya Yamamoto<sup>\*5</sup>, Akimitsu Ishihara<sup>\*3</sup>

<sup>\*1</sup>横浜国立大学大学院 理工学府

Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University

<sup>\*2</sup>横浜国立大学大学院 工学研究院

Faculty of Engineering, Yokohama National University

<sup>\*3</sup>横浜国立大学 先端科学高等研究院

Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University

<sup>\*4</sup>大阪大学大学院 基礎工学研究科

Graduate School of Engineering Science, Osaka University

<sup>\*5</sup>量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所

Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum Science and Technology

**概要：**PEFCのカソード極では酸素還元反応（ORR）が進行するが、強酸性・酸化雰囲気下での耐久性と活性の両立が課題となっている。本研究では、原子層堆積法（ALD）を用いて成膜した TiO<sub>2</sub> 薄膜に目出し、酸性溶液中での電気化学特性について、スパッタ（SP）による TiO<sub>2</sub> 薄膜を比較対象として検討した。Pd ナノ粒子を TiO<sub>2</sub> 薄膜で挟み込んだ比較的単純な構造の薄膜モデル電極を ALD、SP、アークプラズマ蒸着法（APD）を組み合わせて作製し、評価した。その結果、TiO<sub>2</sub> と Pd の相互作用に起因する ORR 活性が ALD で成膜した TiO<sub>2</sub> 被覆により維持され、活性と耐久性を両立させる可能性が示唆された。TiO<sub>2</sub> 被覆層の最適な成膜厚さは 2 nm であった。この効果は SP による TiO<sub>2</sub> 被覆では見られず、ALD による TiO<sub>2</sub> 薄膜の特殊な電気化学特性であると考えられた。

**Abstract :** To improve a function of oxygen reduction reaction (ORR) catalysts for PEFC cathode, we investigated the electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> thin films in acidic media. Thin film model electrodes with a relatively simple structure of Pd nanoparticles sandwiched between TiO<sub>2</sub> thin films were prepared by Atomic Layer Deposition (ALD), Arc Plasma Deposition (APD), and RF magnetron sputtering (SP). It was found that the ORR activity of Pd nanoparticles was compatible with stability by coating of TiO<sub>2</sub> layer deposited by ALD. An optimal thickness of coating layer of TiO<sub>2</sub> was approximately 2 nm for both the ORR activity and stability. This is caused by unique electrochemical properties of TiO<sub>2</sub> deposited by ALD.

**Key Words :** Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Oxygen Reduction Reaction (ORR), TiO<sub>2</sub>, Atomic Layer Deposition (ALD), Thin film

## 1. 緒言

固体高分子形燃料電池（Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC）は家庭用コジェネレーションシステムや燃料電池自動車用の電源として使用されている。PEFCのカソード

では酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction : ORR）が進行するが、カソードは酸性かつ酸化雰囲気という材料にとっては過酷な作動環境となる。現行のカソード触媒の課題の一つとして白金をはじめとした貴金属触媒の耐久性が低いことが挙げられ、活性と耐久性の両立が求められて

いる。

耐久性の向上を目的として、酸化物が注目されている。主に、担体として、現在の炭素材料に変わる導電性酸化物が多く研究開発されている<sup>1), 2)</sup>。一方、担体としてではなく、貴金属触媒を一部被覆し、活性を維持したまま、耐久性を向上させる試みも行われている。これは、白金担持カーボン触媒 (Pt/C) に、原子層堆積法 (Atomic Layer Deposition: ALD) を用いて Pt 粒子近傍に  $ZrO_2$ <sup>3)</sup> や  $TaO_x$ <sup>4)</sup> を成膜する方法で、Pt 粒子を酸化物により物理的に固定することで、表面拡散による凝集や炭素担体からの剥離を防いでいる。ALD は、基板への前駆体有機物の吸着を利用するため原子層レベルで膜厚を制御できる。 $ZrO_2$  や  $TaO_x$  は、酸性電解質中で高い安定性を持つが、バンドギャップの大きな半導体であり、絶縁体に近い。そこで、これらの研究では、ALD の特徴を活かして膜厚を厳密に薄く制御して、Pt 粒子に絶縁的な影響を極力与えずに、Pt 粒子の安定性向上を目指しているのである。

ALD は、原子層レベルで膜厚を制御できるだけでなく、比較的低温 (180℃程度) で成膜するため、欠陥準位が多く存在するアモルファス状の膜が成膜されると考えられる。酸化物皮膜の欠陥準位は、電子伝導パスを形成する可能性があり<sup>5)</sup>、その電気化学的性質は興味深い。しかし、ALD で成膜した酸化物被膜の電気化学的特性についてはほとんど検討されていない。

そこで、本研究では、ALD を用いて成膜した  $TiO_2$  薄膜の電気化学特性を調べ、それを PEFC カソードの高機能化に応用することを目的とした。まず ALD と、比較対象として高周波マグネトロンスパッタ法 (RF Magnetron Sputtering: RF Sputter) を用いて膜厚を揃えた  $TiO_2$  薄膜を作製し、ALD で成膜した  $TiO_2$  薄膜の電気化学特性を調査した。次に酸化物膜の特性を活かすために、酸化物層で貴金属ナノ粒子を挟んだサンドイッチ構造の電極を作製し、その電気化学挙動を調べた。挟み込む貴金属粒子として、電位変動に対して不安定であるとされている Pd ナノ粒子<sup>6), 7)</sup> を選んだ。サンドイッチ構造の電極の  $TiO_2$  被覆厚さや成膜法の違いは、膜の電子伝導性や電解液界面の活性サイトに影響を与え、電気化学特性の違いをもたらすと考えられるので、それらをパラメータとして変化させた試料を作製した。

## 2. 実験方法

### 2.1 電極作製

基板にはグラッシーカーボン (GC) ロッドを用いた。 $TiO_2$  の成膜を行う前処理として鏡面研磨 (表面粗さ (算

術平均高さ)  $Ra \approx$  約 7.8 nm) を行った後に、表面の親水性を高めるために大気プラズマ処理を 30 s 行った。さらに  $TiO_2$  薄膜層の密着性を高めるため、ALD 法 (ANRIC Technologies 社製、AT-400) を用いて  $Al_2O_3$  を 180℃で、0.5 nm 成膜した。 $Al_2O_3$  の成膜には前駆体としてトリメチルアルミニウム (TMA)、酸化剤は水蒸気を用いた。

$TiO_2$  の成膜には ALD 法と RF Sputter 法を用いた。ALD は前駆体にテトラキス (ジメチルアミノ) チタン (TDMAT)、酸化剤に水蒸気を用い、成膜時の基板加熱温度は 180℃とした。キャリアガスには純窒素 (純度 99.99995% 以上) を用い、流量は約 95 sccm、圧力は約 25 ~ 26 Pa に制御し、パーシ時間は 0.8 s とした。膜厚はサイクル数で制御した。既定のサイクル数で成膜した  $TiO_2$  の膜厚をエリプソメトリーによって測定し、成膜レートを約  $0.035 \text{ nm cycle}^{-1}$  と算出した。RF Sputter 法はターゲットに金属 Ti を用い、基板加熱は行わず常温 (約 20℃) で行った。出力は 150 W、雰囲気は  $O_2$  分圧を 0.016 Pa、Ar 分圧を 0.187 Pa とした。膜厚は別に測定した成膜レート約  $0.71 \text{ nm min}^{-1}$  を用いて、成膜時間で制御した。

$TiO_2$  薄膜の電気化学特性を調べるために、GC 基板に ALD 法または RF Sputter 法を用いて  $TiO_2$  を 4 nm 成膜した。3.1 では、これらの電極をそれぞれ、「ALD」「SP」と表記する。また、比較のため、研磨のみ行い成膜していない GC も用意し、「GC only」と表記する。

$TiO_2$  薄膜で挟み込む Pd ナノ粒子の蒸着にはアークプラズマ蒸着法 (Arc Plasma Deposition: APD) を用いた。APD 法は、ナノ粒子を形成しやすく、またスパッタ法に比べてプラズマのエネルギーが比較的高く、生成する粒子が基板に埋め込まれやすい<sup>8)</sup>。ターゲットに金属 Pd を用い、放電電圧は 100 V、放電容量は  $360 \mu\text{F}$  とした。基板加熱は行わず、約  $1.8 \text{ J shot}^{-1}$  の放電エネルギーで 30 shots プラズマ放電することで約  $1 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$  の Pd ナノ粒子を蒸着した。この蒸着量は解析ビームに  $2.0 \text{ MeV } ^4\text{He}^+$  を用いたラザフォード後方散乱分析法を用いて測定した。

次に、サンドイッチ構造の電極の作製法を述べる。前処理した GC 基板に ALD 法を用いて膜厚を制御して  $TiO_2$  を成膜した。これを「下層」とする。その上から APD 法を用いて Pd を約  $1 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$  蒸着した。その上からさらに ALD 法を用いて膜厚を制御して  $TiO_2$  を成膜した。これを「被覆層」とする。これにより、GC/ $Al_2O_3$  (ALD) /0.5 nm/ $TiO_2$  (ALD) 「下層」/Pd (APD) / $TiO_2$  (ALD) 「被覆層」のサンドイッチ構造の薄膜電極を作製した。3.2.2 では、下層の厚さを 2 nm に固定し、被覆層の厚さをそれぞれ、0、1、2、3 及び 5 nm に制御し、被覆層厚さの影響を検討した。3.2.2 では、試料を被覆層の厚

さで表記する。3. 2. 3では、被覆層の厚さを2 nmに固定し、下層の厚さをそれぞれ、2、4及び6 nmに制御し、下層厚さの影響を検討した。3. 2. 3では試料を下層厚さで表記する。

最後に、TiO<sub>2</sub>成膜法による違いを調べるために、GC基板にALD法またはRF Sputter法を用いてTiO<sub>2</sub>を2 nm成膜した。その上からAPD法を用いてPdを約 $1 \times 10^{15}$  atoms cm<sup>-2</sup>蒸着し、その上からさらにALD法またはRF Sputter法を用いてTiO<sub>2</sub>を2 nm成膜した。これにより、GC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALD)\_0.5nm/TiO<sub>2</sub> (ALD or SP)\_2nm/Pd (APD)/TiO<sub>2</sub> (ALD or SP)\_2nmのサンドイッチ構造の薄膜電極を作製した。ここで、SPはRF Sputter法で成膜したことを表す。3. 3では、これらの電極を「被覆層の成膜法/下層の成膜法」と表記する。

## 2.2 電気化学測定

電気化学測定は三電極式セルを用いて、30 ± 0.5 °C、0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中で行った。参照極は可逆水素電極 (RHE)、対極にはGC電極を用いた。

Pdを含まない電極については、まず、N<sub>2</sub>中、50 mV s<sup>-1</sup>、0.05 ~ 1.2 Vでサイクリックボルタンメトリーを10サイクル行い、定常になることを確かめた。その後、N<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>中で5 mV s<sup>-1</sup>、0.05 ~ 1.2 Vでサイクリックボルタンメトリーを行い、O<sub>2</sub>中での電流からN<sub>2</sub>中での電流を差し引くことで酸素還元電流*i*<sub>ORR</sub>を算出した。Pdを含む電極については、まずN<sub>2</sub>中、50 mV s<sup>-1</sup>、0.4 ~ 1.0 Vで、サイクリックボルタンメトリーを10サイクル行い、初期の電気化学挙動の変化を調べた。電位の走査範囲に関して、0.4 Vを下限とした理由は、0.3 V以下ではPdが水素を吸蔵して格子が歪み<sup>9)</sup>、それがORRの高活性化をもたらす可能性が指摘されている<sup>10)</sup>ためである。高電位側は、Pdの急激な酸化溶解を抑制するために1.0 Vとした。その後、N<sub>2</sub>及びO<sub>2</sub>中で5 mV s<sup>-1</sup>、0.4 ~ 1.0 Vでサイクリックボルタンメトリーを行い、同様に*i*<sub>ORR</sub>を算出した。最後に、N<sub>2</sub>中、50 mV s<sup>-1</sup>で操作範囲を0.05 ~ 1.2 Vとしてサイクリックボルタンメトリーを行った。なお、電流値は全て作用電極の幾何面積で規格した。また、雰囲気気をN<sub>2</sub>からO<sub>2</sub>に置換して1 h後に、酸素中での自然電位*E*<sub>rest</sub>を測定し、これもORR活性の評価指標とした。

また、ALD法により4 nm成膜したTiO<sub>2</sub>の半導体特性を検討するため、電気化学インピーダンス分光法によるMott-Schottkyプロットを行った。0 ~ 1.2 Vの範囲で0.1 Vごとに、周波数1 kHz、振幅10 mVにて測定を行った。

## 2.3 断面形態観察

サンドイッチ構造の薄膜が形成されていることを確認するため、試料表面の断面観察を行った。まず、Si単結晶を基板とし、ALD法を用いてTiO<sub>2</sub>を2 nm成膜した上からAPD法を用いてPdを30 shots蒸着、さらにその上からALD法を用いてTiO<sub>2</sub>を2 nm成膜した。それをエポキシ樹脂で固め、イオンスライサー (日本電子製、IB-09060 CIS)を用いて厚み100 nm程度の薄片を切り出し、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscopy : TEM)を用いて観察した。

## 3. 結果及び考察

### 3.1 ALD法あるいはRF Sputter法で成膜したTiO<sub>2</sub>薄膜の特性の違い

図1に、ALD法あるいはRF Sputter法で厚さ4 nm成膜したTiO<sub>2</sub>薄膜の0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中、N<sub>2</sub>雰囲気中で定常状態となったCyclic Voltammogram (CV)を示した。比較のため、GC onlyの結果も示した。ALDはGC onlyよりもCVの電流値が小さくなった。さらに高電位側で電流値が小さくなっており、n型半導体電極に多く見られる特徴が確認された。一方SPは、GC onlyよりCVの電流値が大きくなり、0.6 V付近にGC表面の官能基に由来するキノン/ハイドロキノンの酸化還元ピークが見られた。基板のGCのみよりもCVの電流値が大きくなったことから、ALDと異なり、4 nmの厚さでは十分な電子伝導性を持つことがわかった。さらに、キノン/ハイドロキノンの酸化還元ピークが増幅されているように観察され、基板の電気化学的挙動を強く反映している可能性がある。このSPの詳細は

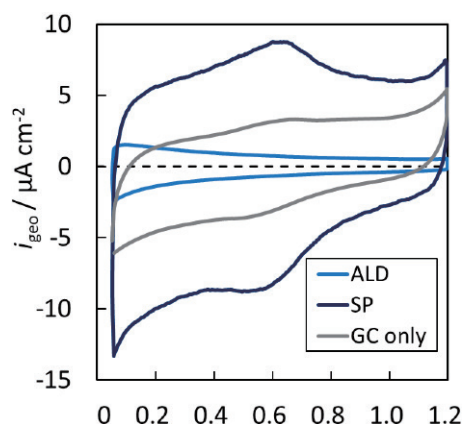


図1 ALD法あるいはRF Sputter法で厚さ4 nm成膜したTiO<sub>2</sub>薄膜の窒素中の定常CV (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 50 mV s<sup>-1</sup>)

Fig. 1 Steady-state cyclic voltammograms (CVs) of TiO<sub>2</sub> films with thickness of 4 nm prepared by ALD and RF sputtering methods under N<sub>2</sub>. (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 50 mV s<sup>-1</sup>)

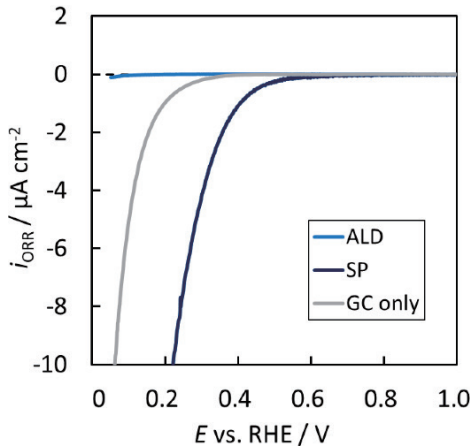


図2 ALD法あるいはRF Sputter法で厚さ4nm成膜したTiO<sub>2</sub>薄膜のORR分極曲線 (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 5 mV s<sup>-1</sup>)  
 Fig. 2 ORR polarization curves of TiO<sub>2</sub> films with thickness of 4 nm prepared by ALD and RF sputtering methods. (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 5 mV s<sup>-1</sup>)

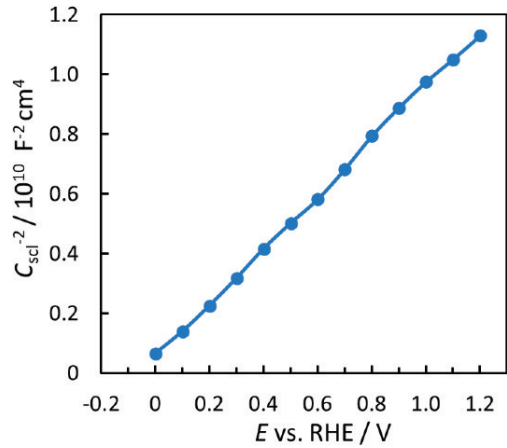


図3 ALD (4 nm) のMott-Schottkyプロット (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C)  
 Fig. 3 Mott-Schottky plots of 4 nm TiO<sub>2</sub> (ALD). (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C)

未検討であるが、本研究のSPの成膜条件は酸素分圧が低く、基板加熱をしておらず、成膜レートが遅いという特徴があり、4 nmの厚さであっても、電子伝導性を持ち、さらに基板の影響を強く反映するような膜が形成されたと考えられる。3. 3で、サンドイッチ構造の電極における、TiO<sub>2</sub>成膜法による違いを検討する際に、単層ではSPとALDが異なる挙動を示すことに留意しておく必要がある。

図2に、これらの電極のORR分極曲線を示した。ALDのORR活性は極めて低く、0 V付近でようやくORR電流が観察される。CV形状と合わせると、TiO<sub>2</sub>内において、空間電荷層が形成され、高電位側での電子供給が不十分となり、活性サイトが働かないためと考えられる。GC基板に成膜し、電解液と接しているTiO<sub>2</sub>膜には、GC/TiO<sub>2</sub>界面、あるいは、TiO<sub>2</sub>/電解液界面の2箇所に空間電荷層が形成される可能性がある。まず、GC/TiO<sub>2</sub>界面は、電子伝導体/酸化物半導体界面となり、その界面におけるエネルギー障壁の形成は、それぞれの仕事関数の大小で決まる。TiO<sub>2</sub>及びGCの仕事関数は、それぞれ4.2 eV<sup>11)</sup>及び4.4 eV<sup>12)</sup>と報告されており、その差は0.2 eV程度と小さく、接合界面に空間電荷層に基づくショットキー障壁は形成されないと考えてよい。したがって、空間電荷層はTiO<sub>2</sub>/電解液界面に形成されていると考えられる。

ALDのTiO<sub>2</sub>/電解液界面において形成されると考えられる空間電荷層に関してMott-Schottkyプロットを用いて検討する。図3に、ALDのMott-Schottkyプロットを示す。空間電荷層の電気容量C<sub>scl</sub>と電極電位Eには(1)式の関係が成立する。

$$\frac{1}{C_{scl}^2} = \left( \frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s q N_D} \right) \left( E - E_{fb} - \frac{kT}{q} \right) \quad (1)$$

ε<sub>0</sub>, ε<sub>s</sub> : 真空及び半導体の比誘電率

q : 電気素量

N<sub>D</sub> : ドナー密度

E<sub>fb</sub> : フラットバンド電位

k : Boltzmann 定数

T : 絶対温度

図3のMott-Schottkyプロットは正の傾きを示し、n型半導体特性を持つことが確かめられた。直線部を外挿することでフラットバンド電位E<sub>fb</sub>は-0.06 Vと求められた。これは、ALD法で本研究と同様にTDMATと水蒸気を用い、150 °Cで成膜したアモルファスのTiO<sub>2</sub>の0.01 V<sup>13)</sup>や多結晶のTiO<sub>2</sub>の0.03 V<sup>14)</sup>と概ね一致する。図2のORR電流が0 V付近から流れるのは、電位がE<sub>fb</sub>に近づいたため、空間電荷層が減少し、電極/電解質界面のヘルムホルツ層に電位がかかるようになってきたためと考えられる。つまり、ALDのORR活性は、半導体特性が支配していると言える。

Mott-Schottkyプロットの傾きから、ドナー密度N<sub>D</sub>を求めることができる。ALD法を用いて150 °Cで成膜したTiO<sub>2</sub>の比誘電率は38と報告されている<sup>15)</sup>ので、それを用いるとN<sub>D</sub> = 4.04 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>となる。これはALD法で成膜したTiO<sub>2</sub>で報告されている値(1.9 × 10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>)とよく一致している<sup>13)</sup>。N<sub>D</sub>から、(2)式を用いて空間電荷層厚さdを求めることができる。

$$d = \left\{ \left( \frac{2\epsilon_0 \epsilon_s}{q N_D} \right) \left( \phi_{scl} - \frac{kT}{q} \right) \right\}^{1/2} \quad (2)$$

φ<sub>scl</sub> : 空間電荷層の電位差

(2) 式より、 $d$  は、伝導体電子のボルツマン分布を考慮した空間電荷層にかかる電位差  $\phi_{scl} - \frac{kT}{q}$  の関数となる。ここで、分極した際に、ヘルムホルツ層にかかる電位差は小さく、分極は空間電荷層にかかると仮定して  $d$  を求める。 $N_D = 4.04 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  を用いると、RHE 基準で 0.4V、あるいは、0.8V (フラットバンド電位からそれぞれ 0.46V、あるいは、0.86V) 分極したとき、それぞれ  $d = 2.2 \text{ nm}$ 、及び、3.0nm となる。ALD の厚さは 4 nm で、RHE 基準で 0.8V の分極時においても、空間電荷層厚さよりも厚いため、TiO<sub>2</sub>/電解液界面の TiO<sub>2</sub> 膜内に空間電荷層が形成され、n 型半導体特性を示したと考えられる。このように、ALD は、 $E_{fb}$  が -0.06 V、 $N_D$  が  $4.04 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 、 $d$  が 3.0nm (RHE 基準で 0.8V の分極時) の空間電荷層を形成する n 型半導体特性を持つ TiO<sub>2</sub> 膜であると考えられる。

一方、SP は GC only よりも高い ORR 活性を示し、0.6V 付近から ORR 電流が観測された。これは図 1 の結果も踏まえると、比較的電子伝導性が高く、GC 基板の酸化還元特性を増幅することから、その効果により、ORR 開始電位が上昇した可能性がある。一方で、TiO<sub>2</sub> 膜の電解質側表面に活性サイトが形成された可能性もあるが、現時点ではそれは切り分けられていない。いずれにしても、GC を基板とした TiO<sub>2</sub> 膜だけを比較すれば、0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中では、SP は半導体特性を示さず、電子伝導性が高く、ORR に対しても高活性であると言える。

### 3.2 サンドイッチ構造薄膜

#### 3.2.1 サンドイッチ構造薄膜の形態観察

図 4 に、TiO<sub>2</sub> (ALD)\_2 nm/Pd (APD)\_ $1 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$ /TiO<sub>2</sub> (ALD)\_2 nm のサンドイッチ構造を形成した電極の断面 TEM 像を示す。これは成膜直後の電気化学測定前の状態である。(a) は低倍率、(b) は高倍率の画像である。Si 単結晶、SiO<sub>2</sub> 層 (基板の酸化被膜)、サンドイッチ構造酸化物層、エポキシ樹脂層がそれぞれ観察された。(a) から、Pd はナノ粒子として存在していることがわかり、(b) によってサンドイッチ構造の酸化物層を詳細に観察すると、TiO<sub>2</sub> はアモルファスで、約 4 nm で均一に成膜されていることが確認できた。また、Pd は直径約 2 nm のナノ粒子としてやや基板側に蒸着されており、TiO<sub>2</sub> で被覆された状態であることが確認できた。これは APD の放電エネルギーが高いため、Pd ナノ粒子が TiO<sub>2</sub> 下層にめり込んで蒸着されたためと考えられる。しかし、Pd ナノ粒子が Si 基板に直接接触するには至っておらず、完全に TiO<sub>2</sub> 層に挟まれている。

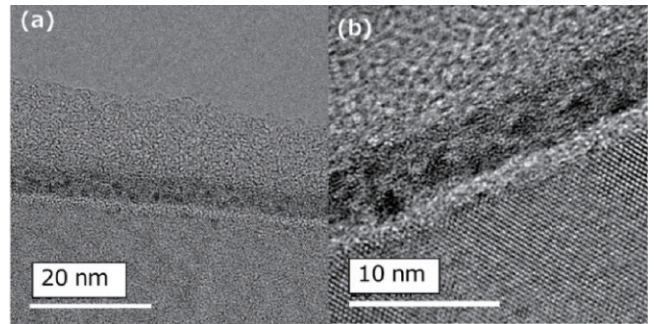


図 4 TiO<sub>2</sub> (ALD)\_2 nm/Pd (APD)\_ $1 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$ /TiO<sub>2</sub> (ALD)\_2 nm サンドイッチ構造の断面 TEM 像。(a) 低倍率、(b) 高倍率

Fig. 4 Cross-sectional TEM images of the sandwich structure of TiO<sub>2</sub> (ALD)\_2 nm/Pd (APD)\_ $1 \times 10^{15} \text{ atoms cm}^{-2}$ /TiO<sub>2</sub> (ALD)\_2 nm thin film. (a) Low and (b) high magnification.

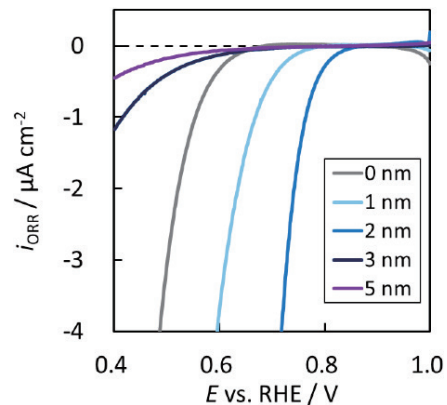


図 5 サンドイッチ構造薄膜における ALD で成膜した TiO<sub>2</sub> 被覆層厚さの異なる電極の ORR 分極曲線 (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 5 mV s<sup>-1</sup>)

Fig. 5 Effects of thickness of covering TiO<sub>2</sub> on polarization curves for ORR. (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 5 mV s<sup>-1</sup>)

#### 3.2.2 被覆層厚さの影響

図 5 に、ALD 法で成膜した、被覆層厚さを 0、1、2、3 及び 5 nm に変化させた電極の ORR 分極曲線を示した。この ORR 分極曲線は、先に N<sub>2</sub> 中、50 mV s<sup>-1</sup>、0.4 ~ 1.0 V でサイクリックボルタンメトリーを行い、定常に達した後測定している。Pd ナノ粒子は、電位変動に対して不安定であることはよく知られている<sup>6), 7)</sup>。したがって、ORR 評価に先立つサイクリックボルタンメトリーを行っている間に、Pd ナノ粒子が溶解している可能性が考えられる。後で述べるように、実際に、TiO<sub>2</sub> を被覆していない 0 nm は、溶解挙動が観察される。したがって、図 5 に示す ORR 分極曲線は、Pd ナノ粒子の電位変動に対する安定性も含めた ORR 活性評価になっている。そのため、0 nm の ORR 電流は 0.65 V 付近から観察され、活性が低い。被覆層厚さが 2 nm までは厚さが増加するにつれて ORR 活性が飛躍的に向上している。しかし、3 nm になる

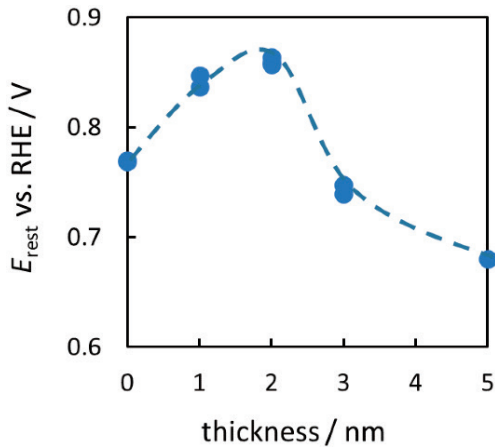


図6 被覆層厚さと酸素中自然電位の関係 (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, O<sub>2</sub>)

Fig. 6 Relationship between rest potential under O<sub>2</sub> and thickness of covering TiO<sub>2</sub>. (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, O<sub>2</sub>)

と急激に低下し、5 nm ではさらに低下する。

図5に示すように、被覆層厚さが異なると ORR 活性の差が大きく、一定電位での ORR 電流で比較して活性を議論することが難しい。そこで、酸素中自然電位  $E_{rest}$  を ORR 活性の指標として用いた。この自然電位も図5の ORR 分極曲線と同様に、Pd ナノ粒子の電位変動に対する安定性も含めた ORR 活性評価となっている。そして、 $E_{rest}$  が高いほど、図5において ORR 電流がより高電位から観察され始めた。図6に被覆層厚さと  $E_{rest}$  の関係を示した。無被覆 (0 nm) から被覆層が厚くなるにつれて  $E_{rest}$  は向上し、2 nm で最大となり、これより厚くすると  $E_{rest}$  は急激に低下した。以上より、ORR 活性に対して最適な被覆層厚さが存在することが示された。膜厚が 2 nm 以上に厚くなると活性が低下するのは、3.1で述べたように、ALD 法による TiO<sub>2</sub> 膜が n 型半導体特性を持つことに原因すると考えられる。TiO<sub>2</sub> 膜の空間電荷層の厚さが、ORR が観察され始める 0.8 V 付近で 3 nm 程度と見積もられたことから、被覆層が 3 nm 以上になると、被覆層内に空間電荷層が形成され、それが電子伝導性を制限するために ORR 活性の急激な低下を生じたと考えられる。

一方、膜厚が 2 nm よりも薄い場合に、ORR 活性が低下した原因については、TiO<sub>2</sub> 膜の半導体特性ではなく、電位変動に対する Pd ナノ粒子の安定性が関わっていると考えられる。そこで、ORR 活性評価前の CV から考察する。

図7に (a) 0 nm (無被覆) 及び (b) 被覆層厚さ 2 nm の電極を 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> へ浸漬後、ORR 活性評価前に行った CV の経時変化を示した。いずれもサイクリックボルタンメトリー開始後、1、5、及び 10 周目の CV を示している。図7 (a) に見られるように、0 nm の CV では 1 周目に

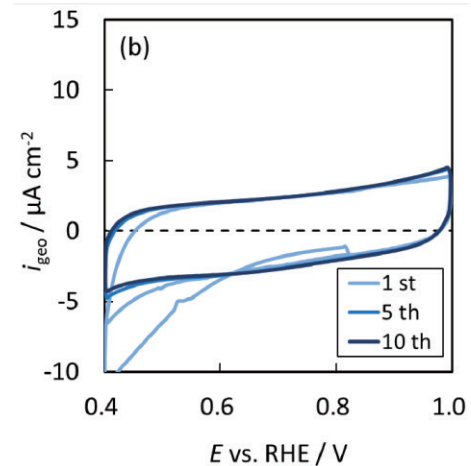
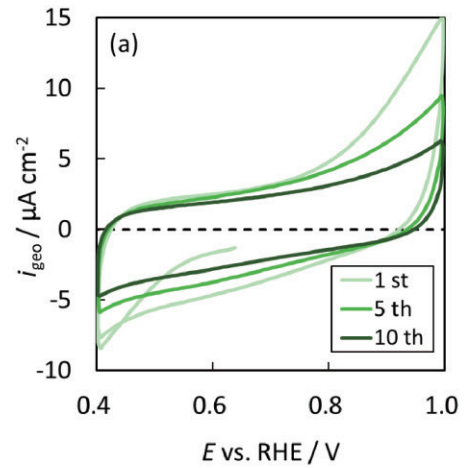


図7 被覆層厚さ (a) 0 nm (被覆なし)、(b) 2 nm におけるサイクル数に伴う初期の CV 推移 (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 50 mV s<sup>-1</sup>)

Fig. 7 Changes in initial cyclic voltammograms of sandwiched thin films with thickness of covering TiO<sub>2</sub> of (a) 0 (uncovered) and (b) 2 nm. (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 50 mV s<sup>-1</sup>)

0.8 V 以上で大きな酸化電流が観察された。これは Pd ナノ粒子の酸化溶解に起因すると考えられる<sup>6)</sup>。電位サイクルを重ねるにつれて、この 0.8 V 以上のアノード電流が大きく減少し 10 周目でほぼ定常に達する。おそらくこの時点で、大半の Pd ナノ粒子が溶解していると考えられる。それが図5や図6に見られる低い ORR 活性の原因であると推定される。

一方、被覆層厚さ 2 nm のときは、図7 (b) に見られるように、1 周目でも、0.8 V 以上での大きな酸化電流は観察されず、10 周目まで比較的安定に推移した。このように 2 nm では TiO<sub>2</sub> 膜で被覆されているために Pd の溶出が抑制されたと考えられる。しかし、注目すべきは、2 nm の TiO<sub>2</sub> 膜で被覆されているにもかかわらず、あたかも Pd 粒子が存在しているかのような、高い ORR 活性を示すことである。従来の、ALD 法を用いて Pt 粒子近傍に ZrO<sub>2</sub><sup>3)</sup> や TaO<sub>x</sub><sup>4)</sup> を成膜する方法では、Pt 粒子の活性を阻害しないように、酸化物層は Pt 粒子を被覆しないように工夫さ

れていた。しかし、本研究のサンドイッチ構造では、成膜時には図4に示すように、Pd ナノ粒子は完全に TiO<sub>2</sub> 膜で被覆されており、Pd ナノ粒子は電解液とは直接は接していないと考えられる。逆に、直接、Pd ナノ粒子が0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>と接触していれば、酸化溶解するであろう。現象論的に、ALD 法で成膜した TiO<sub>2</sub> 層によるサンドイッチ構造は、適切な膜厚（2 nm）での Pd ナノ粒子の被覆により、Pd の溶出を抑制でき、かつ、高い ORR 活性を示すことが明らかとなった。

水素吸蔵と急激な酸化を防ぐために、ORR 評価までのサイクリックボルタンメトリーの電位範囲は、0.4～1.0V と狭くしていたが、電位の走査範囲を0.05～1.2V に広げることにより、Pd の電気化学的挙動、すなわち、水素吸蔵や酸化物の形成と還元を評価できる。そしてその CV から、Pd の有無が検討できる。そこで、ORR 評価後に0.05～1.2V の広い範囲で電位走査を行い、Pd の有無を調べた。図8に、ORR 評価後の、被覆厚さを変化させた電極の窒素中の CV（10 サイクル目）を示した。最も活性が高かった2 nm では Pd 由来の酸化還元（0.6V、1.0V 付近）や水素吸蔵（0.05V）や水素の吸脱着に伴うピーク（0.2～0.25V 付近）<sup>9)</sup> が観察された。一方、その他の電極では特徴的なピークは観察されなかった。0 nm の場合は、ほとんどピークはなく、Pd ナノ粒子は溶解してしまっている。1 nm の場合には、0.05V 以下で、若干の水素吸蔵に伴うピークが見られるが、顕著ではない。つまり、1 nm の被覆では、膜厚が薄いため、電気化学測定中に溶解が徐々に進んでおり、ORR 評価後には、ほぼ存在していないと考えられる。

一方、2 nm よりも厚い3 nm の場合には、低電位での水

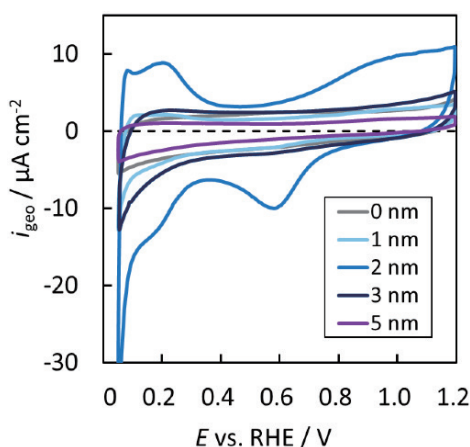


図8 被覆厚さが窒素中CVに与える影響 (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 50 mV s<sup>-1</sup>)

Fig. 8 Effects of thickness of covering TiO<sub>2</sub> on cyclic voltammogram (CV). (0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30 °C, 50 mV s<sup>-1</sup>)

素吸蔵に伴うピークが、1 nm の場合よりも若干大きくなる様子が見られるが高電位でのピークはほとんど見られない。3 nm では、Pd は溶解していないが、すでに半導体特性が現れていると考えられる。2 nm よりもわずかに1 nm、膜厚が厚くなるだけで顕著な差が観察され、Pd ナノ粒子の CV 特性は、被覆厚さに極めて敏感であると言える。5 nm になると、n 型半導体の特性を示す CV になる。このことから、2 nm の場合に、特異的な挙動を示すことがわかる。つまり、2 nm の TiO<sub>2</sub> 層で被覆した場合は、ORR 評価後にも、Pd は残っており、その Pd の活性が現れていると考えられる。

### 3.2.3 下層厚さの影響

次に、サンドイッチ構造の、下層厚さの影響を調べた。図9に、被覆厚さを2 nm で固定し、下層厚さを2、4及び6 nm に変化させた電極の ORR 分極曲線を示した。下層厚さが2、4及び6 nm の全てにおいて ORR 活性は同程度であり、大きな違いは見られなかった。下地の TiO<sub>2</sub> 層は、基板の GC との間で形成される GC/TiO<sub>2</sub> 接合界面、及び GC から Pd ナノ粒子までの電子移動、言い換えると TiO<sub>2</sub> 層内の電子伝導に影響を与える。GC/TiO<sub>2</sub> 界面は、3.1 で述べたように、TiO<sub>2</sub> 及び GC の仕事関数<sup>11), 12)</sup> の差が0.2eV 程度と小さく、接合界面にショットキー障壁は形成されないと考えてよい。残りは、TiO<sub>2</sub> 膜中の電子伝導であるが、まず、図4の断面 TEM 像で示したように、APD 法では放電エネルギーが高いために、Pd ナノ粒子が下層にめり込んで蒸着される。したがって、下層厚さが2及び4 nm の場合は GC から Pd ナノ粒子へのトンネル電子透過が起こりうるくらいの距離になっていると考えられる。

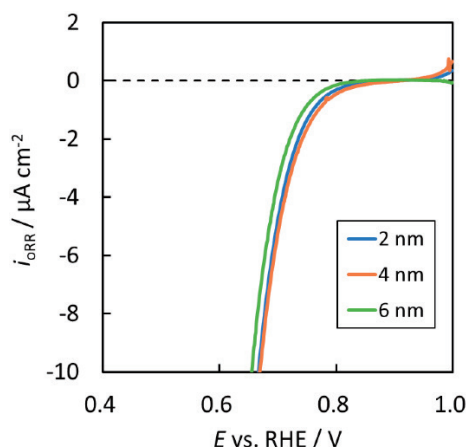


図9 サンドイッチ構造薄膜におけるALDで成膜したTiO<sub>2</sub>下層厚さの異なる電極のORR分極曲線

Fig. 9 Effects of thickness of TiO<sub>2</sub> underlayer on polarization curves for ORR.

そのため、ORR 活性は被覆層で支配され、同程度の活性を示したのであろう。しかし、6 nm の場合、Pd ナノ粒子が下地の TiO<sub>2</sub> 層にめり込むというものの、その程度は 1 nm 程度が限界で、6 nm は十分に厚く、トンネル電子透過での電子伝導は困難ではないかと考えられる。そうすると、APD 法によって上から Pd ナノ粒子を撃ち込まれた下地の TiO<sub>2</sub> 層は、めり込みによる歪みを生じて、欠陥の多い TiO<sub>2</sub> 層になっている可能性が考えられる。これは、実用的な触媒を考えた際に、Pd ナノ粒子にどのように電子を供給するかという問題と密接にかかわると思われるので、さらに詳細な検討が必要であると考えている。

### 3.3 TiO<sub>2</sub> 成膜法の影響

3.2 以降のサンドイッチ構造の電極では、ALD 法を用いて成膜した TiO<sub>2</sub> 膜の被覆層と下層の厚さの影響を調べてきた。しかし、3.1 で述べたように、ALD 法と RF Sputter 法で成膜した TiO<sub>2</sub> 膜の電気化学的挙動は大きく異なる。単層の場合には、RF Sputter 法で成膜した TiO<sub>2</sub> 層の方が、比較的電子伝導性が高く、基板の GC の酸化還元挙動を増幅し、表面に活性サイトが形成されている可能性があった。サンドイッチ構造を形成した場合でも、RF Sputter 法で成膜した方が、より高活性になる可能性が考えられる。そこで、下層及び被覆層の TiO<sub>2</sub> の厚さをいずれも 2 nm に固定し、各 TiO<sub>2</sub> 層の成膜法を変えたサンドイッチ構造を有する電極を作製し、その ORR 活性を評価することにより、TiO<sub>2</sub> の成膜法が ORR 活性に及ぼす影響を検討した。

図 10 に、各 TiO<sub>2</sub> 層の成膜法を変えた、サンドイッチ構造を有する電極の ORR 分極曲線を示した。電極は、「被覆層の成膜法 / 下層の成膜法」の表記で区別している。「SP/SP」と「SP/ALD」には大きな違いが見られず低活性であった。共通しているのは、被覆層が SP であることである。一方で、「ALD/ALD」と「ALD/SP」は下層の成膜法が異なるにも関わらず、いずれも非常に高活性であった。これらの結果から、下層の成膜法に関わらず、ALD 法で蒸着した TiO<sub>2</sub> を被覆層とした場合に高い ORR 活性を示したことがわかる。

下層は GC との界面にエネルギー障壁を形成せず、電子伝導があればよい。3.2.3 で述べたように、ALD 法で成膜した場合、下層厚さに依存しない。一方、RF Sputter 法で成膜した場合は、3.1 の結果から、ALD 法よりも、電子伝導性は高いと考えられるので、下層は ALD 法でも RF Sputter 法でも差異が生じなかったのであろう。

一方、被覆層の成膜法は、このサンドイッチ構造の電極の ORR 活性を支配する。RF Sputter 法で成膜した TiO<sub>2</sub>

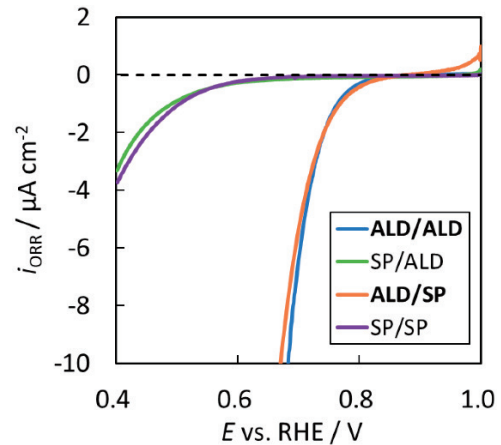


図10 TiO<sub>2</sub>成膜法の異なるサンドイッチ構造薄膜のORR分極曲線  
Fig.10 Effect of TiO<sub>2</sub> deposition methods on polarization curves for ORR (sandwiched structure).

膜での被覆は、Pd ナノ粒子の効果が見られず、活性は高くない。3.1 より、RF Sputter 法で成膜した TiO<sub>2</sub> は単独で 4 nm の厚さでも、GC 基板の影響を反映し、図 2 に示したように、0.7 V 付近からの ORR 活性を示していた。Pd をサンドイッチした電極もトータルの TiO<sub>2</sub> の厚さは 4 nm であり、図 2 と比較すると、TiO<sub>2</sub> 単独よりも高い ORR 活性を示している。つまり、挟み込んだ Pd の効果はあるのだが、ALD 法で成膜した場合ほどではないといえる。

それに対して、ALD 法で被覆した場合は、挟み込んだ Pd の効果が顕著に表れている。この結果は、単層からの予想と逆であった。この差に関して、現時点で考えられることは、Pd-TiO<sub>2</sub> の相互作用が根本的に異なる可能性である。RF Sputter 法はターゲットから基板への一方向照射になるが、ALD 法は、ナノオーダーの間隙まで前駆体が入り込み、Pd ナノ粒子との密着性が高く、Pd/TiO<sub>2</sub> 界面の面積も増加すると考えられる。このような Pd/TiO<sub>2</sub> の接合状態に違いがあり、それが薄い被覆膜を通して、電解液側に影響を及ぼし、ORR 活性に影響している可能性がある。この ALD 法と RF Sputter 法の差異は、今後、詳細に解明していく必要がある。

実験的に確かなことは、高い ORR 活性を持つが、耐久性に乏しい活性サイトを、ALD で適切な厚さに成膜した TiO<sub>2</sub> で挟み込むことにより、活性を維持しながら、耐久性を向上できる可能性があることである。このような現象は、これまで報告例がなく、その機構の解明は必要であるが、ナノオーダーの酸化物薄膜の電気化学的機能は未知の可能性を秘めており、PEFC のカソード触媒の高機能化に貢献しようと考えている。



## 4. 結言

ALD法により成膜したTiO<sub>2</sub>薄膜の電気化学特性を、RF Sputter法を用いた場合と比較・検討した。ALD法によるTiO<sub>2</sub>薄膜(4 nm)ではn型半導体特性が確認され、エネルギー障壁が原因となり、高電位側で空間電荷層が形成されるために、TiO<sub>2</sub>/電解液界面に電位がかからず、低活性であった。また、TiO<sub>2</sub>/Pd/TiO<sub>2</sub>のサンドイッチ構造薄膜電極のORR活性を評価し、さらに検討を行った。被覆層厚さには最適値(2 nm)が存在し、ALD法を用いた最適な厚さでのTiO<sub>2</sub>被覆はPdの溶出を防ぎ、耐久性を向上させる効果があることが分かった。また、TiO<sub>2</sub>層の成膜法の違いをSPとALDで比較したところ、下層の成膜法に関わらず被覆層がALDのときに高活性であった。この活性はPdとTiO<sub>2</sub>の相互作用に起因するものと考えられ、ALD法を用いた最適な厚さでのTiO<sub>2</sub>被覆層は、活性と耐久性を両立させうる特殊な電気化学特性を持つことが分かった。

### 謝辞

本研究で用いたALD装置は、ALDジャパン百瀬渉様のご好意により使用させていただいた。また、本研究は(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われた。関係各位に感謝致します。

### 参考文献

- 1) G. Shi, T. Hashimoto, D. A. Tryk, T. Tano, A. Iiyama, M. Uchida, K. Kakinuma: Enhanced oxygen reduction electrocatalysis on PtCoSn alloy nanocatalyst mediated by Ta-doped SnO<sub>2</sub> support for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta*, **390**, 138894-138902 (2021)
- 2) C. He, S. Sankarasubramanian, I. Matanovic, P. Atanassov, V. Ramani: Understanding the Oxygen Reduction Reaction Activity and Oxidative Stability of Pt Supported on Nb-Doped TiO<sub>2</sub>, *ChemSusChem*, **12**, 3468-3480 (2019)
- 3) J. Lim, J. W. Shim, D. J. Kim, J. S. Park, J. Koo, J. H. Shim: Improvement of fuel cell catalyst performance through zirconia protective layer coating by atomic layer deposition, *J. Power Sources*, **498**, 229923-229930 (2021)
- 4) Z. Song, B. Wang, N. Cheng, L. Yang, D. Banham, R. Li, S. Ye, X. Sun: Atomic layer deposited tantalum oxide to anchor Pt/C for a highly stable catalyst in

- PEMFCs, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 9760-9767 (2017)
- 5) S. Prabakaran, K. D. Nisha, S. Harish, J. Archana, M. Navaneethan: Yttrium incorporated TiO<sub>2</sub>/rGO nanocomposites as an efficient charge transfer layer with enhanced mobility and electrical conductivity, *J. Alloys Compd.*, **885**, 160936-160946 (2021)
  - 6) M. Shao: Palladium-based electrocatalysts for hydrogen oxidation and oxygen reduction reactions, *J. Power Sources*, **196**, 2433-2444 (2011)
  - 7) P. P. Wells, E. M. Crabb, C. R. King, R. Wiltshire, B. Billsborrow, D. Thompsett, A. E. Russell: Preparation, structure, and stability of Pt and Pd monolayer modified Pd and Pt electrocatalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 5773-5781 (2009)
  - 8) K. Miyazawa, T. Nagai, K. Kimoto, M. Yoshitake, Y. Tanaka: HRTEM-EELS cross-sectional structural analyses of glassy carbon substrate irradiated by platinum ions using a coaxial arc plasma gun, *Surf. Interface Anal.*, **52**, 23-33 (2020)
  - 9) G. Jerkiewicz: HYDROGEN SORPTION AT/IN ELECTRODES, *Prog. Surf. Sci.*, **57**, 137-186 (1998)
  - 10) L. Bu, X. Zhu, Y. Zhu, C. Cheng, Y. Li, Q. Shao, L. Zhang, X. Huang: H-implanted Pd Icosahedra for Oxygen Reduction Catalysis: From Calculation to Practice, *CCS Chem.*, **3**, 1972-1982 (2021)
  - 11) A. Imanishi, E. Tsuji, Y. Nakato: Dependence of the Work Function of TiO<sub>2</sub> (Rutile) on Crystal Faces, Studied by a Scanning Auger Microprobe, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 2128-2132 (2007)
  - 12) V. I. Shesterkin, O. E. Glukhova, D. V. Ivanov, A. S. Kolesnikova: Computational and Experimental Estimation of the Autoelectron Energy Spectrum for Multiple-Tip Cathode Matrix Made of Glassy Carbon, *J. Commun. Technol. Electron.*, **59**, 827-832 (2014)
  - 13) T. Moehl, J. Suh, L. Sévery, R. Wick-Joliat, S. D. Tilley: Investigation of (Leaky) ALD TiO<sub>2</sub> Protection Layers for Water-Splitting Photoelectrodes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 43614-43622 (2017)
  - 14) A. Ishihara, J. Hirata, T. Nagai, Y. Kuroda, K. Matsuzawa, A. Imanishi, S. Mitsushima, Y. Takasu, K. Ota: Effect of Semiconducting Properties of Oxide-Based Compounds on Oxygen Reduction Activity in Acidic Media, *ECS Trans.*, **98**, 457-464 (2020)
  - 15) K. Fröhlich, M. Ťapajna, A. Rosová, E. Dobročka,

K. Hušeková, J. Aarik, A. Aidla : Growth of High-Dielectric-Constant TiO<sub>2</sub> Films in Capacitors with RuO<sub>2</sub> Electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, G19-G21 (2008)