

三元金属間化合物「ホイスラー合金」の触媒特性

小 嶋 隆 幸*

1. はじめに

触媒機能を支配する因子は様々であるが、反応分子の吸着などの素過程は触媒物質との電子のやり取りであるため、触媒の電子状態が重要となる。また、反応は触媒表面で進行するため、触媒の表面状態が重要である。金属間化合物の電子状態は構成元素の単純混合ではなく、全く新しい状態となる。また、構成元素が規則的に配列した結晶構造が表面にも現れている。したがって、純金属や固溶体合金では得られない触媒機能の発現が期待され、特に近年、注目度が高まっている⁽¹⁾⁻⁽³⁾。

ホイスラー合金は、化学式 X_2YZ で表され $L2_1$ 構造を有する三元金属間化合物群である(図1⁽⁴⁾)^{(5)†}。磁性・スピントロニクス材料、熱電材料、形状記憶合金などとして有名であり、近年はトポロジカル物質としても注目されているが、触媒としては全く研究されていなかった。しかしながら、図1に示すように無数の組み合わせが存在するため触媒としても優れた物質が眠っている可能性がある。また、構成可能元素の豊富さに起因して第四元素置換の自由度(元素種・組成域)が高く、電子状態を精密に制御できるため、触媒機能のチューニングが可能と期待できる。そこで、元々磁性材料を専門としていた筆者は本合金の触媒応用を着想した。

そもそも三元系の金属間化合物自体、触媒としての研究例が殆ど無い。二元系に比べて元素の組み合わせの種類だけでなく、三種の元素が協奏した新機能の発現が期待できるのに何故なのか？ 触媒研究の殆どは化学者によって行われ、液相プロセスによって酸化物などの微粒子上にナノ粒子

を析出させた「担持触媒」が一般に使用される。三元系の金属間化合物において、十分に質の良い担持触媒を合成するためには、条件出しに多大な時間と労力が必要なため、これまでに研究されてこなかったと思われる。一方、アーク溶解などの冶金学的な手法では、三元以上の系であっても安定相ならば大抵は容易に作製できる。したがって、我々日本金属学会こそが三元以上の金属間化合物触媒の開拓に適任である

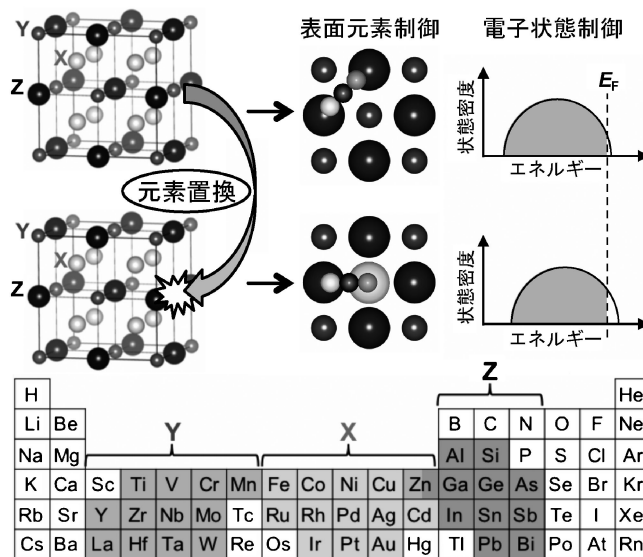


図1 ホイスラー合金の典型的な構成元素、結晶構造および第四元素置換効果の模式図。(文献(4)より；CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

* 東北大学学際科学フロンティア研究所；助教(〒980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉 6-3) Catalytic Properties of Ternary Intermetallic Compounds “Heusler Alloys”; Takayuki Kojima(Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences, Tohoku University, Sendai)

Keywords: heusler alloy, heusler catalyst, intermetallic catalyst, ternary intermetallic, selective hydrogenation, semi hydrogenation, methanol steam reforming, structural change

† X_2YZ は狭義にはフルホイスラー合金と呼ばれ、化学式 XYZ で $C1b$ 構造を持つハーフホイスラー合金やその他の関連物質も広義にはホイスラー合金と呼ばれる⁽⁵⁾。

2020年2月5日受理[doi:10.2320/materia.59.354]

と考えている。以上のような背景に基づいて、様々な元素から成るホイスラー合金を様々な触媒反応に対してスクリーニングしてきた結果を紹介する。

2. CO 酸化反応⁽⁶⁾

本稿で紹介する実験で用いた試料の全ては、アーク溶解法と熱処理により作製したインゴットを乳棒・乳鉢で粉碎して20–63 μm に整粒した粉末であり、常に新しい反応ガスを供給しながら触媒を通過してきたガスを分析する「流通系」で反応試験を行っている。実験条件等の詳細は、本誌に以前執筆した記事を含む既報を参照されたい^{(4)–(8)}。

まずは酸化反応に対する傾向を把握するため、CO 酸化 ($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$) についての触媒反応試験を行った。自動車のエンジンをはじめとする様々な燃焼器から発生する有害な CO ガスや水素などの燃料中の CO 不純物を除去するために重要な反応であるが、触媒の表面積が小さくても温度を上げれば反応するため、冶金学的に作製した試料でも評価し易

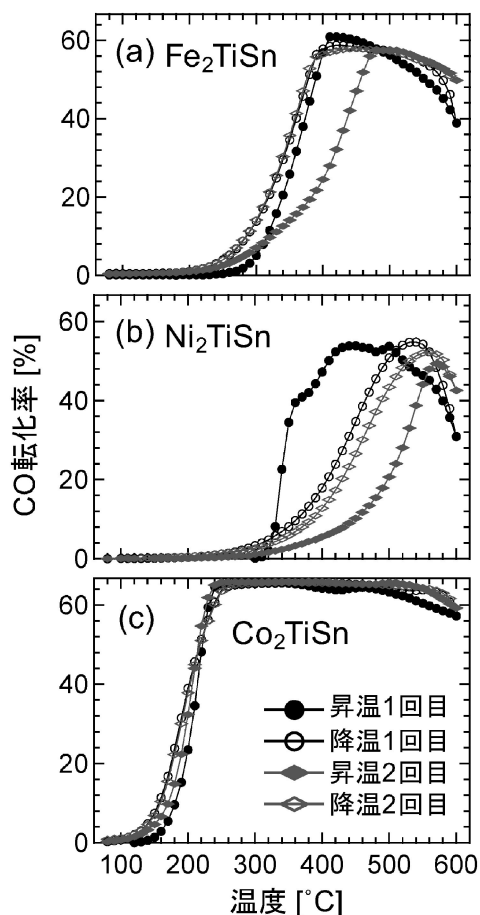


図2 (a) Fe_2TiSn , (b) Ni_2TiSn および (c) Co_2TiSn の CO 酸化反応に対する触媒特性。CO リッチ組成の混合ガス[1.2%CO/0.4% O_2 /98.4%He]を用いたため CO 転化率(反応率)は最大66.7%。(転載許可⁽⁶⁾): <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.6b00299>; 再利用には ACS の再許可が必要)

い。12種類のホイスラー合金($\text{X}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ or Cu ; $\text{Y}=\text{Ti}, \text{Mn}$ or Fe ; $\text{Z}=\text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}$ or Sn)について触媒特性を評価したところ、 X_2TiSn , X_2TiAl および X_2MnSn において X を変えた場合の活性の序列が、純 Fe, 純 Co, 純 Ni および純 Cu の活性の序列と似ており、X が主に活性を担っていることが示唆された。反応温度を昇降させた場合は、殆どの試料で図2(a), (b)のようなヒステリシスが観測された。CO と O_2 の消費量の比を見積もると、特に高温において過剰に O_2 が消費、即ち試料が不可逆的に酸化されていることがわかった。一方、図2(c)に示すように Co_2TiSn は殆どヒステリシスを示さず、耐酸化性に優れていた。したがって、Y と Z を適切に選択することにより、活性だけでなく安定性も制御できることがわかった。

3. アルキン水素化⁽⁴⁾⁽⁶⁾

(1) スクリーニング

次に、還元反応に対する傾向を把握するため、アルキンの水素化 ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ (アルキン) + $a\text{H}_2 \rightarrow b\text{C}_n\text{H}_{2n}$ (アルケン) + $(a-b)/2\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (アルカン)) についての触媒反応試験を行った。炭化水素の水素化は石油化学産業をはじめとする様々な分野において重要であり、特に炭素数が少ないアセチレン (C_2H_2)/エチレン (C_2H_4)/エタン (C_2H_6) 系とプロピレン (C_3H_4)/プロピレン (C_3H_6)/プロパン (C_3H_8) 系は、常圧・常温付近において気体で異性体がプロパジエン ($\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$) しかなく、モデル反応として取り扱い易い。表面積が小さくても反応するため、冶金学的に作製した試料の基礎的な特性評価に適している。しかしながら、殆どのホイスラー合金は活性を示さなかった⁽⁶⁾。試験前に水素フロー下で、600°C・1 h の熱処理を行っていたが、Al, Si および Ti の表面自然酸化膜を除去できなかったことが原因と考えられる。Sn を含む合金では Sn が表面偏析していた可能性もある。酸化膜残留や表面偏析が生じなかったと思われる Co_2 (Mn or Fe)(Ga or Ga) が触媒活性を示した。[1% C_3H_4 /55% H_2 /44%He]混合ガスを反応ガスに用いた場合、純 Fe および純 Ge は活性を示さなかったにもかかわらず、 Co_2FeGe の活性は純 Co よりも高かった⁽⁶⁾。金属間化合物になって形成した新しい電子状態が純 Co のものよりも本反応に適していたと示唆される。

(2) 選択水素化

通常の触媒では、生成したアルケンにさらに水素が付加してアルカンとなるが、アルケンだけを選択的に得ることは工業的に重要である(選択水素化)。例えば、エチレンやプロピレンといったアルケンを重合してポリエチレンやポリプロピレンを製造する際に微量のアルキン不純物が重合を阻害するため、アルケン原料には水素を付加せずアルキン不純物だけに水素を付加する触媒反応プロセスが実施されている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。このような反応に対し、 Co_2MnGe および Co_2FeGe が高いアルケン選択性を示した⁽⁴⁾。図3(a1–b2)は

[0.1% C_nH_{2n-2} /10% C_nH_{2n} /40% H_2 /49.9%He]混合ガスを反応ガスに用いた場合の結果であり、アルケン選択率(生成物中のアルケンの割合)が高いことがわかる。通常の触媒は図3(c1, c2)の Co_2FeGa のように、アルキン転化率(反応率)の増大に伴い選択率が減少する。これは強く吸着したアルキンの減少に伴いアルケンが吸着できるようになるためであるが、 Co_2MnGe と Co_2FeGe では選択率の減少が見られなかった。図4はアルキンだけを反応させた場合(a1, b1, c1)とアルケンだけを反応させた場合の結果(a2, b2, c2)であり、 Co_2MnGe と Co_2FeGe はアルケンをアルカンにする能力を本質的に有していないことが明らかとなった。工業的に使用されるPd系触媒は、このようなintrinsicな選択性は有しておらず、温度、圧力、水素濃度、反応阻害剤(CO)導入などの条件を精密に制御して選択水素化を達成しているが⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾、これらのホイスラー合金では如何なる条件下でも選択水素化が可能と期待できる。

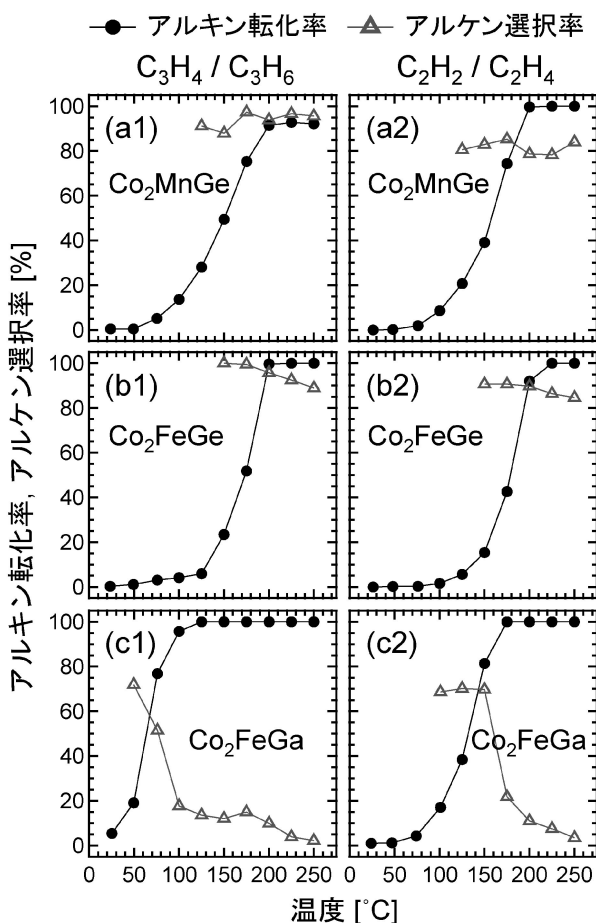


図3 (a1, a2) Co_2MnGe , (b1, b2) Co_2FeGe および (c1, c2) Co_2FeGa のアルキン選択水素化反応に対する触媒特性。(a1, b1, c1)は[0.1% C_3H_4 /10% C_3H_6 /40% H_2 /49.9%He], (a2, b2, c2)は[0.1% C_2H_2 /10% C_2H_4 /40% H_2 /49.9%He]混合ガスをを用いた反応。(文献(4)より; CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

(3) 第四元素置換効果

(a) アルキン水素化特性の変化

第四元素置換効果の一例として、 Co_2FeGe のFeをMnで置換した場合とGeをGaで置換した場合の結果を図5に示す。図5(a)に示すように、置換量に応じて触媒特性が系統的に変化した。Mn置換ではアルケン選択率を維持したままアルキン反応速度が向上した。Ga置換では選択率が減少する代わりに反応速度が大幅に向上した。

(b) 電子状態変化の寄与

電子状態と触媒機能の関係においては、電子状態密度曲線におけるdバンドの平均エネルギーで定義される「dバンド中心(ϵ_d)」が重要な指標の一つとされる⁽¹¹⁾。図6に示すように、触媒金属に化学吸着した分子の反結合性軌道のエネルギー位置が触媒の ϵ_d に依存するため、 ϵ_d が低いと反結合性軌道の占有率が増えて結合が弱くなり、 ϵ_d が高いと空きが

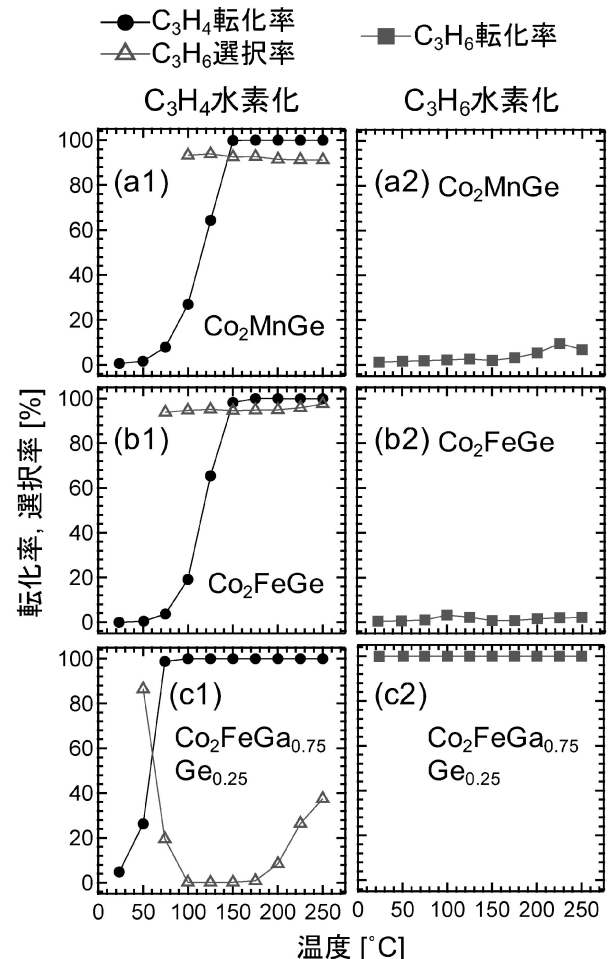


図4 (a1, a2) Co_2MnGe , (b1, b2) Co_2FeGe および (c1, c2) $Co_2FeGa_{0.75}Ge_{0.25}$ の(a1, b1, c1) C_3H_4 水素化(原料ガス: 0.1% C_3H_4 /40% H_2 /59.9%He) および(a2, b2, c2) C_3H_6 水素化(0.1% C_3H_6 /40% H_2 /59.9%He)に対する触媒特性。(文献(4)より; CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

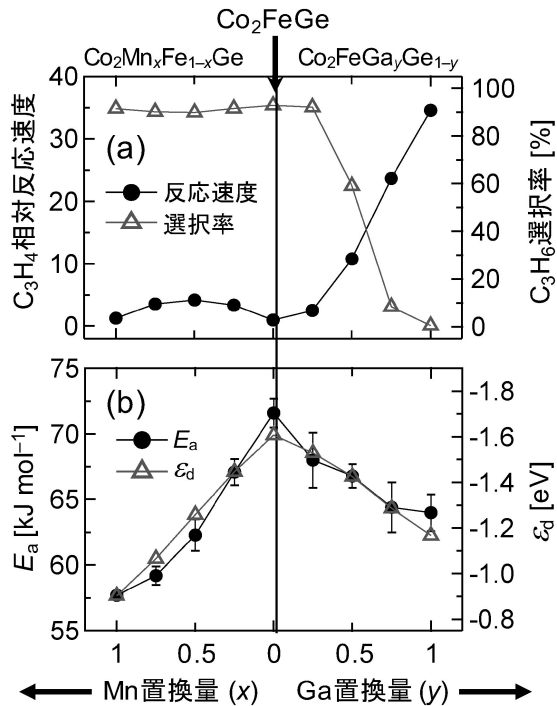


図5 [0.1% C₃H₄/40% H₂/59.9% He] を用いた反応において、Co₂FeGe の Fe を Mn で置換した場合(左)と Ge を Ga で置換した場合(右)の触媒特性変化。(a) 50°C における C₃H₄ 反応速度の Co₂FeGe を基準とした相対値および 200°C における C₃H₆ 選択率、(b) 見かけの活性化エネルギー (E_a) およびバルクを仮定して計算した *d* バンド中心 (ε_d)。 (文献(4)より; CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

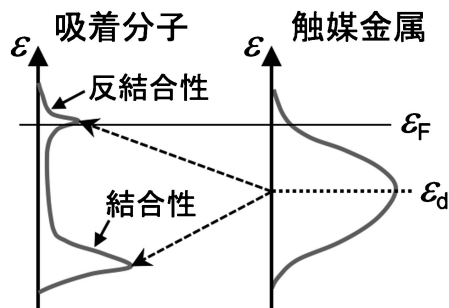


図6 触媒金属とその表面に吸着した分子の電子状態密度曲線の模式図。ε_F: フェルミ準位。

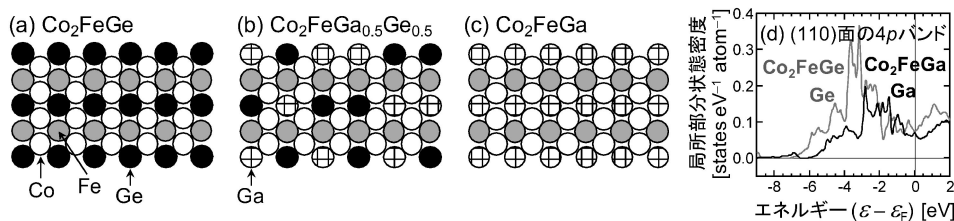


図7 (a) Co₂FeGe, (b) Co₂FeGa_{0.5}Ge_{0.5}, (c) Co₂FeGa の(110)面の模式図, (d) Co₂FeGe と Co₂FeGa の(110)面について計算した Ge および Ga の 4*p* バンドの部分状態密度曲線。(文献(4)より; CC BY-NC ライセンス <http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0>)

増えて結合が強くなる。したがって、吸着エネルギーや活性化エネルギーが ε_d に依存し、触媒特性が変化する。実際、第四元素置換した試料の見かけの活性化エネルギー (E_a) も ε_d に依存して変化した(図 5(b))。E_a と ε_d がこれほど良く相関しているデータは他に見たことがなく、電子状態を微制御できるホイスラー合金だからこそ得られた結果であり、触媒機能チューニングが可能なが示された。また、*d* バンド中心という概念がざっくりとしているように、電子状態と触媒機能の関係は詳しく解明されていないが、ホイスラー合金の電子状態微制御性を利用すれば、詳細を明らかにしていけると考えている。

Mn 置換した場合、E_a は単調に減少したのに反応速度は単調増加しなかった原因は未解明であるが、素過程におけるエンタルピー変化とエントロピー変化の補償効果や ε_d 以外の電子状態因子が寄与している可能性があり、解明に取り組んでいる。

(c) 表面元素種変化の寄与

Ga 置換した場合はアルケン選択性が大きく低下した一方で反応速度が大きく増大した。したがって、Ga と Ge の違いが選択性を左右すると考えられる。Pd 系実用触媒においては、析出炭素種などに囲まれた狭い活性サイトが形成され、サイズが小さなアルキンは吸着できるがサイズが大きなアルケンには吸着し難くなるため選択性が発現すると考えられている⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾。そこで、Ge は炭化水素種を吸着できないが Ga はできると考えれば Ga 置換効果を説明できる。図 7 に示すように、Co₂FeGe では Co と Fe から成る吸着可能サイトが吸着能を持たない Ge の存在によって狭められているが (a), Ge が吸着能を持つ Ga に置き換わることで吸着可能サイトが広がり (Co-Fe-Ga のようなサイトも形成) (b, c), アルケンが吸着し易くなる。実際、図 7(d) に示すように、Ga の方が Ge よりも *p* バンドのエネルギーが高く、分子吸着能が高いことが *d* バンド中心理論から類推される。また、Ga 置換により、単純に吸着可能サイトの数が増えるため、選択性が低下した一方で表面積当たりの反応速度が向上したと考えられる。このように、全体の電子状態変化だけでなく、表面露出元素を別の元素に置き換えること自体の直接的効果により触媒機能を制御できることがわかった。これは他分野には無い触媒ならではの効果であり、ホイスラー合金の可能性がさらに広がった。

4. メタノール水蒸気改質⁽⁷⁾

水素エネルギー社会においては、水素を高密度に貯蔵、安全に輸送して取り出す必要がある。その候補の一つがメタノールとして水素を貯蔵・輸送し、水蒸気改質($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$)により取り出す方法である。金属間化合物触媒を本反応に適用した研究例は多く⁽¹⁾⁻⁽³⁾、ホイスラー合金の触媒特性も調べてみることにした。

14種類の合金について反応試験を行った結果、図8(a)の Co_2MnGe のように、多くの合金は 500°C 以上の高温でなければ H_2 を生成しなかった。図8(b)の Cu_2TiAl のように 600°C でも全く反応しない合金もあった。活性を示した合金の殆どは図9のような微粒子析出などの構造変化を起こしていた。多くの場合、特に8-10族金属触媒では、反応の最初のステップはメタノールの分解($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{CO}$)とされるが、この反応は粒径が小さいほど表面積当たりの反応速度が高い、即ち粒径が大きくなると反応速度が大幅に低下する「構造敏感反応」であるため、 $20\text{--}63\ \mu\text{m}$ の粉末では反応せず、微粒子析出などにより活性が発現したものと思われる。特に Ni_2TiAl では微粒子析出が顕著であり(図9(a))、図8(c)のように高温で高い活性を発現し、温度を 400°C に下げても昇温時に比べて高い活性を維持した。 Ni_3Al を触媒に用いたメタノール分解の研究では、Alの選択酸化を通じたNi微粒子の析出が報告されている⁽¹²⁾。 Ni_2TiAl も同様と考えたが、こちらでは表1に示す表面組成の変化が示唆するようにTiが選択的に酸化されていた。 Co_2TiAl も同様の触媒特性と微粒子析出を示した。一方、同じく X_2TiAl 系の Cu_2TiAl ではCu微粒子が析出しなかったため活性が発現しなかった。表2に示すように、酸化による自由エネルギー変化(ΔG°)は、CoとNiは殆ど同程度であるが、Cuは比較的差があるため、酸化による構造変化の挙動が異なると考えている。 Co_2MnSn と Ni_2MnSn 、 Co_2TiSn と Ni_2TiSn の構造変化もそれぞれ似ていたが、 Fe_2TiSn は $(\text{Co or Ni})_2\text{TiSn}$ とは全く異なる挙動を示した。Feの酸化による ΔG° もCoおよびNiとは比較的差があるためと考えられる。したがって、

構成元素の酸化を通じた微粒子析出などの構造変化は、構成元素の被酸化性のバランスによって傾向が決まることが示唆された。以上の結果を踏まえ、 Ni_2TiAl について触媒反応前に $[1\%\text{O}_2/99\%\text{He}]$ ガスフロー下で $500^\circ\text{C} \cdot 1\text{h}$ の熱処理を行ったところ、微粒子析出が促進され(図9(b))、活性を大幅に向上することができた(図8(d))。 Co_2TiAl も同様の結果を示した。

しかしながら、多くの合金における H_2 以外の主生成物はCOであり、殆どメタノールの分解だけが生じていた。一方、

(a) O_2 前処理無し (b) O_2 前処理有り

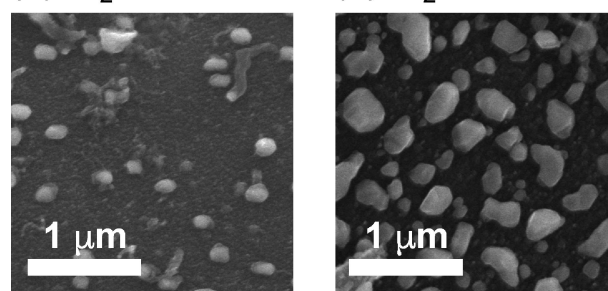


図9 Ni_2TiAl 触媒のメタノール水蒸気改質反応試験後の走査電子顕微鏡像。(a) O_2 前処理無し、(b) O_2 前処理有り。

表1 メタノール水蒸気改質反応試験前後の触媒試料の表面組成[%](金属成分のみ)。X線光電子分光による半定量解析値。(転載許可(7): <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.9b01837>; 再利用にはACSの再許可が必要)

合金	状態	X	Y	Z
Co_2MnGe	反応前	51	43	6
	反応後	0	100	0
Cu_2TiAl	反応前	13	11	76
	反応後	4	41	56
Ni_2TiAl	反応前	8	19	74
	反応後	13	36	51
	O_2 処理・反応後	55	31	17

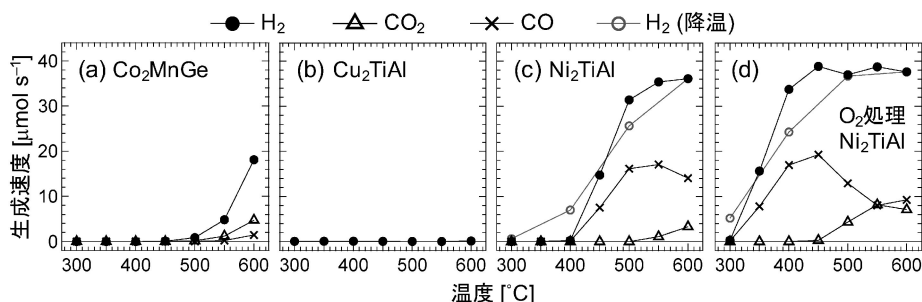


図8 (a) Co_2MnGe 、(b) Cu_2TiAl 、(c) Ni_2TiAl および (d) O_2 前処理した Ni_2TiAl のメタノール水蒸気改質反応に対する触媒特性(ガス種の生成速度)。モル比 $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 3$ の混合液体原料を約 $0.07\ \text{g min}^{-1}$ で導入し加熱気化して反応させた。(c) および (d) については降温時の H_2 生成速度もプロットした。(転載許可(7): <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.9b01837>; 再利用にはACSの再許可が必要)

表2 400°Cにおける酸化物の標準生成自由エネルギー (ΔG°) [kJ (O₂ 1 mol)⁻¹]. (転載許可(7): <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsomega.9b01837>; 再利用にはACSの再許可が必要)

元 素	酸化物	ΔG°
Fe	Fe ₃ O ₄	-444
Co	CoO	-373
Ni	NiO	-355
Cu	Cu ₂ O	-239
Ti	TiO ₂ (ルチル)	-821
Mn	MnO	-665
Al	Al ₂ O ₃ (α)	-976
Ge	GeO ₂ (六方晶)	-437
Sn	SnO ₂	-442

Mnを含む合金の全ては、図8(a)のCo₂MnGeのように主にCO₂を生成した。これらの全てにおいて、水性ガスシフト反応(CO + H₂O → H₂ + CO₂)を促進するMnOが反応試験中に形成され、トータルで水蒸気改質が達成されていることが明らかとなった。このように、構成元素の組み合わせによって主に酸化を通じた多種多様な構造変化が観察された。この性質を利用すれば、ホイスラー合金を前駆体として複数の相から成る複合機能触媒を開発できる可能性がある。ホイスラー合金に限らず金属間化合物を前駆体に用いる場合、三元以上の多元系でも構成元素が原子レベルで均一に配列しているため、処理後の状態にムラができにくいことが期待される。

5. お わ り に

本稿で紹介した以外にも2-プロパノールの脱水素およびCOのメタン化反応に対する研究も進めている⁽¹³⁾。また、メチルシクロヘキサノール(MCH)の脱水素とその逆反応であるトルエンの水素化についても調べたが、全く反応が進行しなかった。これら六員環を持つ分子は安定性が高く、特にMCH脱水素を十分に進行できるのはPt系ナノ粒子くらいである。したがって、20–63 μmの粉末(表面積0.1 m² g⁻¹程度)で反応を起こすのは困難だったものと考えている。MCH脱水素は極端な例であるが、同様に安定なN₂の三重結合を切断しなければならないアンモニア合成であっても、優れた金属間化合物触媒(LaCoSi, LaRuSi)であれば表面積1 m² g⁻¹程度の粉末で高い活性が得られている⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾。金属間化合物は一般に脆いため、ボールミルを用いれば表面積1 m² g⁻¹以上に容易に粉碎できる。したがって、反応原料が極端に安定な分子でなければ、大抵の反応に対して冶金学的手法によるスクリーニングが可能と考えている。

スクリーニングにより優れた触媒を発見した場合、実用化のためには比表面積を大きくしなければならない。一般的な形態は担持ナノ粒子であり、三元金属間化合物の合成は困難と先述したが、あくまで「条件出しが大変」なだけで不可能ではない。担持型を用いてスクリーニングするのは現実的でないが、開発したい系が明確に決まっている場合、「頑張れ

ば」合成できるだろう。事実、Co₂FeGaおよびCu₂NiSnについては、L2₁構造で異相が少なく粒径とその分布が十分に小さい担持ナノ粒子が合成されている^{(16)–(21)}。これまでは、三元金属間化合物のナノ粒子を作っても明確な応用先が無かったため試み自体が少ないだけで⁽⁵⁾⁽²⁰⁾、今後は触媒としての研究開発が増えていくと期待している。

筆者が本研究に着手したのは2014年であるが、殆ど同時にNi₂MnGaとCo₂CrGeによるアンモニア分解の理論研究⁽²²⁾と担持ホイスラー触媒の開発スクリーニング⁽²³⁾が試みられていたようである⁽⁵⁾。BASFによる後者は良質な試料が得られていなかったが、後にCu₂NiSnを合成している⁽²¹⁾。最近では、Ni₂FeGaによるメタノール合成⁽²⁴⁾およびCo₂CrGe⁽²⁵⁾によるアンモニア分解の実験研究が報告されている。他の三元系でも、RTX系(R:希土類, T:遷移金属, X:pブロック元素)で上述のアンモニア合成触媒が最近発見されており⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾、ホイスラー合金を含む三元金属間化合物において、今後多くの新規触媒が発見・開発されていくと期待している。

本研究を遂行するにあたって、研究環境と貴重な助言を提供いただき、議論していただきました東北大学多元物質科学研究所の蔡安邦教授(2019年5月25日逝去)ならびに亀岡聡准教授に深く感謝を申し上げます。また、3.(3)(b)の電子状態計算は鹿児島大学の藤井伸平教授に実施していただき、研究の一部は服部報公会、岩谷直治記念財団、野口研究所、東北大学領域創成研究プログラム、科研費基盤研究(B)(19H02452)による支援により行われました。厚く御礼申し上げます。なお、本稿を部分的に基にして、他雑誌掲載の英文総説⁽²⁶⁾の一部を執筆したことを明記しておく。

文 献

- (1) A. P. Tsai, S. Kameoka and Y. Ishii: J. Phys. Soc. Jpn., **73** (2004), 3270–3273.
- (2) A. P. Tsai, S. Kameoka, K. Nozawa, M. Shimoda and Y. Ishii: Acc. Chem. Res., **50**(2017), 2879–2885.
- (3) S. Furukawa and T. Komatsu: ACS Catal., **7**(2017), 735–765.
- (4) T. Kojima, S. Kameoka, S. Fujii, S. Ueda and A.-P. Tsai: Sci. Adv., **4**(2018), eaat6063.
- (5) T. Kojima, S. Kameoka and A.-P. Tsai: Sci. Technol. Adv. Mater., **20**(2019), 445–455.
- (6) T. Kojima, S. Kameoka and A.-P. Tsai: ACS Omega, **2**(2017), 147–153.
- (7) T. Kojima, S. Kameoka and A.-P. Tsai: ACS Omega, **4**(2019), 21666–21674.
- (8) 小嶋隆幸: まてりあ, **57**(2018), 224–229.
- (9) A. Borodziński and G. C. Bond: Catal. Rev., **48**(2006), 91–144.
- (10) A. Borodziński and G. C. Bond: Catal. Rev., **50**(2008), 379–469.
- (11) J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt and T. Bligaard: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **108**(2011), 937–943.
- (12) D. H. Chun, Y. Xu, M. Demura, K. Kishida, D. M. Wee and T. Hirano: J. Catal., **243**(2006), 99–107.
- (13) 黄金崎琢也, 小嶋隆幸, 亀岡聡, 蔡安邦: 日本金属学会秋期講演大会概要集(2019), 129.
- (14) Y. Gong, J. Wu, M. Kitano, J. Wang, T.-N. Ye, J. Li, Y.

Kobayashi, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, H. Yang, T. Tada and H. Hosono: *Nat. Catal.*, **1**(2018), 178–185.

(15) J. Wu, J. Li, Y. Gong, M. Kitano, T. Inoshita and H. Hosono: *Angew. Chem. Int. Edit.*, **58**(2019), 825–829.

(16) L. Basit, C. Wang, C. A. Jenkins, B. Balke, V. Ksenofontov, G. H. Fecher, C. Felser, E. Mugnaioli, U. Kolb, S. A. Nepijko, G. Schönhense and M. Klimenkov: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**(2009), 084018.

(17) C. Wang, L. Basit, Y. Khalavka, Y. Guo, F. Casper, T. Gasi, V. Ksenofontov, B. Balke, G. H. Fecher, C. Sønnichsen, Y.-K. Hwu, J.-J. Lee and C. Felser: *Chem. Mater.*, **22**(2010), 6575–6582.

(18) C. H. Wang, Y. Z. Guo, F. Casper, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser and Y. Hwu: *Appl. Phys. Lett.*, **97**(2010), 103106.

(19) C. Wang, F. Casper, Y. Guo, T. Gasi, V. Ksenofontov, B. Balke, G. H. Fecher, C. Felser, Y.-K. Hwu and J.-J. Lee: *J. Appl. Phys.*, **112**(2012), 124314.

(20) C. Wang, J. Meyer, N. Teichert, A. Auge, E. Rausch, B. Balke, A. Hütten, G. H. Fecher and C. Felser: *J. Vac. Sci. Technol. B*, **32**(2014), 020802.

(21) S. Ernst, O. Malter, A. Schuessler, K. Braunsman, N. Trukhan and U. Mueller, inventor; BASF, SE, assignee: United States patent US 2019/0358613 A1. (2019), Nov. 28.

(22) N. M. Senanayake: Master's Thesis, Bowling Green State

University (US), (2016).

(23) U. Mueller, A. Sundermann, N. Trukhan, S. Maurer, S. Ernst, N. Paluch, O. Malter and A. Schuessler, inventor; BASF, SE, assignee: United States patent US 2018/0243691 A1. (2018), Aug. 30.

(24) T. E. L. Smitshuysen, M. R. Nielsen, T. Pruessmann, A. Zimina, T. L. Sheppard, J. D. Grunwaldt, I. Chorkendorff and C. D. Damsgaard: *ChemCatChem*, (in press).

(25) H. Chao, T. C.-K. Yang, S.-F. Wang and S. Q. Lu: *ECS Trans.*, **91**(2019), 361–365.

(26) T. Kojima, S. Kameoka and A.-P. Tsai: *KONA Powder Part. J.*, (in press).



小嶋隆幸

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★

2013年3月 東北大学大学院工学研究科博士課程修了
 2013年4月 東北大学金属材料研究所 博士研究員
 2014年4月 東北大学多元物質科学研究所 博士研究員

2015年1月 現職
 専門分野：触媒材料，磁性材料
 ◎磁性薄膜の研究で学位を取得し，2014年からは触媒を主に研究。
 分野にとらわれず「材料(物質)」を基軸とした独自の発想による研究を推進したい。

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★