

固体高分子型燃料電池用高活性・高耐久性 Pt コア-シェル触媒の開発

大門 英夫¹⁾ 稲葉 稔²⁾

1. はじめに

地球環境保全の観点から、二酸化炭素を排出することなく高効率な電気エネルギー変換システムが求められている。固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)は水素ガスと大気中の酸素ガスを化学反応させて水を生成し、その化学反応で生じるエネルギーを直接電気エネルギーとして高効率に取り出すクリーンエネルギー変換デバイスである。PEFCは常温から約80°Cの温度領域で発電可能な燃料電池であり、2009年より1 kW級の家庭用コージェネレーションシステム(ENE・FARM)が商品化され、2014年からはPEFCを搭載した燃料電池自動車(Fuel Cell Vehicle: FCV)の市販が開始された。

PEFCでは水素と酸素から水を生成する化学反応を促進させるため、アノードとカソードに白金(Pt)触媒が使用されている。Pt触媒上のカソード反応である酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)はアノードでの水素酸化反応に比べて過電圧(反応抵抗)が大きいため、カソードではより多くのPt触媒が使用されている(アノードで0.05–0.1 mg/cm², カソードで0.3–0.5 mg/cm²)⁽¹⁾。しかし、Ptは希少で高価な貴金属であるため(3,836 ¥/g, 2020年2月)、FCVを本格的に普及させるにはPEFCカソードでのPt使用量を削減し、低コスト化を図ることが重要な研究課題である。

同志社大学では2008年からFCVのPEFCに使用されるPt触媒量を現在(2008年当時)の1/10(目標: 0.1 g/kW)に削減することを目的に、産官学の研究機関と連携してNEDO「低白金化技術」と「先進低白金化技術」プロジェクトを推進している。Pt使用量の削減にはPt触媒のORR活性とその利用率を高める必要があり、我々は異種金属コア粒

子表面にPt単原子層(Pt Mono Layer: Pt_{ML})シェルを設けたPtコアシェル触媒に着目して研究開発を行っている^{(2)–(9)}。本稿では、現在注力しているカーボン担持PdコアPtシェル触媒(Pt/Pd/C触媒)についてその高活性化と高耐久性化に加え、量産化に適した触媒合成法について解説する。

2. Pt コアシェル触媒の特徴

Ptコアシェル触媒の第一の特徴は、Pt_{ML}シェルを異種金属粒子の表面に設けているため、高価なPtの利用率(表面Pt原子数/全Pt原子数×100%)が飛躍的に高まることである。我々が標準Pt/C触媒として用いている田中貴金属工業製のTEC10E50Eでは、平均粒径2.8 nmのPtナノ粒子がカーボン担体上に担持されており、そのPt利用率は約50%である。一方、異種金属コア粒子Xの表面にPt_{ML}シェルを設けた図1に示すPtコアシェル触媒では、Ptの利用率はXコアの粒径に依存せず100%である。

Ptコアシェル触媒の第二の特徴は、適切なコア材料の選択によってPt_{ML}シェルのORR面積活性(単位面積当たりのORR活性)が高まることである。AdzicらはPt_{ML}シェルを

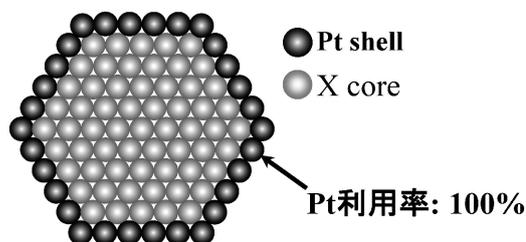


図1 Ptシェル-Xコア触媒粒子。

* 同志社大学理工学部電気化学教室; 1) 研究職員(〒610-0321 京田辺市多々羅都谷1-3) 2) 教授
Development of Highly Active and Durable Pt Core-Shell Structured Catalyst for Polymer Electrolyte Fuel Cells; Hideo Daimon and Minoru Inaba (Electrochemical Laboratory, Department of Science and Technology, Doshisha University, Kyotanabe, Kyoto)
Keywords: polymer electrolyte fuel cells, Pt core-shell structured catalyst, oxygen reduction, durability, mass-production
2020年2月28日受理[doi:10.2320/materia.59.372]

種々の貴金属下地上に設けたモデル触媒を作製し、その ORR 面積活性を測定した結果、パラジウム(Pd)を下地金属に用いた場合、Pt_{ML} シェルの ORR 面積活性が Pt 単体よりも高まることを報告した⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。Pt コア-シェル触媒における Pt_{ML} の ORR 面積活性の向上は、下地金属と Pt_{ML} シェルの界面に生じる歪効果 (Strain effect) と電子的相互作用 (Ligand effect) で説明されており、その詳細については参考文献を参照して頂きたい⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。

したがって、Pt コアシェル触媒は高価な Pt の利用率と ORR 活性を同時に高められる有望な触媒であり、我々は低白金化に向けた実用触媒として、2008年より Pt/Pd/C 触媒に着目して検討を進めている⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾。

3. Pt/Pd/C 触媒の特徴

Pt/Pd/C 触媒の耐久性を加速耐久性試験 (Accelerated Durability Test, ADT: Ar 飽和した 80°C の 0.1 M HClO₄ 中、0.6 V (3 秒) - 1.0 V (3 秒) vs. RHE の矩形波を 10,000 サイクル実施) で調べた結果、興味深い現象が発見された。図 2 に、ADT による市販標準 Pt/C 触媒 (TEC10E50E, 粒径 2.8 nm, 金属担持率 48 wt%, 田中貴金属工業製) と Pt/Pd/C 触媒の電気化学的表面積 (Electro-Chemical Surface Area: ECSA) と ORR 活性の変化を示す。ADT により Pt/Pd/C 触媒の ECSA は 133 m²/g-Pt から 32 m²/g-Pt に大きく減少したが (76% 減少), ORR 面積活性が 328 μA/cm² から 1453 μA/cm² に大きく向上した結果 (444% 増加), Pt 単位重量当たりの ORR 活性 (ORR 質量活性) は 436 A/g-Pt から 465 A/g-Pt に微増した (7% 増加)。一方、標準 Pt/C 触媒では 320 A/g-Pt から 184 A/g-Pt に低下した (43% 減少)⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。

ADT によって ORR 面積活性が向上した原因を調べるため、ADT 前後の Pt/Pd/C 触媒を分析した。図 3 に示した TEM 像から、合成直後の触媒は角張った粒子形態であるが、ADT によって球状粒子に変化し、平均粒径が 5.5 nm から 4.9 nm に減少していることがわかった。また、図 4 に示した STEM-EDX ライン分析から、合成した Pt/Pd/C 触媒はその粒子端部に Pt が偏在するコアシェル構造であり、このコアシェル構造は ADT 後も維持され、ADT により Pt シェ

ルが厚膜化していることがわかった。また、TEM-EDX 組成分析から、ADT によって Pd コアが 78% 酸化溶出していることが示された。図 4 に示した STEM-EDX ライン分析においても、ADT により触媒粒子中央部で Pd/Pt 強度比が減少しており、Pd コアが酸化溶出したことがわかる。さらに図 5 に示した EXAFS 解析により、ADT によって Pt-Pt 原子間距離が減少しており、再配列/厚膜化した Pt シェルに圧縮応力が発生したことがわかった⁽⁶⁾。

以上の分析結果から、ADT によって Pt/Pd/C 触媒の

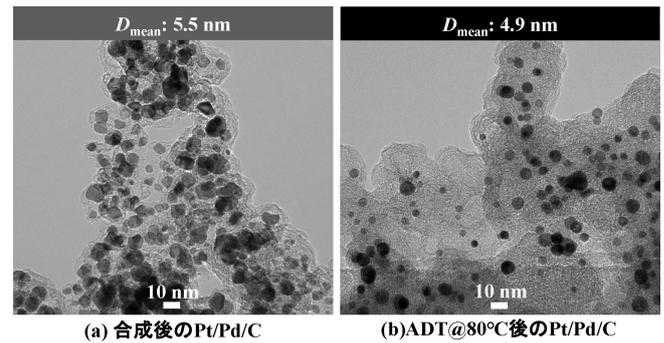


図 3 ADT による Pt/Pd/C 触媒の形態変化.

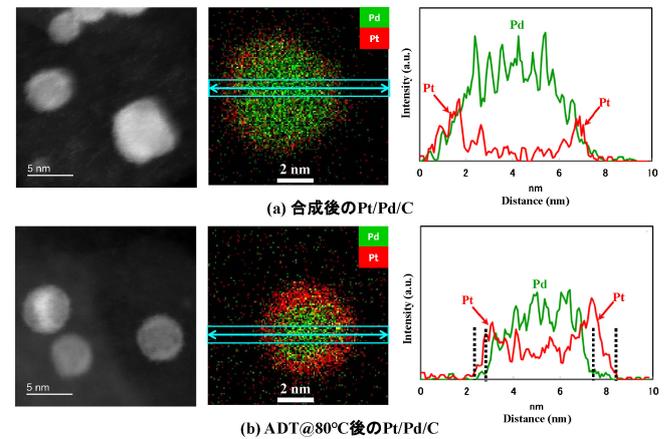


図 4 STEM-EDX による Pt/Pd/C 触媒の組成分析結果。(オンラインカラー)

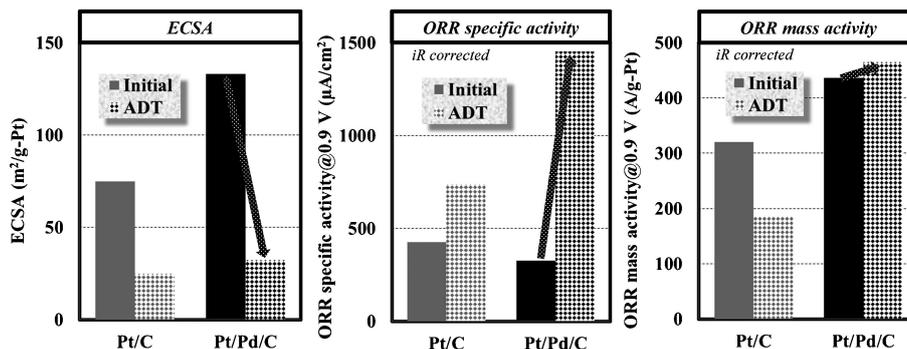


図 2 ADT による Pt/C と Pt/Pd/C 触媒の ECSA と ORR 活性変化.

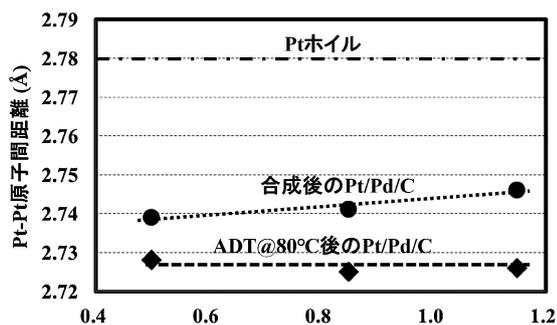


図5 ADTによるPt/Pd/C触媒のPt-Pt原子間距離変化。

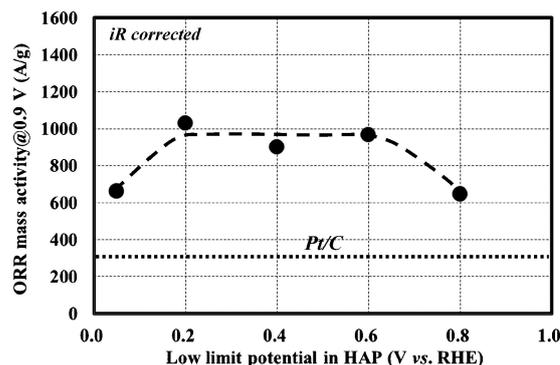


図7 HAPの低電位とPt/Pd/C触媒のORR質量活性。

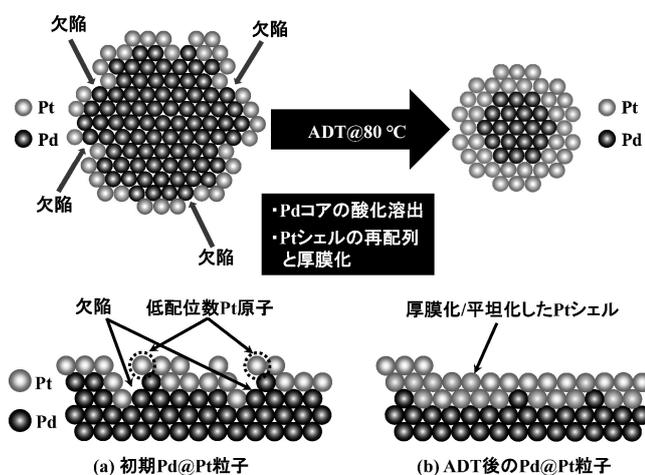


図6 ADTによるPd@Pt触媒粒子の構造変化。

ORR面積活性が向上した原因を以下のように考察している(図6参照)。Pdコア粒子表面に形成されたPtシェルには多くの欠陥が存在し、低配位数のPt原子が存在している。ADTにより酸化還元電位がPtに比べて低いPdコア(Pd: 0.92 V, Pt: 1.19 V vs. SHE)は欠陥を通して選択的に酸化溶出し、同時にPtシェルが再配列/厚膜化することにより低配位数のPt原子数が減少してORR面積活性が向上したと考えられる⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾。また、再配列/厚膜化したPtシェルに圧縮応力が導入されて酸素種との結合が弱まり、ORR面積活性が向上したと考えられる⁽¹⁸⁾⁻⁽²⁰⁾。

4. Pt/Pd/C触媒のECSA減少緩和

工業的に重要なORR質量活性はECSAとORR面積活性の積であるため、図2に示したADTによるPt/Pd/C触媒のECSA減少を緩和できればORR質量活性をさらに高めることができる。ADTによるPt/Pd/C触媒のORR面積活性の向上は、前述したようにPdコアの酸化溶出に伴うPtシェルの再配列/厚膜化である。我々はPd/CコアとPt/C触媒を用いて電位サイクルプロトコルを詳細に検討し、低電位(0.6 V)と高電位(1.0 V)の印加時間をADTの3秒から300秒に延長し、電位サイクル数を10000から数十サイクルに減

じることにより、Pdコアの酸化溶出を阻害することなくPt触媒の凝集を抑制し、ECSAの減少を緩和できることを見出した(以後、この電位サイクルプロトコルを高活性化プロトコル High Activation Protocol: HAP と記す⁽⁷⁾)。さらに、我々はPt/Pd/C触媒のORR質量活性に与えるHAPの低電位の影響を調べ(高電位を1.0 Vに固定)、低電位を0.2-0.6 Vに設定することによりPt/Pd/C触媒のECSA減少が緩和され、図7に示したようにORR質量活性を標準Pt/C触媒の約3倍に高められることがわかった⁽⁷⁾。低電位を0.8 Vに設定した場合、高電位1.0 Vで触媒表面に生成した酸化物が十分に還元されないこと、また低電位を0.05 Vに設定した場合、酸化物は還元されるが水素がPt原子に吸着してPtシェルの再配列が阻害され⁽²¹⁾、ORR面積活性が十分向上しなかったと考えられる。

5. 量産化に適したPt/Pd/C触媒の高活性化手法の開発

HAPの低電位を0.2-0.6 V、高電位を1.0 Vに設定することにより、Pt/Pd/C触媒のORR質量活性を高めることができた。しかし、HAPは直径6 mmのグラシーカーボン(GC)電極上の操作であるため、高活性化できる触媒重量が数十 μg と極めて少なく量産化には適していない。我々はGC電極上のHAPを模擬し、量産化に適した高活性化プロセスとして、図8に示した化学反応の平衡電位を用いたCu-O₂とH₂-O₂化学処理法を開発した⁽⁷⁾。低電位としてCu-O₂処理法ではCu/Cu²⁺の平衡電位である約0.3 V、H₂-O₂処理法ではH₂/2H⁺の平衡電位である約0.0 Vを用い、高電位には両者ともORRの平衡電位である約1.0 Vを使用している。Cu-O₂処理法ではN₂ガス雰囲気下、0.1 Mの硫酸銅を含んだ80°Cの2 M硫酸水溶液に金属Cuシートを共存させ、この水溶液にPt/Pd/C触媒を分散して攪拌する。攪拌によりPt/Pd/C触媒粒子が金属Cuシートに接触した際、Cu/Cu²⁺の平衡電位である約0.3 Vが印加される。H₂-O₂処理法ではPt/Pd/C触媒を80°Cの2 M硫酸水溶液に分散攪拌し、H₂ガスを導入すると水素電位である約0.0 Vが触媒に印加される。高電位の印加では系内にO₂ガスを導入すると(Cu-O₂

処理法では Cu シートを取り除いて行う)触媒表面で ORR が起こり, その平衡電位である約 1.0 V が印加される. 各工程は300秒で, Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法ではこれらの工程を

数十回繰り返して行う.

図 9 に Pt/Pd/C 触媒の初期と ADT, HAP, Cu-O₂ および H₂-O₂ 化学処理後の ECSA と ORR 質量活性を示す. ADT と比較し, Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理では GC 電極を用いた HAP と同等に ECSA 減少が抑えられ, Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性が HAP と同等に向上し, 標準 Pt/C 触媒の約 3 倍の値を示した⁽⁷⁾. したがって, Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法は GC 電極上の HAP を模擬し, 量産化に適した Pt/Pd/C 触媒の高活性化手法と考えている.

6. Pt/Pd/C 触媒の高耐久性化

HAP や Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法で高活性化した Pt/Pd/C 触媒では Pd コアの選択的酸化溶出によって触媒粒径が減少しており, その耐久性を ADT で評価すると, 図10に示したように触媒粒子が凝集して ECSA が大きく減少し, ORR 質量活性が大幅に低下した. HAP や Cu-O₂ 化学処理法で高活性化した触媒の耐久性を高めるには電位サイクルによる触媒粒子の移動/凝集を抑える必要があるため, 我々は SiO₂⁽⁸⁾ (22) (23) とポリドーパミン保護膜⁽²⁴⁾⁻⁽²⁶⁾の検討を行った.

図11に, ADT による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化を示す. 保護膜のない Pt/Pd/C 触媒では ADT のサイクル増加により ECSA が大きく減少し, ORR 質量活性は微増に留まった. 一方, SiO₂ とポリドーパミン保護膜を被覆した Pt/Pd/

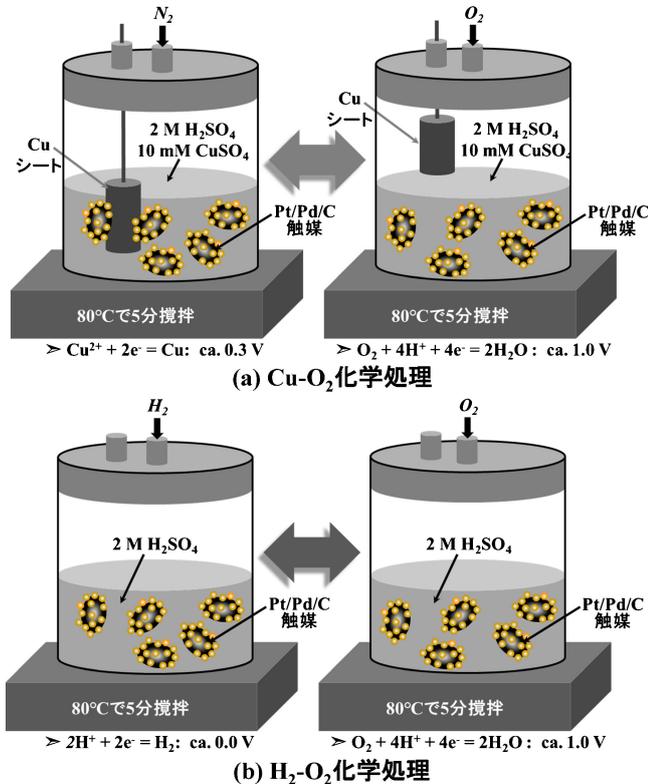


図 8 Pt/Pd/C 触媒の Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理. (オンラインカラー)

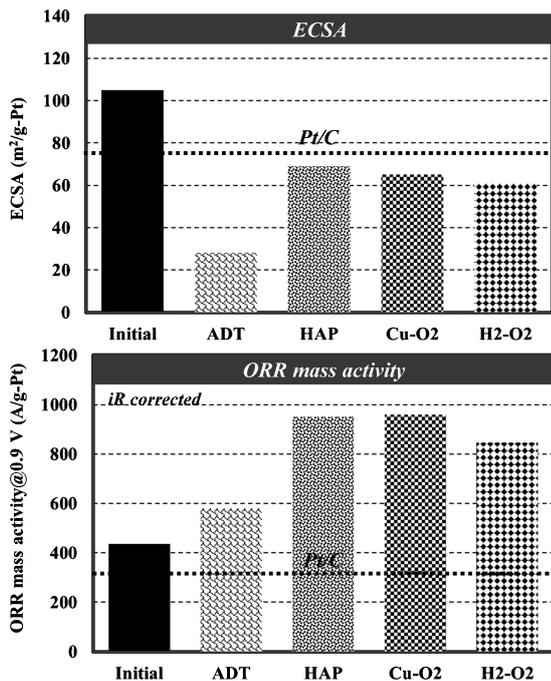
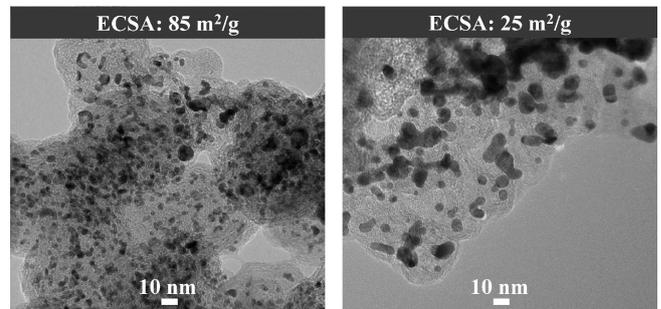


図 9 ADT, HAP, Cu-O₂ および H₂-O₂ 化学処理による Pt/Pd/C 触媒の ECSA と ORR 質量活性変化.



(a) Pt/Pd/C after HAP (b) Pt/Pd/C after HAP and ADT

図10 HAP で高活性化した Pt/Pd/C 触媒の ADT 前後の TEM 像.

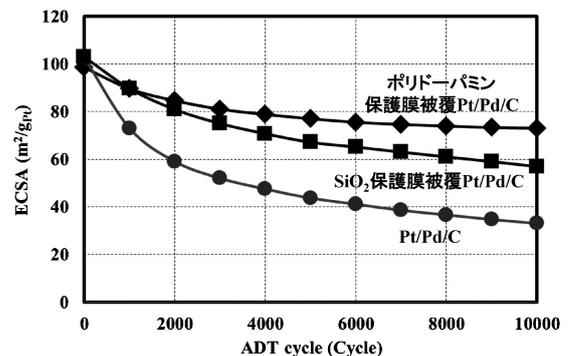


図11 ADT による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 変化.

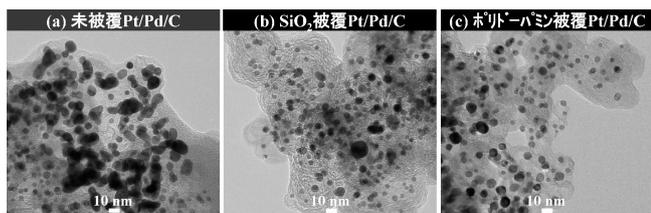


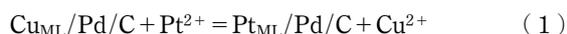
図12 ADT 後の Pt/Pd/C 触媒の TEM 像。

C 触媒では ADT による ECSA 減少が大きく緩和され、ORR 質量活性が標準 Pt/C 触媒の 3~4 倍に向上した。ADT 後の Pt/Pd/C 触媒の TEM 像を図12に示す。SiO₂ とポリドーパミン保護膜を設けた Pt/Pd/C 触媒では ADT による触媒粒子の凝集が抑えられており、これにより ECSA の減少が緩和され、高い ORR 質量活性を示したと考えられる⁽⁸⁾。

7. 量産化に適した Pt/Pd/C 触媒の合成法の開発

Pt シェルを Pd コア粒子表面に形成して Pt/Pd/C 触媒を合成する方法として、電気化学的な銅原子のアンダーポテンシャル析出(Cu Under Potential Deposition: Cu-UPD 法)が一般的に用いられてきた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾。Cu-UPD 法は貴金属コア粒子表面に Pt シェルを形成する優れた方法であるが、この Cu-UPD 法では GC 電極上のコア材料を電気化学的に精密に電位制御する必要があり、処理できるコア重量が数十 μg と極端に少ないため、Pt/Pd/C 触媒の量産には適していない。

我々は Pt シェル形成法として精密な電位制御を必要とせず量産に適した方法として、従来の Cu-UPD 法の原理を基に図13(a)に示す改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を開発した⁽⁶⁾。この改良型 Cu-UPD/Pt 置換法では、Pd/C コアを Ar 雰囲気下、硫酸銅を含んだ硫酸水溶液に分散し、金属 Cu シートを共存させて攪拌する。攪拌によって Pd/C コアが金属 Cu シートに接触した際、Cu/Cu²⁺ の平衡電位である約 0.3 V vs. SHE が Pd コア粒子に印加されて Cu-UPD 現象が生じ、所定の時間攪拌することにより Cu モノレイヤー(Cu_{ML})が Pd コア粒子表面に形成される。その後、金属 Cu シートを除去し、Pt 前駆体である K₂PtCl₄ 水溶液を添加することにより、式(1)で示す置換反応が進行して Cu_{ML} シェルが Pt_{ML} シェルで置換され、Pt_{ML}/Pd/C 触媒を作製することができる。



改良型 Cu-UPD 時間(攪拌時間)と Pd コア粒子表面に形成される Pt シェルの関係を調べた結果、1 時間の攪拌により 1 ML 相当の Pt シェルが Pd コア粒子表面に形成されることがわかった。この改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を NEDO プロジェクト内の貴金属触媒メーカーである石福金属興業に技術移管し、Pt/Pd/C 触媒を 100 g/バッチのスケールで合成することが可能になった。

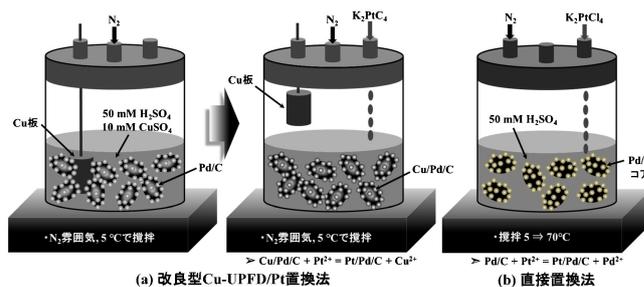


図13 量産化に向けた Pt/Pd/C 触媒の合成法。(オンラインカラー)

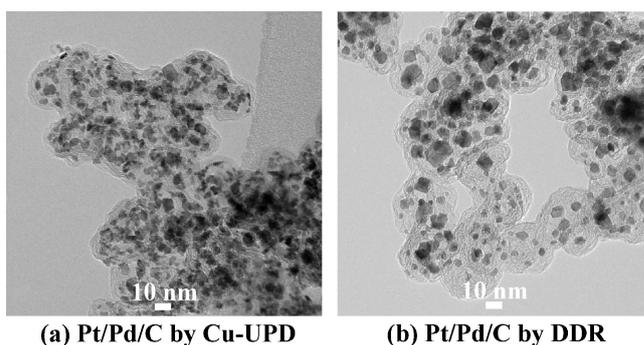
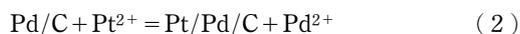


図14 Pt/Pd/C 触媒の TEM 像。

しかし、改良型 Cu-UPD 法では金属 Cu 板を出し入れする必要があることに加え(図13(a))、Cu による触媒汚染の問題があり、我々はより簡便で量産に適した Pt/Pd/C 触媒の合成方法として、直接置換法(Direct Displacement Reaction Method: DDR 法)を開発した⁽⁹⁾。図13(b)に、DDR 法による Pt/Pd/C 触媒の合成方法を示す。不活性雰囲気下、Pd/C コアを硫酸水溶液に分散攪拌して 5°C で 1 ML 相当の K₂PtCl₄ を添加し、その後 70°C に昇温して 3 時間攪拌することで式(2)に示した置換反応が進行して Pt/Pd/C 触媒を合成することができる。



DDR 法では硫酸水溶液中、Pd/C コアを Pt 前駆体とともに攪拌するだけで Pd コア表面の Pd 原子が Pt²⁺ と直接置換反応を起こして Pt/Pd/C 触媒が合成されるため、極めて簡便で量産化に適した触媒合成法である。

図14に、改良型 Cu-UPD 法と DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の TEM 像を示す。改良型 Cu-UPD 法で合成した場合、Pt シェルは Pd コア上に均一に成長しておらず、部分的に樹枝状成長している。一方、DDR 法で合成した場合、Pt シェルの不均一成りが抑えられると同時に微細な触媒粒子が減少し、粒子密度が低下した。図15に、合成に使用した Pd/C コアと得られた Pt/Pd/C 触媒のサイクリックボルタモグラム(Cyclic Voltammogram: CV)において、電位 0.05-0.5 V のアノードスキャン部を示す。Pd/C コアでは 0.05-0.1 V に大きな水素脱離波が観測され、これは Pd に吸蔵された水素が脱離酸化しているもので、金属 Pd の特徴で

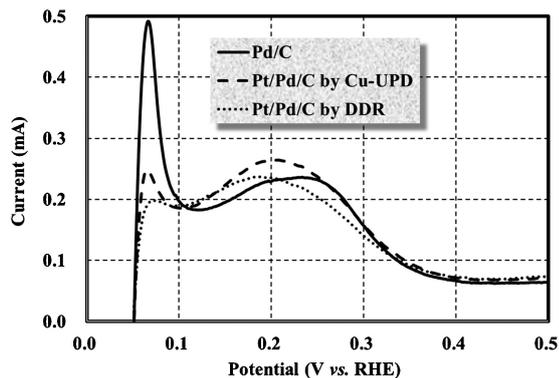


図15 Pd/C コアと Pt/Pd/C 触媒の CV.

ある。一方、Cu-UPD 法で合成した Pt/Pd/C 触媒ではこの水素酸化脱離波が減少し、Pd コア粒子表面に Pt シェルが形成されたことがわかる。DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒ではこの水素酸化脱離波がさらに減少しており、図14の TEM 像に示したように DDR 法で形成した Pt シェルの均一性が向上し、その被覆性が高まったことを示している。改良型 Cu-UPD 法では式 1 に示したように Cu シェルと Pt²⁺ が置換するため、その電位差は 0.85 V (Cu: 0.34 V, Pt: 1.19 V) と大きい。DDR 法では Pd コアと Pt²⁺ が置換するため、その電位差は 0.27 V (Pd: 0.92 V, Pt: 1.19 V) に減少する。このため DDR 法では置換反応の電位差が改良型 Cu-UPD 法に比べて減少して Pt シェルがゆっくり形成され、その被覆性が向上したと考えられる。また、図14の TEM 像に示したように DDR 法では微細な触媒粒子が消滅して粒子密度が低下し、触媒粒径が増加している。これは Pt 前駆体である K₂PtCl₄ が水と配位子置換し、さらに Pd コアと直接置換反応することで Cl⁻ イオンが放出され、硫酸酸性下、70°C の温度で微細 Pd コア粒子がオストワルド成長により選択的に溶出し、大きな粒子に再析出したためと推測される⁽²⁷⁾⁻⁽³⁴⁾

図16に、改良型 Cu-UPD 法と DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の HAP による ORR 質量活性の変化を示す。DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の初期 ORR 質量活性は改良型 Cu-UPD 法の 3.3 倍、標準 Pt/C 触媒の 4.4 倍の極めて高い値を示し、HAP によって 1550 A/g-Pt と標準 Pt/C 触媒の 4.8 倍に向上した。DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の高い ORR 活性は、図14(b) と図15 に示したように、Pd コア粒子表面に均一性と被覆性の高い Pt シェルが形成されたためと考えられる。

図17に、両触媒の耐久性を ADT で評価した結果を示す。DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒は改良型 Cu-UPD 法で合成した触媒に比べて高い ADT 耐久性を示した。これは、図14に示したように DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒では微細な触媒粒子が減少していること、また、高い Pt シェルの被覆性により Pd コアの選択的酸化溶出に伴う Pt シェルの厚膜化が抑えられ、Pt 利用率が高まった結果と考えられる。

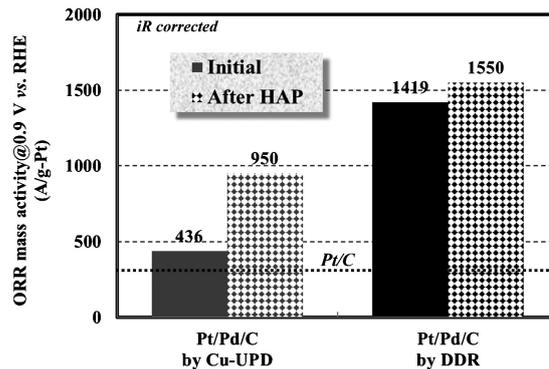


図16 HAP による Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性変化.

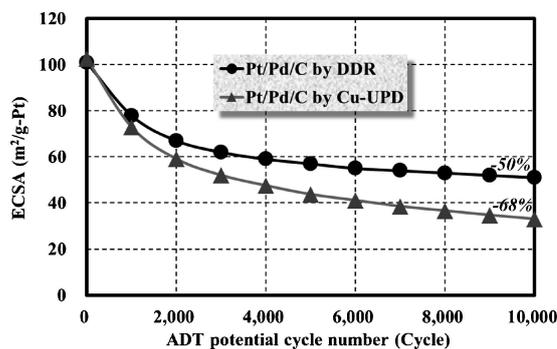


図17 Pt/Pd/C 触媒の ADT 耐久性.

8. おわりに

Pt/Pd/C 触媒では加速耐久性試験 ADT によりその ECSA が大きく減少するが、ORR 面積活性が大きく高まる結果、ORR 質量活性が微増する稀な触媒である。我々は ADT による Pt/Pd/C 触媒の ECSA 減少を緩和し、その ORR 質量活性をさらに向上させる高活性化プロトコル HAP を開発した。また、GC 電極を用いた HAP を模擬し、量産に適した高活性化プロセスとして Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理法を開発した。しかし、HAP や Cu-O₂ 化学処理法で高活性化した Pt/Pd/C 触媒では Pd コアが選択的に酸化溶出して微粒子化しており、その耐久性は低い。高活性化した Pt/Pd/C 触媒の耐久性を高めるため、SiO₂ とポリドーパミン保護膜が有効であることを示した。さらに、簡便で量産化に適した触媒合成法として直接置換法を開発した。これらの検討結果から、高い ORR 質量活性と耐久性を有する Pt/Pd/C 触媒を量産する見通しが得られ、PEFC の低白金化に繋がれると考えている。

触媒の TEM 観察をして頂いた東レリサーチセンターの稲元博士と大塚博士および東北大学の陣内先生に感謝します。また、触媒の EXAFS 解析を行って頂いた京都大学の折笠先生(現立命館大学)と内本先生に感謝します。本研究は NEDO 委託研究「低白金化技術」および「先進低白金化技術」として行われた。

文 献

- (1) DOE Hydrogen and Fuel Cells Program, FY 2018 Annual Progress Report, April 2019, https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress18/fc_borup_2018.pdf
- (2) 大門英夫, 稲葉 稔: 触媒, **54**(2012), 190-196.
- (3) 大門英夫, 稲葉 稔: Electrochemistry, **8**(2013), 641-645.
- (4) 大門英夫, 稲葉 稔: 触媒, **56**(2014), 161-166.
- (5) M. Inaba and H. Daimon: Jpn. Petroleum Institute, **8**(2015), 55-63.
- (6) N. Aoki, H. Inoue, T. Okawa, Y. Ikehara, A. Shirai, H. Daimon, T. Doi, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, H. Jinnai, S. Inamoto, Y. Otsuka and M. Inaba: Electrochim. Acta, **9**(2018), 125-138.
- (7) N. Aoki, H. Inoue, A. Shirai, S. Higuchi, Y. Matsui, H. Daimon, T. Doi and M. Inaba: Electrochim. Acta, **244**(2017), 146-153.
- (8) N. Aoki, H. Inoue, H. Kawasaki, H. Daimon, T. Doi and M. Inaba: J. Electrochem. Soc., **165**(2018), F737-F747.
- (9) N. Aoki, H. Inoue, R. Yoshiura, Y. Hasegawa, S. Miyazaki, A. Suzuki, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa, H. Tanida, Q. Yuan, N. Takao, H. Imai, T. Mikami and A. Daimaru: J. Electrochem. Soc., **167**(2020), 44513.
- (10) J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki and R. R. Adzic: J. Phys. Chem. B, **108**(2004), 10955-10964.
- (11) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Ye Xu, M. Mavrikakis and R. R. Adzic: Angew. Chem. Int. Ed., **44**(2005), 2132-2135.
- (12) A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic and M. Mavrikakis: Top Catal., **46**(2007), 276-284.
- (13) 大門英夫, 稲葉 稔: 科学と工業, **85**(2011), 340-346.
- (14) 大門英夫, 稲葉 稔: 触媒, **54**(2012), 190-196.
- (15) S. R. Brankovic, J. W. Wang and R. R. Adzic: Surf. Sci., **477**(2001), L173-L179.
- (16) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli and F. T. Wagner: Appl. Catal. B Environ., **56**(2005), 9-35.
- (17) M. Shao, A. Pele and K. Shoemaker: Nano Lett., **11**(2011), 3714-3719.
- (18) M. Mavrikakis, B. Hammer and J. K. Nørskov: Phys. Rev. Lett., **81**(1998), 2819-2822.
- (19) B. Hammer and J. K. Nørskov: Adv. Catal., **45**(2000), 71-129.
- (20) J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau and J. G. Chen: J. Chem. Phys., **120**(2004), 10240-10246.
- (21) Q. Xu, E. Kreedler, D. O. Wipf and T. He: J. Electrochem. Soc., **155**(2008), B228-B231.
- (22) S. Takenaka, H. Matsumori, K. Nakagawa, H. Matsune, E. Tanabe and M. Kishida: J. Phys. Chem. C, **111**(2007), 15133-15136.
- (23) S. Takenaka, H. Matsumori, H. Matsune and M. Kishida: Appl. Catal. A Gen., **409-410**(2011), 248-256.
- (24) H. Lee, S. M. Dellatore, W. M. Miller and P. B. Messersmith: Science, **318**(2007), 426-430.
- (25) V. K. Thakur, M. F. Lin, E. J. Tan and P. S. Lee: J. Mater. Chem., **22**(2012), 5951-5959.
- (26) D. Y. Chung, S. W. Jun, Y. E. Sung, and T. Hyeon: J. Am. Chem. Soc., **137**(2015), 15478-15485.
- (27) M. Pourbaix: ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS, Pergamon Press, Oxford, New York, (1966), 358-363.
- (28) J. A. Harrison and T. A. Whitfield: Electrochim. Acta, **28**(1983), 1229-1236.
- (29) J. Genesca and R. Durán: Electrochim. Acta, **32**(1987), 541-544.
- (30) J. R. McBride and M. P. Soriaga: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **303**(1991), 255-259.
- (31) M. Grden, M. Lukaszewski and G. ACzerwinski: Electrochim. Acta, **53**(2008), 7583-7598.
- (32) S. Chen, W. Huang, J. Zheng and Z. Li: J. Electroanal. Chem., **660**(2011), 80-84.
- (33) R. Ayala, E. S. Marcos, S. D. Moreno, V. A. Sole and A. M. Paez: J. Phys. Chem. B, **105**(2001), 7588-7593.
- (34) O. S. Alexeev, A. Siani, G. Lafaye, C. T. Williams, H. J. Ploehn and M. D. Amiridis: J. Phys. Chem. B, **110**(2006), 24903-24914.

★★

大門英夫

2009年, 大阪大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了。博士(工学)

1984-2010年, 日立マクセル株式会社, 2011年4月より現職。

専門分野: 無機合成化学, 界面化学

◎様々な方法で貴金属ナノ粒子触媒を合成してその活性と耐久性を調べ, 実用触媒の開発を目指して学生達と議論する毎日です。

★★



大門英夫



稲葉 稔