

課題番号 : F-15-NU-0097  
 利用形態 : 機器利用  
 利用課題名(日本語) : XPSによる燃料電池電極触媒の金属価数評価  
 Program Title (English) : Valence state analyses of fuel cell catalysts by XPS  
 利用者名(日本語) : 邨次智<sup>1)</sup>, 唯美津木<sup>2)</sup>  
 Username (English) : S. Muratsugu<sup>1)</sup>, M. Tada<sup>2)</sup>  
 所属名(日本語) : 1) 名古屋大学大学院理学研究科物質科学専攻(化学系)  
 2) 名古屋大学物質国際科学研究センター  
 Affiliation (English) : 1) Department of Chemistry, Graduate School of Science, Nagoya University  
 2) Research Center for Materials Science, Nagoya University

## 1. 概要(Summary)

燃料電池電極触媒を志向したカーボン担体固定化白金(Pt)触媒について、X線光電子分光(XPS)を用い、主にPtの価数について評価を行った。凝集を抑制し、安定に触媒活性を維持することが期待されるカーボン固定化Pt触媒の調製を、Pt錯体前駆体のカーボン固定化、有機ポリマーから成る壁の構築、及びナノクラスター化というプロセスを経て行った。各調製段階での試料についてPt 4f XPSスペクトルによりPt価数を評価したところ、還元操作により、2価のPt錯体を有する構造から0価のPtナノクラスターを有する構造へと変化した。また、有機ポリマーに含まれるN原子の存在をN 1s XPSスペクトルにより確認した。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

in-situ プラズマ照射表面分析装置

### 【実験方法】

Pt錯体の固定化を行った多層カーボンナノチューブ(MWCNT) (A, Pt: 2 wt%)、Aに対し、有機ポリマーとしてポリピロールを積層したMWCNT (B, Pt: 1 wt%)、及びBを573 Kで加熱水素還元したMWCNT (C, Pt 1 wt%)は所属研究室でそれぞれ調製した。これらのサンプル10 mgを錠剤成型機でペレット状に加工してからカーボンテープでサンプルホルダーに固定して、XPS装置に導入し測定した。得られたXPSスペクトルは、AのC 1s XPSスペクトルのピークトップでエネルギー校正を行ったのち、その面積で規格化して比較した。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

A、B、CのPt 4f XPSスペクトルをFig.1(A)に示す。Pt 4f<sub>7/2</sub>のピークに着目すると、A、B、Cのピークトップの束縛エネルギーはそれぞれ72.8、72.6、71.1 eVであり、A、Bのピーク位置は2価のPtのピーク位置に近く、Cのピーク位置は0価のPtのピーク位置に近いことから、A、BではPtは2価、CではPtは0価に近い状態で存在すると考えられる。Pt L<sub>III</sub>端EXAFSよりA、BではPt錯体前駆体の構造を保持していることが分かっており、

TEMよりCではPtナノクラスター(平均粒径約1 nm)となっていることが判明しているため、本調製方法に置いて還元操作により、2価のPt錯体を有する構造から0価のPtナノクラスターを有する構造へと変化したことが推察された。

A、B、CのN 1s XPSスペクトルをFig.1(B)に示す。B、Cではそれぞれ399.9 eV、400.3 eVにピークトップの束縛エネルギーを有するピークが現れ、ピロール環のN原子由来のピークと帰属された。Aではこのエネルギー領域にピークは見られなかったことから、Pt XRF、TGAによる積層量評価の結果と併せて、MWCNT表面上にポリピロールが積層されたことが示唆された。

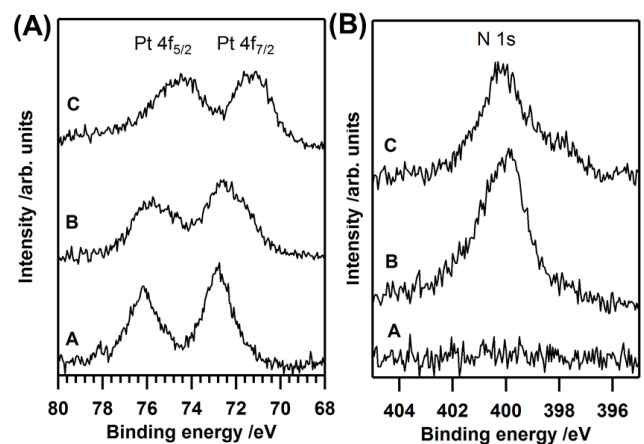


Fig.1. (A) Pt 4f, (B) N 1s XPS spectra of A, B, and C.

## 4. その他・特記事項(Others)

・本研究は、NEDO 及び科研費(挑戦的萌芽研究)の助成を受けている。

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

- 邨次智, 宮本翔太, Kim Chang Kyu, 唯美津木, 錯体化学会第65回討論会, 平成27年9月22日.
- 邨次智, 宮本翔太, 唯美津木, 日本化学会第96春季年会, 平成28年3月25日.

## 6. 関連特許(Patent)

なし。