(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2013-239288
(P2013-239288A)
(43)公開日　平成25年11月28日(2013.11.28)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 4/90	***(2006.01)***	H01M	4/90	B	4G169
B01J 23/30	***(2006.01)***	B01J	23/30	M	5H018
B01J 37/18	***(2006.01)***	B01J	37/18		5H026
H01M 8/10	*(2006.01)*	H01M	8/10		

審査請求 未請求　請求項の数 10　ＯＬ　（全 16 頁）

(21)出願番号　特願2012-110352 (P2012-110352)
(22)出願日　平成24年5月14日 (2012.5.14)

（出願人による申告）平成２３年度、文部科学省、科学技術試験研究委託事業、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　森　利之
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　府金　慶介
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考)　4G169 AA03 AA08 BB02A BB02B BB04A BB04B BC43A BC43B BC60A BC60B CC32 FA02 FB07 FB30 FB44
5H018 AA06 BB01 BB17 EE02 EE12 HH01 HH08 HH10
5H026 AA06

(54)【発明の名称】Ｗ－ＣｅＯｘ電極触媒及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】希少資源である白金を使用しない燃料電池用電極触媒を提供する。
【解決手段】表面が酸化されていないタングステン微粒子をセリア粉末とともに加熱して作製したＷ－ＣｅＯ$_x$が電極活性を示すことが確認された。このタングステン微粒子は還元雰囲気中で合成し、更に電気化学的に還元する処理を行うことによって作製した。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
金属タングステンがセリウム酸化物表面に担持された、燃料電池用のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒。
【請求項２】
前記ｘは１．５～２である、請求項１に記載のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒。
【請求項３】
前記金属タングステン表面と前記セリウム酸化物表面の間にタングステン酸化物を介さない界面が形成されている、請求項１又は２に記載のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒。
【請求項４】
金属タングステン粉末と酸化セリウム粉末とを還元雰囲気中で加熱する，請求項１から３のいずれかに記載のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒の製造方法。
【請求項５】
前記金属タングステン粉末の粒子の表面の少なくとも一部は酸化物で覆われていない、請求項４に記載のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒の製造方法。
【請求項６】
前記タングステン粉末の粒径は５０ｎｍ～３μｍであり、前記酸化セリウム粉末の粒径は６０μｍ以下である、請求項４または５に記載のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒の製造方法。
【請求項７】
前記還元雰囲気は水素とヘリウムの混合ガスである、請求項４から６のいずれかに記載のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒の製造方法。
【請求項８】
前記加熱前に前記タングステン粉末に電気化学的処理を施すことによって前記タングステン粉末粒子表面の酸化物を還元する、請求項４から７のいずれかに記載のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒の製造方法。
【請求項９】
前記酸化セリウム粉末は炭酸アンモニウム沈殿法によって作製する、請求項４から８のいずれかに記載のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒の製造方法。
【請求項１０】
前記加熱は、３００℃以上、６５０℃以下の温度範囲において、５分以上、５時間以下の時間範囲で行う、請求項４から９のいずれかに記載のＷ－ＣｅＯｘ電極触媒の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高分子型燃料電池用電極材料などに使用することができるＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒及びその製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
燃料電池の電極用触媒としては白金を含有した触媒が高い電極活性を有するという点で有用であるため、従来は主にＰｔ－ＣｅＯ$_x$などの白金を含有する触媒が研究され、また利用されてきた（特許文献１～３、非特許文献１）。
【０００３】
白金は高価かつ希少な金属であるため、従来はできるだけ少量の白金を使用して所望の触媒活性を得るための努力がなされてきた。しかしながら、将来、燃料電池が広く使用される状況を考えると、発電電力当たりの白金使用量を減少させたとしても全体の白金使用量は膨大なものとなり、白金価格の高騰を引き起こし、これによって燃料電池の更なる普及を阻害する恐れがある。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】

【０００４】
本発明の課題は上述した従来技術の問題を解決し、白金を使用しない燃料電池用触媒を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００５】
本発明の一側面によれば、金属タングステンがセリウム酸化物表面に担持された、燃料電池用のＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒が与えられる。
ここで、前記ｘは１．５～２であってよい。
また、前記金属タングステン表面と前記セリウム酸化物表面の間にタングステン酸化物を介さない界面が形成されていてよい。
本発明の他の側面によれば、金属タングステン粉末と酸化セリウム粉末とを還元雰囲気中で加熱するＷ－ＣｅＯ$_x$電極触媒の製造方法が与えられる。
ここで、前記金属タングステン粉末の粒子の表面の少なくとも一部は酸化物で覆われていないようにしてよい。
また、前記タングステン粉末の粒径は５０ｎｍ～３μｍであり、前記酸化セリウム粉末の粒径は６０μｍ以下であってよい。
また、前記還元雰囲気は水素とヘリウムの混合ガスであってよい。
また、前記加熱前に前記タングステン粉末に電気化学的処理を施すことによって前記タングステン粉末粒子表面の酸化物を還元してよい。
また、前記酸化セリウム粉末は炭酸アンモニウム沈殿法によって作製してよい。
また、前記加熱は、３００℃以上、６５０℃以下の温度範囲において、５分以上、５時間以下の時間範囲で行ってよい。
【発明の効果】
【０００６】
本発明により、希少資源である白金を使用していないにもかかわらず電極活性を有する燃料電池用電極触媒を得ることができた。
【図面の簡単な説明】
【０００７】
【図１】実施例に使用した市販タングステン粉末（Ｗ（Ｃ））の粒子（二次粒子）の各種の倍率のＳＥＭ像。
【図２】実施例で作製したタングステン粉末（Ｗ（ＨＭ））（電気化学的処理前）の粒子（二次粒子）の各種の倍率のＳＥＭ像。
【図３】図１に示したＷ（Ｃ）のＸＲＤパターン。
【図４】図１に示したＷ（Ｃ）を使用して作製されたＷ－ＣｅＯ$_x$のＸＲＤパターン。
【図５】Ｗ（ＨＭ）をＨＣｌ水溶液で洗浄した後のＸＲＤパターン。
【図６】図５にＸＲＤパターンを示したＷ（ＨＭ）に電気化学的処理を施した後のＸＲＤパターン。
【図７】図６にＸＲＤパターンを示したＷ（ＨＭ）を使用して作製されたＷ－ＣｅＯ$_x$のＸＲＤパターン。
【図８】Ｗ（ＨＭ）を、前処理条件（電位走引条件及びサイクル数）を変更しながら測定したサイクリックボルタモグラム。
【図９】図１に示したＷ（Ｃ）のサイクリックボルタモグラム。
【図１０】Ｗ（ＨＭ）を、図９と同じ掃引条件で測定したサイクリックボルタモグラム。
【図１１】Ｗ（Ｃ）及びＷ（ＨＭ）をそれぞれ使用して作製したＷ－ＣｅＯ$_x$のサイクリックボルタモグラムであり、走引条件は（ａ）では０～１．０Ｖ ｖｓ．ＲＨＥ、（ｂ）では０～１．５Ｖ ｖｓ．ＲＨＥである。
【図１２】Ａｕ及びＷ（ＨＭ）－ＣｅＯ$_x$の酸素還元反応活性を示す図。
【図１３】Ｗ（ＨＭ）－ＣｅＯ$_x$のＷ４ｆスペクトル。
【図１４】Ｗ（ＨＭ）－ＣｅＯｘのＣｅ３ｄスペクトル。
【図１５】Ｗ（Ｃ）－ＣｅＯ$_x$のＷ４ｆスペクトル。

【図１６】Ｗ（Ｃ）－ＣｅＯ$_x$のＣｅ３ｄスペクトル。
【発明を実施するための形態】
【０００８】
本発明では、タングステン粉末とセリア（ＣｅＯ$_2$）粉末とを加熱することにより、セリア微粒子表面にタングステンを担持させたＷ－ＣｅＯ$_x$を作製した。タングステン粉末とセリアとの重量比は１：０．１～１が好ましい。また、粒径については、タングステン粉末は５０ｎｍ～３μｍ、セリア粉末は６０μｍ以下（二次粒子径）の範囲が好ましい。なお、ＣｅＯ$_x$と表記しているのは、タングステン粉末とセリア粉末とを還元雰囲気中で処理している間にＣｅＯ$_2$の一部が三価の酸化物に還元されるからである。よってｘの範囲は１．５～２となる。また、上記加熱の条件は、温度範囲が３００℃～６５０℃、加熱時間範囲が５分～５時間とするのが好ましい。なお、加熱温度が６００℃を上回ると、未反応のアルミニウム（還元剤）がタングステンと反応して合金（Ａｌ$_2$Ｗ，Ａｌ$_4$Ｗ，Ａｌ$_5$Ｗが生成されることを確認済み）を生成するので好ましくない。３００℃よりも低温ではタングステンの生成割合が少なすぎて不都合である。また、加熱処理時間については５時間を越えて加熱してもそれ以上変化がないため、処理時間及び消費エネルギーの面で無駄であると考えられる。
【０００９】
なお、タングステンは大気中では表面が徐々に酸化されるため、市販のタングステン粉末の表面は酸化膜で覆われている。金属タングステン表面とＣｅＯ$_x$との界面（つまり酸化タングステンが介在していない界面）が形成されることではじめて本発明の触媒機能発現につながると考えられるので、市販のタングステン粉末を使用した場合には、粉末粒子表面に形成された酸化膜のために、Ｗ－ＣｅＯ$_x$を作製しても触媒として十分に機能しない恐れがある。そこで、以下の実施例では市販のタングステン粉末（Ｗ（Ｃ））を使用した場合と表面が酸化しないように注意深く合成したタングステン粉末（Ｗ（ＨＭ））を使用した場合とを比較した。
【実施例】
【００１０】
（１）Ｗ（Ｃ）－ＣｅＯ$_x$の作製
市販のタングステン粉末（高純度化学研究所製のタングステンＷＷＥ０８ＰＢ；ＳＥＭ像は図１、粒径（二次粒子）は約３０～８０μｍ）と炭酸アンモニウム沈殿法により作成したＣｅＯ$_2$とを瑪瑙乳鉢を用いて混合した。混合比は、タングステン粉末：ＣｅＯ$_2$：２０：１９（重量比）とした。その後、水素（１０％）とＨｅ（９０％）との混合ガス流通下、５００℃１時間加熱処理を行うことにより、Ｗ（Ｃ）－ＣｅＯ$_x$を作製した。
【００１１】
（２）Ｗ（ＨＭ）－ＣｅＯ$_x$の作製
グローブボックス中でＷＣｌ$_6$とＡｌ（モル比１：２）とを瑪瑙乳鉢で混合し、その後、水素（１０％）とＨｅ（９０％）との混合ガス流通下、６００℃１時間加熱処理して、タングステン金属の粉末（Ｗ（ＨＭ））を作製した。作製したＷ（ＨＭ）中にＡｌが残存していたため、１Ｎ ＨＣｌ水溶液中での洗浄を２回行った。このようにして得られたＷ（ＨＭ）を、硫酸水溶液中で－０３から０Ｖ ｖｓ．ＲＨＥの電位領域を走引速度５０ｍＶ／秒で３０サイクル走引することによって電気化学的処理を施した。電気化学的処理前のＷ（ＨＭ）のＳＥＭ像を図２に示す。その粒径（二次粒子）は約１～３μｍであった。
【００１２】
電気化学処理後のＷ（ＨＭ）と（１）の場合と同じく炭酸アンモニウム沈殿法により作成したＣｅＯ$_2$とを瑪瑙乳鉢で混合した。混合比は、タングステン粉末：ＣｅＯ$_2$：２０：１９（重量比）とした。その後、水素（１０％）とＨｅ（９０％）との混合ガス流通下、５００℃１時間加熱処理を行うことにより、Ｗ（ＨＭ）－ＣｅＯ$_x$を作製した。ここで、下記の条件を満足するＣｅＯ$_2$が好ましいことがわかった：
Ｂ．Ｅ．Ｔ．比表面積：５５～７０ｍ^2／ｇ
吸着等温線：II型　マクロポア（５０ｎｍ以上の細孔）　粒子形状：球形

上記特徴を有するCeO_2を作製するには、たとえば、炭酸アンモニウム水溶液に硝酸セリウムを滴下し、その後の熟成の際の温度を５８℃に設定すればよい。なお、（１）のW（C）－CeO_xも同じCeO_2を使用して作製した。

【００１３】

（３）W（C）－CeO_x及びW（HM）－CeO_xの評価

図１に示したW（C）のＸＲＤパターンを図３に示す。このＸＲＤパターンから、W（C）に金属状態のタングステンが存在していることが確認できた。また、CeO_2を混合して熱処理することによって作製されたW（C）－CeO_xのＸＲＤパターンを図４に示す。両ＸＲＤパターンを比較することにより、作製されたW（C）－CeO_x中でも原料のW（C）中と同様の状態でタングステンが存在していることが確認できた。

【００１４】

図２に示したW（HM）及びこれを使用して作製されたW（HM）－CeO_xについて、上と同様な測定を行った。図５がＨＣｌ水溶液で洗浄した後のW（HM）のＸＲＤパターン、図６が上記洗浄後に電気化学的処理を行った後のW（HM）のＸＲＤパターン、図７が上記電気化学的処理後のW（HM）を使用して作製したW（HM）－CeO_xのＸＲＤパターンである。これらのＸＲＤパターンから、W（HM）－CEO_xとその直接の原料であるW（HM）の双方でタングステンが金属の状態で存在していることが確認できた。

【００１５】

図８にW（HM）のサイクリックボルタモグラムを示す。これは電位の走引領域及びサイクル数を変化させて測定したものである。具体的には、走引の下限電位を－０．３Ｖ ｖｓ．ＲＨＥに固定し、上限電位を０から０．６Ｖ ｖｓ．ＲＨＥまで変えたときの１サイクル目（細線のグラフ）及び１０サイクル目（太線のグラフ）のサイクリックボルタモグラムが図８に示されている。これらのサイクリックボルタモグラムを見ると、電位の走引領域が－０．３から０．３Ｖ ｖｓ．ＲＨＥからは、１サイクル目の電流値が大きく、１０サイクル目の電流値が小さくなっていることがわかる。これは、電位を走引することでタングステン表面が酸化しているためと考えられる。そのため、上述の電気化学的処理をW（HM）に施す際の条件を－０．３から０Ｖ ｖｓ．ＲＨＥとした。図８によれば、このときの条件では１サイクル目と１０サイクル目で酸化電流に差がなく、反対に還元電流には差が生じていたため、この条件で電位を走引すれば、W（HM）の表面に還元処理を施すことができると考えたためである。

【００１６】

図９及び図１０にはそれぞれW（C）及びW（HM）のサイクリックボルタモグラムを示す。その測定条件は両者とも以下の通りである：

電極：Ａｕ

電解液：０．５Ｍ H_2SO_4

温度：２８℃

掃引速度：５０ｍＶ／秒

繰り返し数：３０サイクル

【００１７】

図９及び図１０を見るに、W（C）とW（HM）ともに、０．３～０．４付近から１．５Ｖ ｖｓ．ＲＨＥの領域で半導体に起因すると考えられる電流が流れていることが分かった。この結果から、W（C）とW（HM）は何れも、硫酸水溶液中で電位を走引することで、表面が酸化物となると考えられる。これは、図８に示す測定結果と一致する。

【００１８】

図１１は、W（C）－CeO_xとW（HM）－CeO_xについてそれぞれ２通りの走引条件（（ａ）：０～１．０Ｖ ｖｓ．ＲＨＥ、（ｂ）：０～１．５Ｖ ｖｓ．ＲＨＥ）の下でのサイクリックボルタモグラムを示す。なお、これ以外の共通する条件は以下の通りである：

電極：Ａｕ

電解液：０．５Ｍ H_2SO_4
温度：２８℃
走引速度：５０ｍＶ／秒
繰り返し数：３０サイクル

【００１９】

図１１においては、Ｗ（ＨＭ）－CeO_xの０～０．５Ｖ ｖｓ．ＲＨＥの電位領域に、Ｗ（Ｃ）－CeO_xではみられない、白金電極を使用した場合と同様なH^+の吸着離脱に起因すると考えられるピークが観測された。

【００２０】

図１２に、Ｗ（ＨＭ）－CeO_xの酸素還元反応活性をＡｕと比較して示す。ここで電位の走引領域を０～１．５Ｖ ｖｓ．ＲＨＥとしたＷ（ＨＭ）－CeO_xは、約０．２Ｖ ｖｓ．ＲＨＥから酸素還元反応が始まっていることが分かった。

【００２１】

図１３から図１６は、Ｗ－ＣｅＯｘに対して硫酸水溶液中で電位を走引（０～１Ｖ ｖｓ．ＲＨＥと０～１．５Ｖ ｖｓ．ＲＨＥの２通り）した前と後で硬Ｘ線光電子分光（hard X-ray XPS）を行うことにより、Ｗ（ＨＭ）－CeO_xとＷ（Ｃ）－CeO_xのそれぞれでその成分である金属状態のタングステン及びCeO_2が変化しているかどうかを確認した結果を示す。なお、図１５及び図１６において電位を走引する前の試料についてのグラフは走引の範囲を示さないことによって識別している。また、一部の測定ではＷ－CeO_xだけではなくタングステン粉末（図１３、図１５）やWO_3（図１３）についての測定結果を比較対照データとして示した。

【００２２】

ここで図１３及び図１４における記法を説明すれば、実施例で作製したタングステン粉末Ｗ（ＨＭ）の後ろにwash electro. pre.を付したものは、「（２）Ｗ（ＨＭ）－CeO_xの作製」の項で説明したように、タングステン粉末を作成後にＨＣｌ水溶液で洗浄し、その後電気化学的処理したものであることを示す。また、単にwashを付したものはＨＣｌ水溶液で洗浄しただけで、その後の電気化学的処理を行っていないものを示す。

【００２３】

図１３から、Ｗ（ＨＭ）－CeO_x中のタングステンは、硫酸水溶液中で電位を走引した後でもW^0（金属状態）のものが存在していることが分かった。これに対して、図１４から、Ｗ（ＨＭ）－CeO_x中のCeO_2は硫酸水溶液中で電位を走引した後でもCeO_2であることが分かった。

【００２４】

Ｗ（Ｃ）－CeO_xに対して図１３及び図１４と同じ測定を行った結果をそれぞれ図１５及び図１６に示す。図１５から、Ｗ（Ｃ）－CeO_x中のタングステンは、Ｗ（ＨＭ）－CeO_xの場合とは異なり、硫酸水溶液中で電位を走引した後（走引電位の範囲0-1.5Vあるいは0-1Vが付されている曲線）にはW^0（金属状態）が残らず、全てタングステン酸化物になっていることが分かった。一方、$CeOx_2$については硫酸水溶液中で電位を走引した後でもCeO_2のままであることが、図１６から分かった。

【００２５】

この結果から、市販のタングステン粉末においてはその粒子表面はかなり酸化していたと考えられる。従って、本発明に使用するタングステン粉末は、表面が酸化しないように十分に注意して作製し、また電気化学的処理を行うことによって表面酸化物を除去するなどの処理を行うことで、金属タングステン表面とセリウム酸化物が十分に接触した海面を作製することが望ましい。

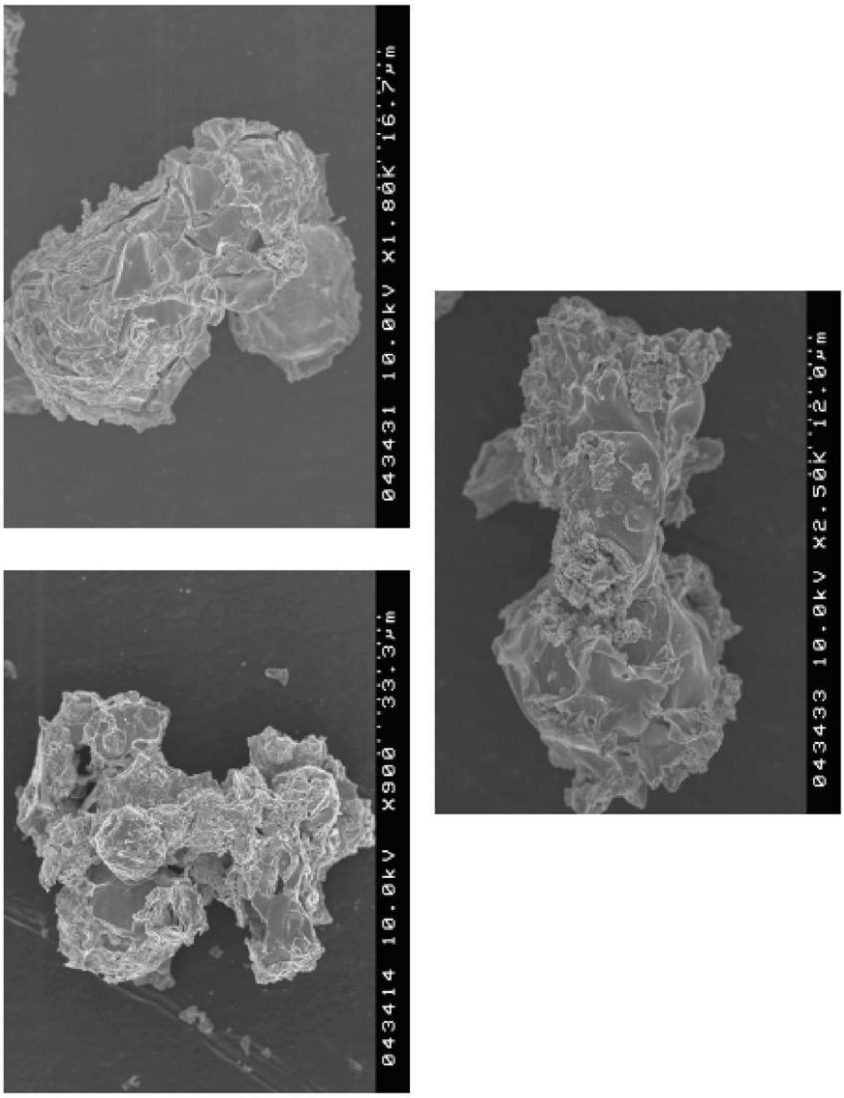
【産業上の利用可能性】

【００２６】

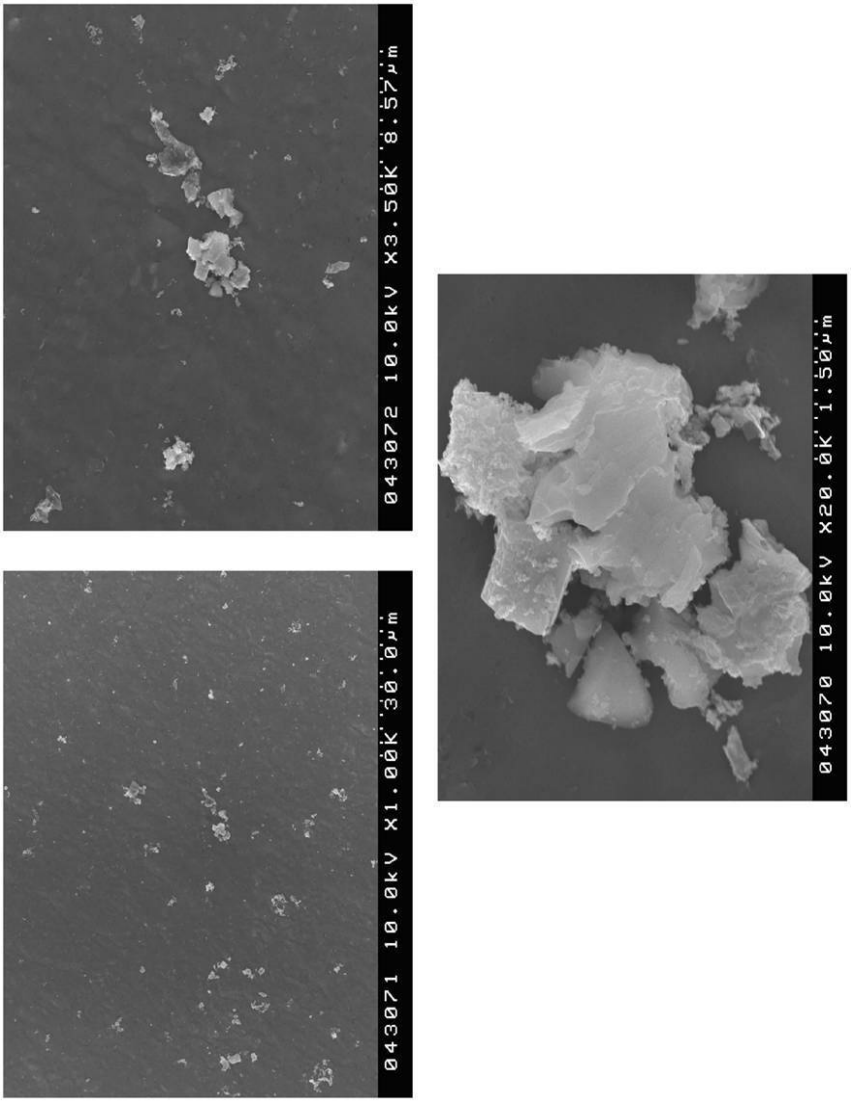
以上説明したように、本発明のＷ－CeO_x触媒は電極活性を発現することが確認されたので、本発明は希少な白金を使用しない燃料電池の開発に大いに貢献することが期待される。

【先行技術文献】
【特許文献】
【００２７】
【特許文献１】再公表公報２００６／００６７３９
【特許文献２】特開２００９－５４２８９
【特許文献３】特開２０１０－２５１２９７
【非特許文献】
【００２８】
【非特許文献１】Electrochimica Acta 56 (2011) 3874-3883

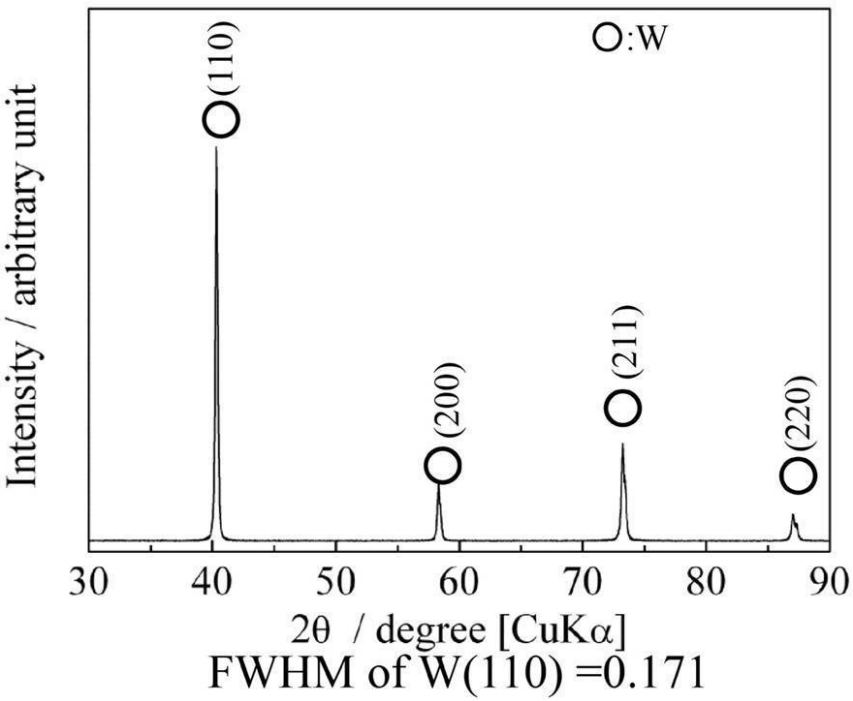
【図１】


043431 10.0kV X1.80K 16.7μm
043433 10.0kV X2.50K 12.0μm
043414 10.0kV X900 33.3μm

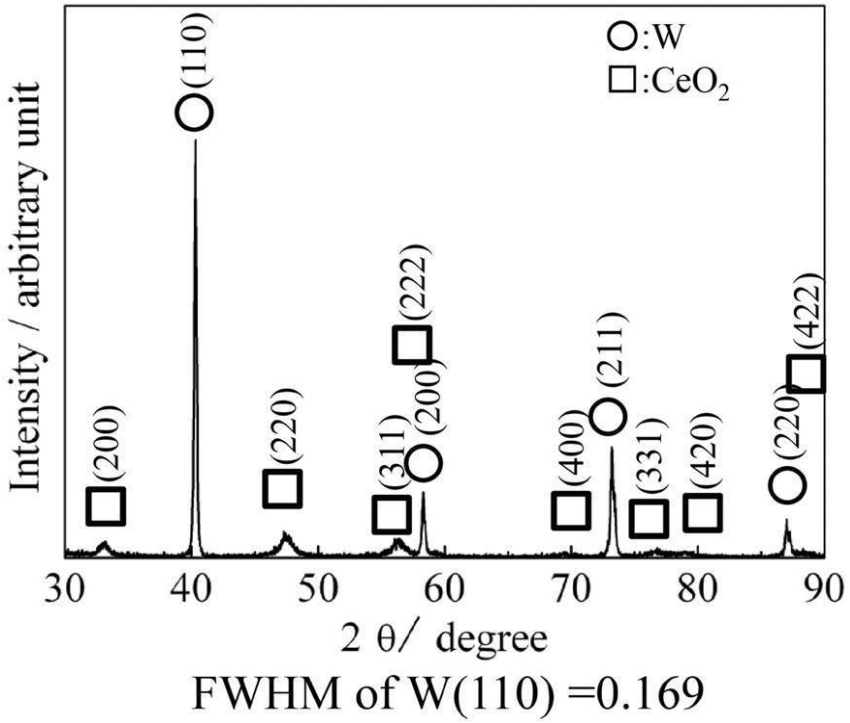
【図２】


043072 10.0kV X3.50k 8.57μm
043071 10.0kV X1.00k 30.0μm
043070 10.0kV X20.0k 1.50μm

【図３】

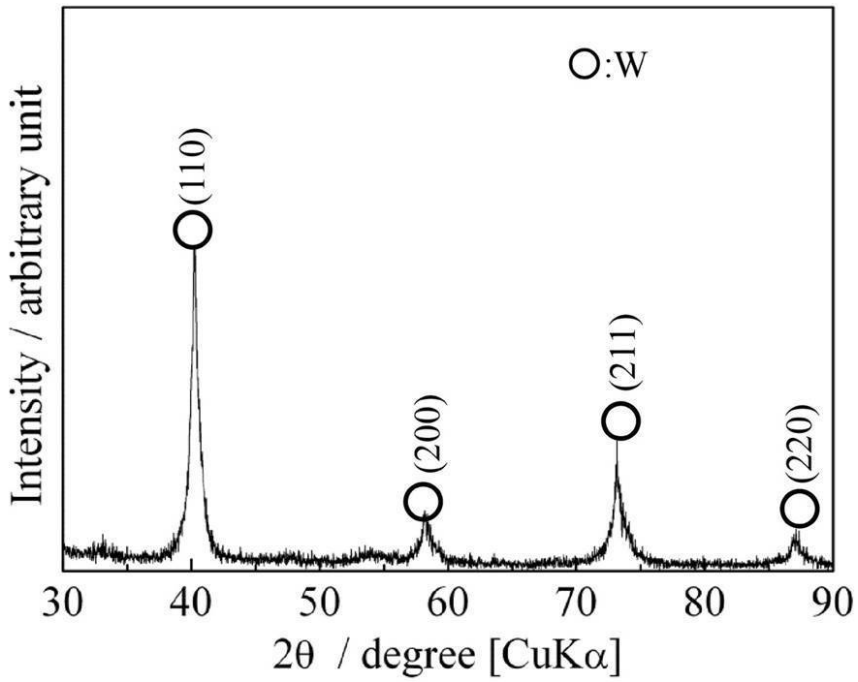

O:W
O(110)
O(200)
O(211)
O(220)
Intensity / arbitrary unit
30
40
50
60
70
80
90
2θ / degree [CuKα]
FWHM of W(110) =0.171

【図４】



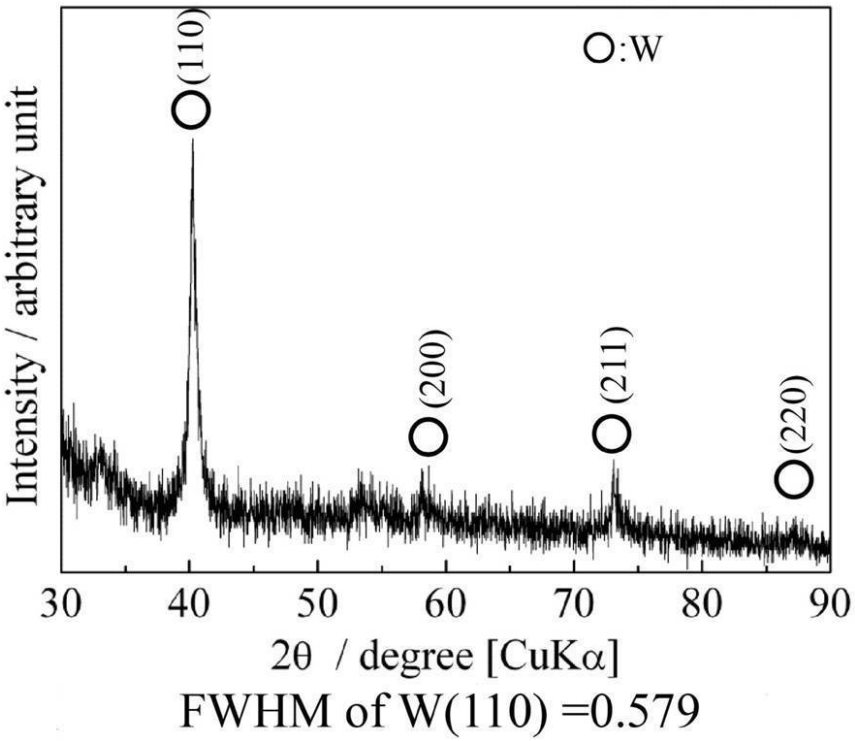
FWHM of W(110) =0.169

【図５】



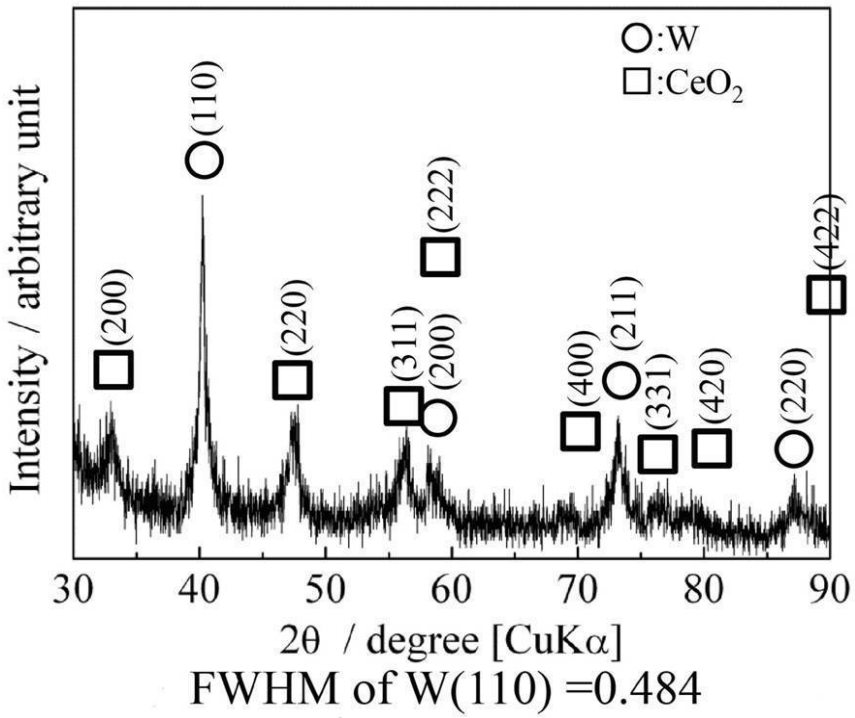
FWHM of W(110) =0.741

【図６】



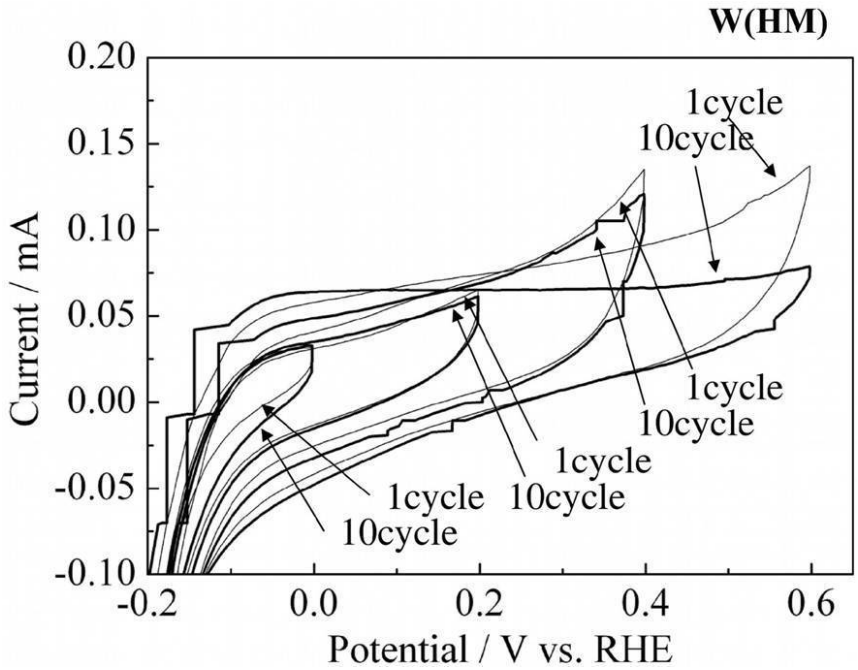
FWHM of W(110) =0.579

【図７】

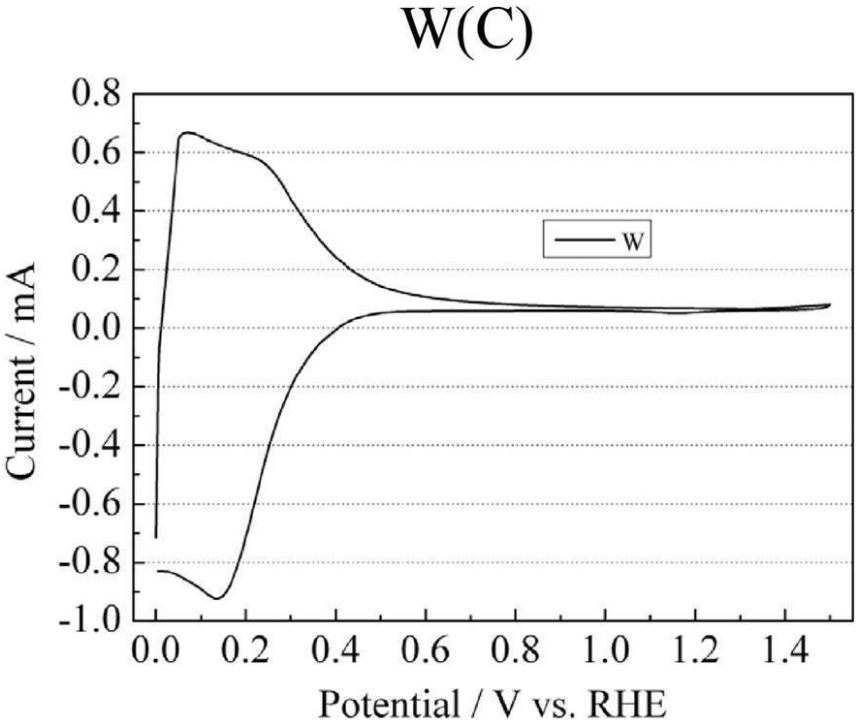


FWHM of W(110) =0.484

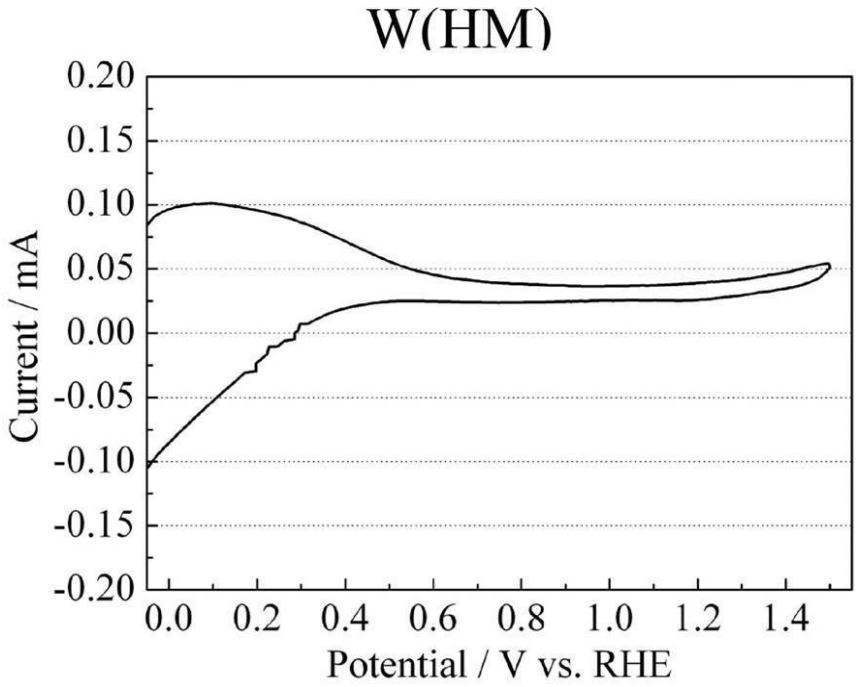
【図８】


W(HM)
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
Current / mA
-0.2
0.0
0.2
0.4
0.6
Potential / V vs. RHE
1cycle
10cycle
1cycle
10cycle
1cycle
10cycle
1cycle
10cycle

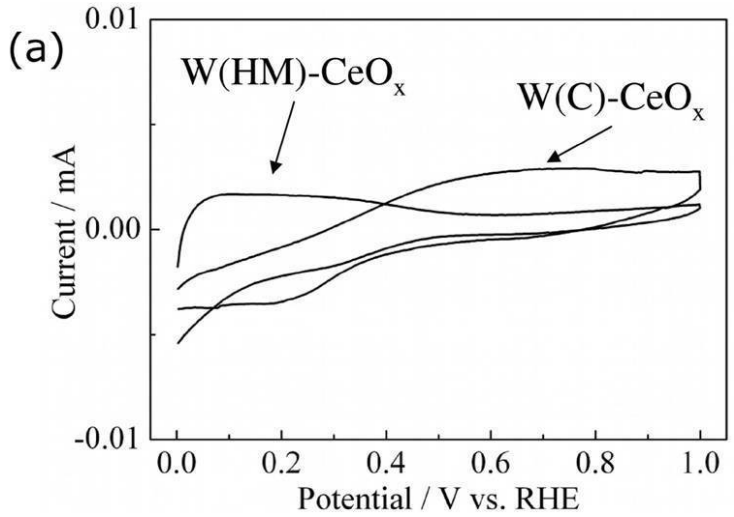
【図９】

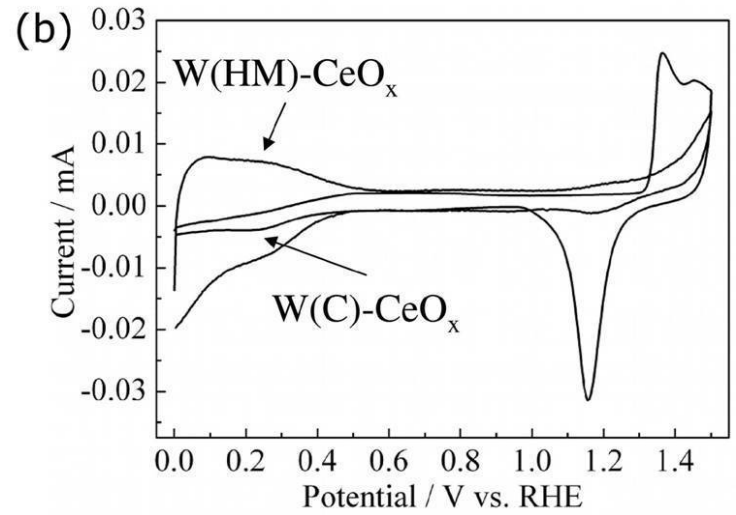

W(C)
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
-0.6
-0.8
-1.0
Current / mA
W
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
Potential / V vs. RHE

【図１０】

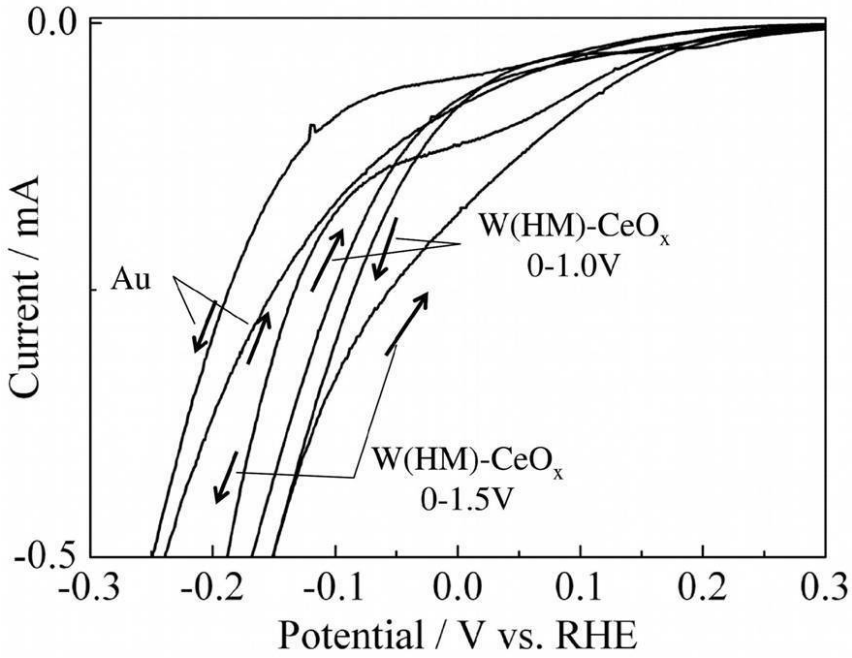

W(HM)
Current / mA
Potential / V vs. RHE
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
-0.05
-0.10
-0.15
-0.20
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4

【図１１】

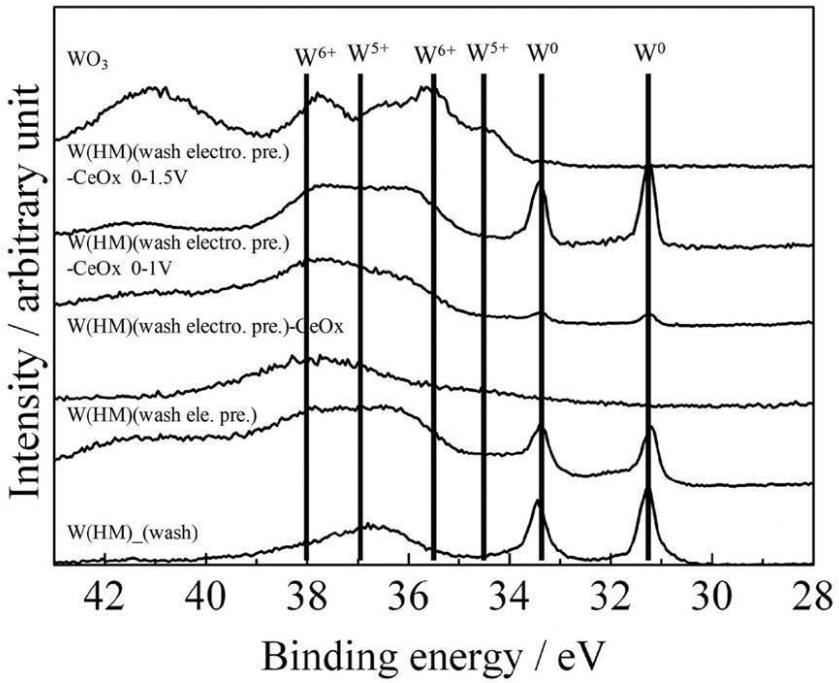

(a)
W(HM)-CeO$_x$
W(C)-CeO$_x$
Current / mA
Potential / V vs. RHE
0.01
0.00
-0.01
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0


(b)
W(HM)-CeO$_x$
W(C)-CeO$_x$
Current / mA
Potential / V vs. RHE
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
-0.02
-0.03
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4

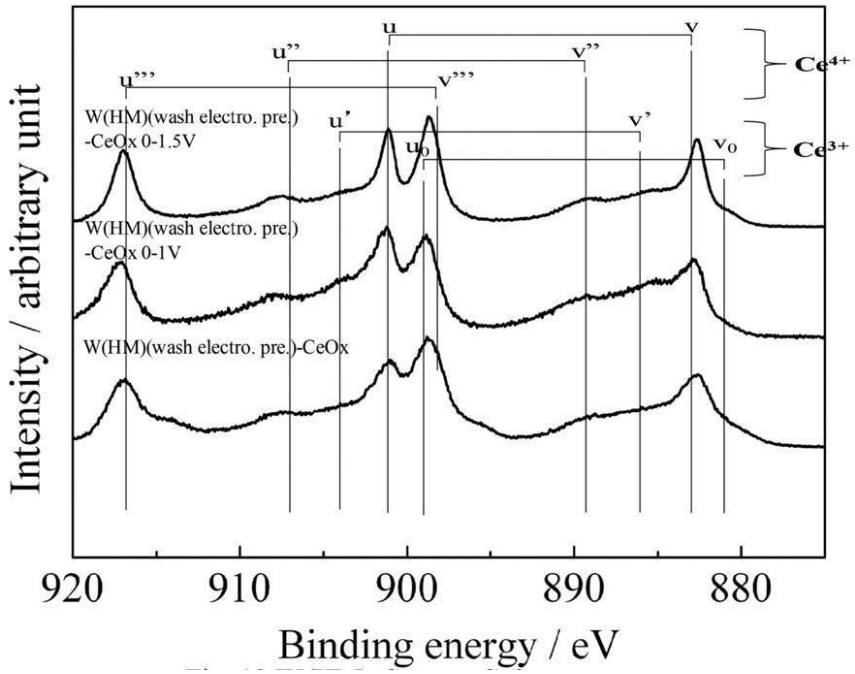
【図１２】


0.0
-0.5
Current / mA
Au
W(HM)-CeO$_x$
0-1.0V
W(HM)-CeO$_x$
0-1.5V
-0.3
-0.2
-0.1
0.0
0.1
0.2
0.3
Potential / V vs. RHE

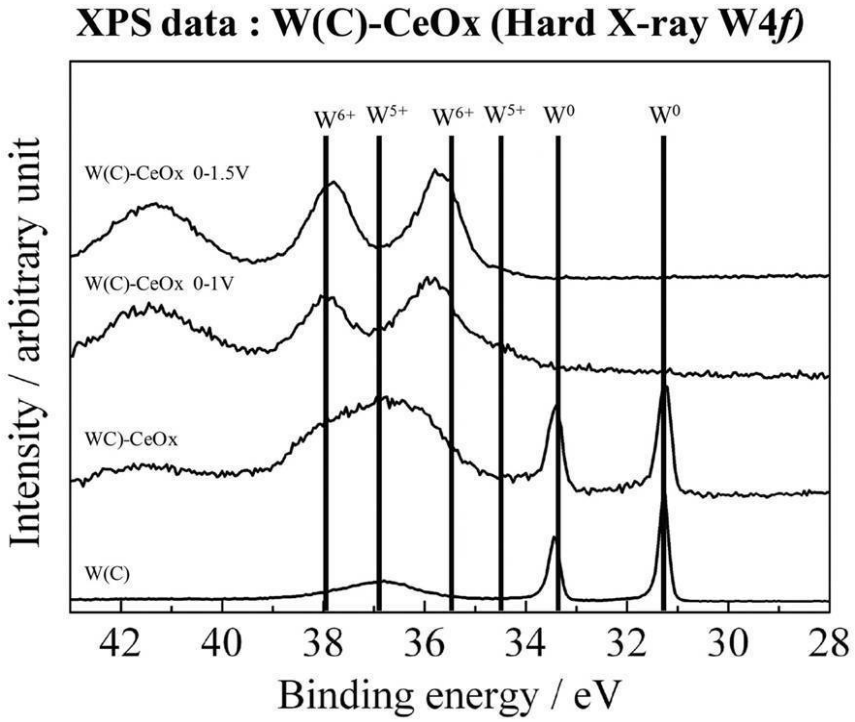
【図１３】


WO$_3$
W^{6+} W^{5+} W^{6+} W^{5+} W^0 W^0
W(HM)(wash electro. pre.)
-CeOx 0-1.5V
W(HM)(wash electro. pre.)
-CeOx 0-1V
W(HM)(wash electro. pre.)-CeOx
W(HM)(wash ele. pre.)
W(HM)_(wash)
Intensity / arbitrary unit
42
40
38
36
34
32
30
28
Binding energy / eV

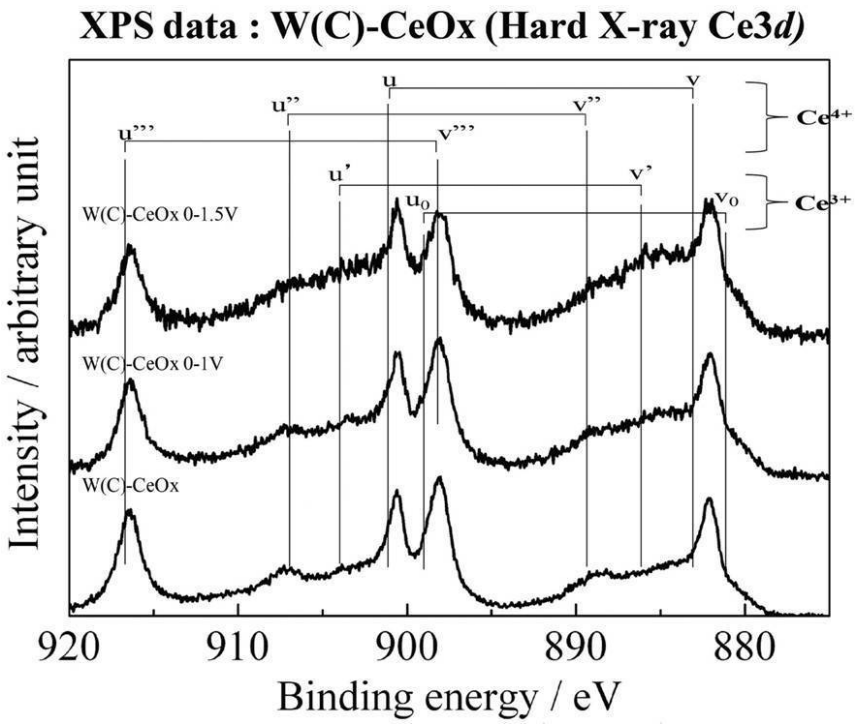
【図１４】


u
v
u''
v''
u'''
v'''
Ce4+
W(HM)(wash electro. pre.)
-CeOx 0-1.5V
u'
v'
u0
v0
Ce3+
W(HM)(wash electro. pre.)
-CeOx 0-1V
W(HM)(wash electro. pre.)-CeOx
Intensity / arbitrary unit
920
910
900
890
880
Binding energy / eV

【図１５】


XPS data : W(C)-CeOx (Hard X-ray W4f)
W6+ W5+ W6+ W5+ W0 W0
W(C)-CeOx 0-1.5V
W(C)-CeOx 0-1V
WC)-CeOx
W(C)
Intensity / arbitrary unit
42
40
38
36
34
32
30
28
Binding energy / eV

【図１６】


XPS data : W(C)-CeOx (Hard X-ray Ce3d)
Intensity / arbitrary unit
Binding energy / eV
920
910
900
890
880
u
v
u''
v''
u'''
v'''
u'
v'
u0
v0
Ce4+
Ce3+
W(C)-CeOx 0-1.5V
W(C)-CeOx 0-1V
W(C)-CeOx