

燃料電池自動車用高活性・高耐久性Pt系触媒の開発

Development of Highly Active and Durable Pt-Based Catalysts for Fuel Cell Electric Vehicles



同志社大学理工学部
電気化学教室

大門 英夫 (工学博士)

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として着目されている。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、日本では2009年より出力1 kW級の家庭用コジェネレーションシステム(ENE-FARM)が商品化され、2014年からPEFCを搭載した燃料電池自動車(Fuel Cell Electric Vehicle: FCEV)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(¥4,500/g、2022年2月)、FCEVを本格普及させるにはPEFCのカソードで使用されるPt使用量を削減し、低コスト化を図る必要がある。

Pt触媒の使用量を削減するにはそのORR活性とPt利用率を高める必要があり、これまでPtにCoやNi等の3d遷移金属を添加したPt合金触媒²⁻⁵⁾、非Pt金属コア粒子表面にPtシェルを設けたPtコアシェル触媒⁶⁻⁹⁾、特定のPt結晶面を露出させたPt形状制御触媒¹⁰⁻¹²⁾に関して精力的な検討が行われてきた。これらのPt系触媒では、触媒粒子の最表面上に存在するPt原子の電子状態を下層に存在する非Pt金属原子との相互作用、具体的には歪効果と電子的効果によってORR活性を高めている。その高活性化機構の詳細については参考文献を参照して頂きたい¹³⁻¹⁵⁾。

PEFCのカソード環境は極めて厳しく、作動温度80°C、pHが約1の強酸性下、電位が0.6-1.0 V vs. Reversible Hydrogen Electrode (RHE)の範囲で変化するため、通常環境で安定なPtが酸化還元される。2014年から市販されたFCEVではPEFCのカソード触媒にPtCo合金触媒が使用されており、Coの酸化溶出を抑制してそのORR活性を維持するため、システムによってカソードに高電位が印加されないよう制御されている¹⁶⁾。したがって、Pt系触媒の耐久性向上は極めて重要な課題であり、これまでPt系触媒表面にSiO₂保護膜¹⁷⁻¹⁹⁾や炭素保護膜²⁰⁻²²⁾を設ける方法、触媒を担持する炭素担体表面にアミノ基等の官能基を導入してPt系触媒粒子を固定化する方法²³⁻²⁵⁾が検討されてきた。また、PEFCカソードでは1.0 V vs. RHE以上の高電位が発生する場合があり、Pt触媒の担体である炭素材料の酸化腐食が加速するため、NbやAsを添加したSnO₂や²⁶⁻²⁸⁾マグネリ相Ti₄O₇²⁹⁻³¹⁾等の電子伝導性を示す安定な金属酸化物担体の検討も行われている。

本稿ではPEFCカソードに使用されるPt系触媒の高活性化と高耐久性化を中心に解説し、高い電池特性を目指した实用触媒への取り組みについて述べる。

2. Pt触媒の微粒子化による高活性化

Ptは希少な貴金属であるため、燃料電池の世界では単位Pt重量当たりのORR活性(ORR質量活性: A/g-Pt at 0.9 V vs. RHE)が重要な指標である。Pt触媒のORR質量活性はその比表面積(m²/g-Pt)と単位面積当たりのORR活性(ORR面積比活性: A/m² at 0.9 V vs. RHE)の積であるため、Pt触媒のORR質量活性を高めると同時にその利用率を向上させる最も有用な手段はPt触媒の微粒子化である。図1に、球体近似したPt触媒の直径とその表面積およびPt利用率(触媒反応は表面で起こるため、表面のPt原子数を全Pt原子数で除した値)の関係を示す。Pt触媒の直径が減少すると(微粒子化すると)表面積と利用率が増加し、直径1 nmのPt触媒では比表面積が280 m²/g、利用率は0.91に達する。

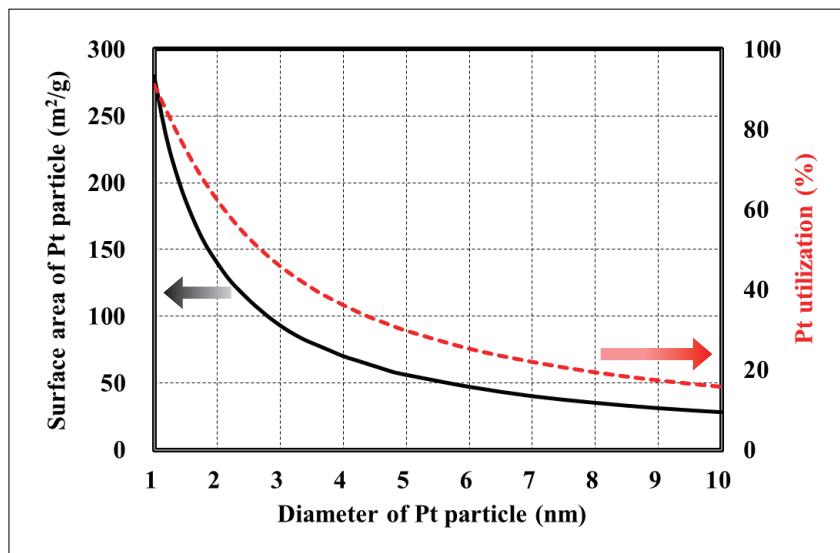


図1 Pt触媒の直径とPt表面積およびPt利用率

しかし、単純にPt触媒の微粒子化によりORR質量活性を高めることはできない。図2に、Ptナノ粒子の安定形態と考えられている立方八面体の直径とその(111)面と(100)面ファセットおよび稜とコーナーを形成する表面Pt原子割合を示す³²⁾。立方八面体の直径が減少するにしたがい、(111)面と(100)面のPt原子割合が減少して稜とコーナーの原子割合が増加し、粒径が2 nm以下になると稜とコーナーのPt原子割合が急増する。稜とコーナーのPt原子は(111)面や(100)面ファセットに比べて配位数が低く不安定であるため、ORR過程で生じる酸素種と強く結合して安定化し、ORRに寄与しなくなる。Pt触媒のORR質量活性は前述したようにその表面積とORR面積比活性の積である。Pt触媒の微粒子化が進行すると表面積は増加するが、その直径が2 nm以下になると触媒粒子表面で低配位数の稜とコーナーのPt原子割合が急増してORR面積比活性が大きく減少する。

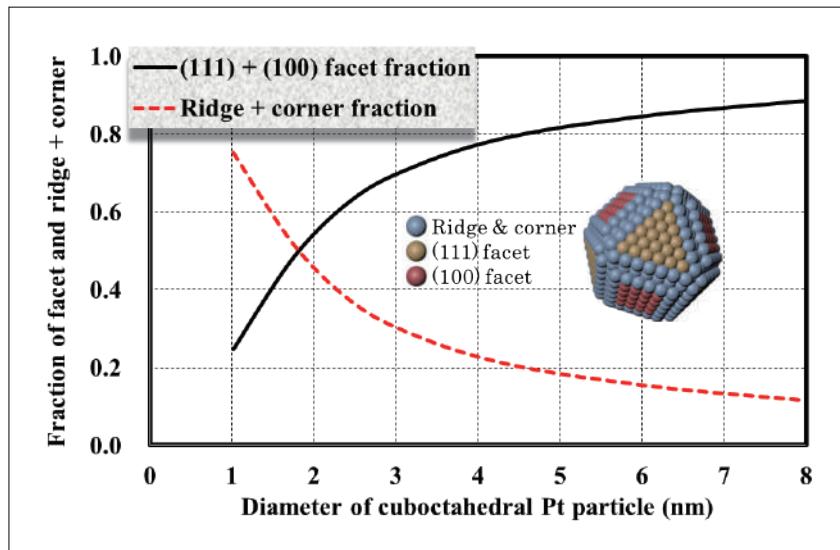


図2 Pt直径と(111), (100)およびステップの表面割合

図3に、直径が異なるPt触媒を合成してORR面積比活性と質量活性を調べた例を示す³³⁾。Pt触媒の直径が2 nm以下になると上述した理由によりORR面積比活性が大きく低下していることがわかる。Pt触媒のORR質量活性は直径が2-3 nmで最大値を示しており、他の研究においてもPt触媒が最大のORR質量活性を示す直径は3 nm前後である^{34, 35)}。Pt触媒の耐久性の観点からも、直径が2 nm以下のPt触媒粒子はPEFCカソードで生じる電位変動(0.6-1.0 V vs. RHE)により溶解再析出(オストワルド成長)を起こしやすく、触媒粒径が増加してORR質量活性が低下する。したがって、Pt系触媒のORR質量活性と耐久性を考慮すると触媒直径は3-4 nmが適していると考えられる。

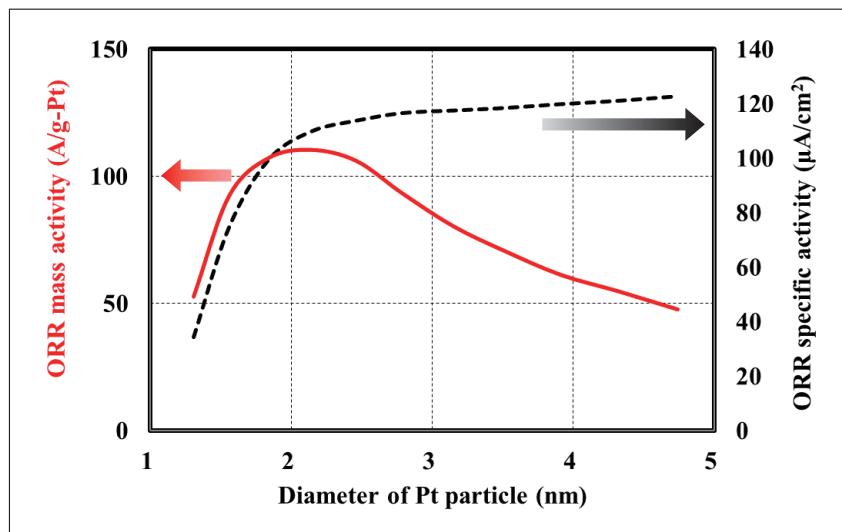
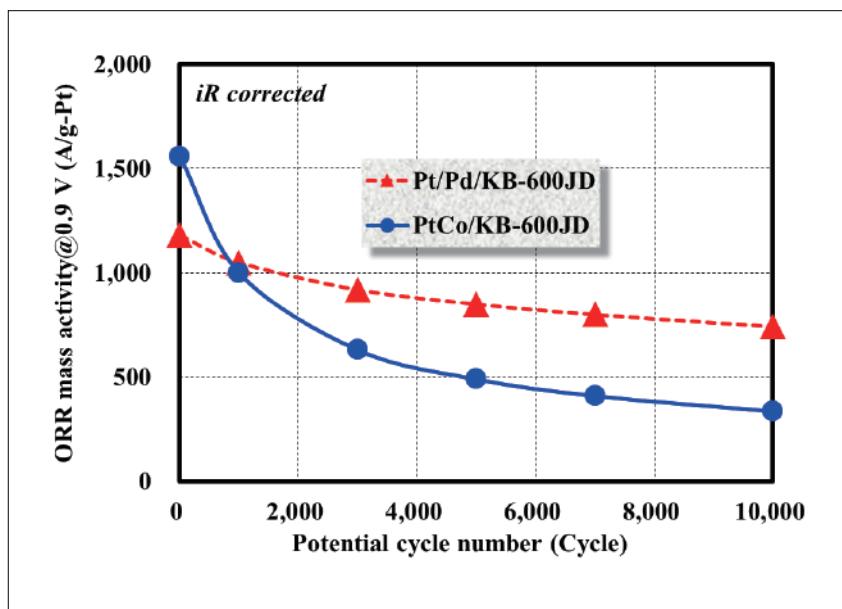


図3 Pt直径とORR面積比活性およびORR質量活性

3. Pt合金触媒とPtコアシェル触媒のORR活性と耐久性

Pt触媒のORR活性を高める手段として、Ptに3d遷移金属を添加したPt合金触媒と非Pt金属コア粒子表面にPtシェルを設けたPtコアシェル触媒が検討されている²⁻⁹⁾。これまでPt合金触媒とPtコアシェル触媒は異なる触媒として分類されてきたが、PEFCカソード環境で両触媒はPtコアシェル触媒として存在している。例えばPtCoやPtNi合金触媒では、触媒粒子表面近傍に存在するCoとNiはPEFCの酸性環境で自発的に酸化溶出するため、触媒構造はPtCo(PtNi)合金コアPtシェル構造に変化する。Pt合金触媒の高いORR活性は、単結晶モデル電極を使用した基礎研究で明らかにされており^{3,4)}、Ptシェルの下層に存在する3d遷移金属(Co, Ni)が重要な役割を果たしている¹³⁻¹⁵⁾。Ptコアシェル触媒でも同様に、Ptシェルの下層に存在する非Pt金属コアがORR活性を高める役割を担っている。種々の非Ptコア金属を用いた先行研究から、Pdを金属コアに選択した場合、Ptコアシェル触媒のORR活性が高まることが報告されている⁶⁻⁹⁾。

図4に、炭素担体にKetjen Black EC-600JD(KB-600JD)を用いて合成したPtCo/KB-600JD合金触媒とPt/Pd/KB-600JDコアシェル触媒の耐久性を加速耐久性試験(Accelerated Durability Test: ADT, 矩形波0.6 V(3秒)-1.0 V(3秒) vs. RHE, Ar飽和した0.1 M HClO₄中, 80°Cで10,000サイクル)で調べた結果を示す。PtCo/KB-600JD合金触媒の初期ORR質量活性は約1,500 A/g-Ptと高いが、3,000サイクルまでのADTによりORR質量活性が急激に低下し、10,000サイクル後には340 A/g-Ptまで低下した。このORR質量活性は標準Pt触媒(Pt/C, TEC10E50, 田中貴金属製, ORR質量活性320 A/g-Pt)と同等な値である。一方、Pt/Pd/KB-600JDコアシェル触媒ではADTによるORR質量活性の低下がPtCo合金触媒に比べて小さく、10,000サイクルのADT後においてもORR質量活性は740 A/g-Ptであり、標準Pt/C触媒の2倍以上のORR質量活性を維持している。



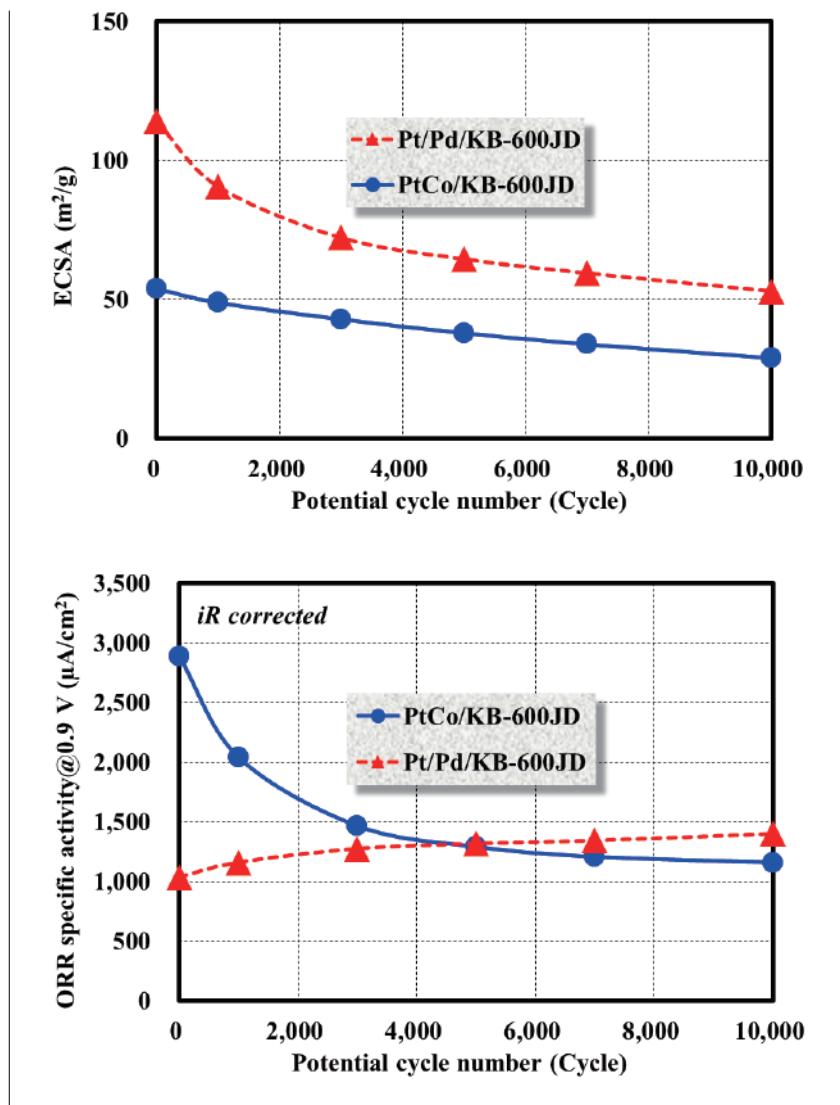


図4 ADTによるPtCo/KB-600JDとPt/Pd/KB-600JD触媒の電気化学特性変化

両触媒で観察されたADT耐久性の差異は、表1に示したCoとPdの酸化還元電位およびPtとの混合熱³⁶⁾で解釈することができる。Coの酸化還元電位はマイナスであり、酸性環境でCoは自発的に酸化溶解する。一方、Pdの酸化還元電位は高いプラスの値であり、酸性環境で自発的に酸化溶出することはない。さらに、CoのPtへの混合熱(組成 Pt₅₀Co₅₀、原子%)はマイナスであり、熱力学的にCoはPtと混合しやすい金属である。一方、PdのPtとの混合熱(組成 Pt₅₀Pd₅₀、原子%)はプラスであり、PdはCoに比べてPtと混合し難い金属である。ADTの電位窓である0.6-1.0 V vs. RHEでは、図5に示したPt/C触媒のサイクリックボルタモグラム(CV)から明らかなようにPt触媒表面が酸化還元される。ADTによって触媒表面近傍でPt原子が酸化還元されることで下層に存在するCoあるいはPdにエネルギーが与えられる。表1に示したPtとの混合熱からCoはPtシェルに移動しやすく、触媒表面近傍に達するとCoのマイナスの酸化還元電位によって自発的に酸化溶出する。一方、PdはPtとの混合熱がプラスでPtシェルに移動し難いことに加え、Pdの酸化還元電位が高いプラスであるため酸化溶出が抑制される。ADT前後の触媒についてTEM-EDXで組成変化を調べた結果、PtCo合金触媒では81%のCoが酸化溶出したのに対し、Pd@Ptコアシェル触媒からのPd酸化溶出は60%であった。図4に示したようにPtCo合金触媒のORR面積比活性が初期ADTサイクルで大きく減少しており、この急激な減少はPtCo合金触媒の高いORR活性を担っているCoが酸化溶出したためである¹⁶⁾。

表1 CoとPtの酸化還元電位およびPtとの混合熱

Element	Redox potential (V vs. SHE)	Heat of mixing Pt ₅₀ M ₅₀ (kJ/mol)
Co	-0.28	-11
Pd	+0.92	+3

4. Pt系触媒の耐久性向上

実用触媒としてPt系触媒の耐久性は極めて重要である。前述した加速耐久性試験ADTの電位窓である0.6-1.0 vs. RHEはFCEVが加速減速する際のPEFCカソードの電位変化に対応しており、図5に示したようにPtが酸化還元される。この酸化還元に伴い、粒径の小さいPt触媒粒子が選択的にPt²⁺イオンとして酸化溶出し、粒径が大きいPt粒子表面に還元析出することで触媒粒径が増加して表面積が減少し(オストワルド成長)、ORR質量活性が低下する。また、PEFCカソードの電位変化に伴って触媒粒子が移動凝集して粒径が増大し、ORR質量活性が減少する。これまでPt系触媒の耐久性を高めるため、Au、RhおよびIr等の貴金属を微量添加する方法³⁷⁻³⁹⁾、SiO₂やカーボン保護膜を設ける方法¹⁷⁻²²⁾およびPt系触媒を担持する炭素担体表面にアミノ基(-NH₂)等の官能基を導入してPt系触媒を固定化する方法²³⁻²⁵⁾が検討されてきた。

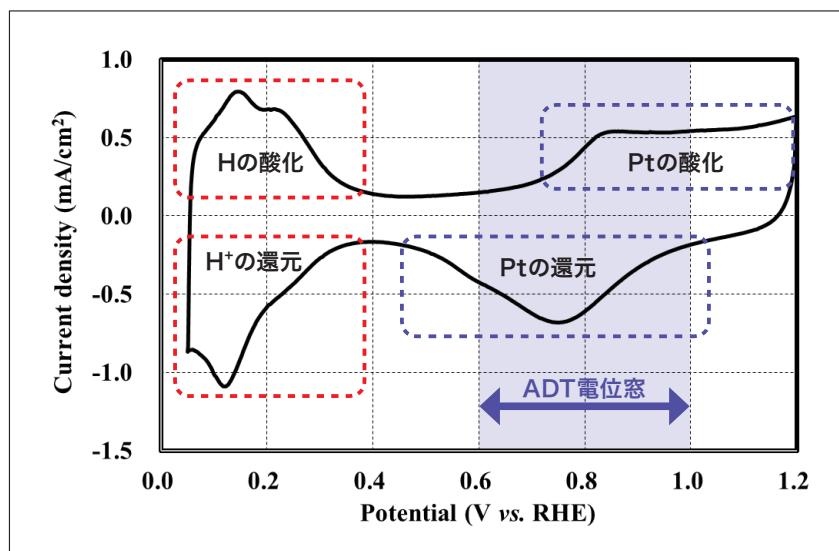


図5 Pt/C触媒のサイクリックボルタモグラム

Au、RhおよびIr等の貴金属を微量添加する方法では³⁷⁻³⁹⁾、添加した貴金属はPt系触媒表面の稜やコーナーといった低配位数Pt原子近傍に存在すると考えられる。Ptは配位数の減少によって酸化還元電位が低下し、酸化溶出しやすくなることが理論計算によって示されている^{40, 41)}。したがって、これらの添加貴金属は稜やコーナーに存在する低配位数Pt原子を選択的に配位してPtの酸化還元電位を高め、耐久性が向上すると考えられる。筆者の研究室で上述した貴金属をPt/Pd/KB-600JDコアシェル触媒に5-10原子% 添加して加速耐久性試験ADTを行ったが、80°CのADT耐久性試験では顕著な効果は見られなかった。論文上で行われている加速耐久性試験は常温で行われている場合が多い。現行のPEFCの作動温度が80°Cであることを考慮すると、開発触媒の耐久性を調べる際の試験温度には注意が必要である。

図6に、SiO₂保護膜をPt/Pd/300Jコアシェル触媒に設けてADT耐久性試験を行い、電気化学的表面積(Electrochemical Surface Area: ECSA)の変化を調べた結果を示す¹⁹⁾。SiO₂保護膜の形成により、ADTに伴うECSA減少が抑制されていることがわかる。図7に、ADT前後における触媒のTEM像を示す。SiO₂保護膜を設けていない触媒ではADTの電位変動(0.6-1.0 V vs. RHE)によってオストワルド成長が進行し、微細触媒粒子が消失して粒子密度が低下した。同時に触媒粒子の移動凝集が生じて触媒粒径が大きく增加了。一方、SiO₂保護膜を設けた触媒では、ADTによるオストワルド成長と移動凝集が抑制されて触媒粒径の増加が抑えられており、図6に示したECSAの変化と対応した。図8に、ADT前後のORR質量活性を示す。SiO₂保護膜を設けていない触媒ではADTによりORR質量活性が562 A/g-Ptまで低下したが、SiO₂保護膜形成によりADT後のORR質量活性は960 A/g-Ptであり、標準Pt/C触媒(TEC10E50, ORR質量活性320 A/g-Pt, 田中貴金属製)の3倍の高いORR質量活性を維持した。炭素保護膜ではないがドーパミンを重合させたポリドーパミン保護膜を設けた触媒においても、SiO₂保護膜と同等の効果が得られている⁴²⁾。

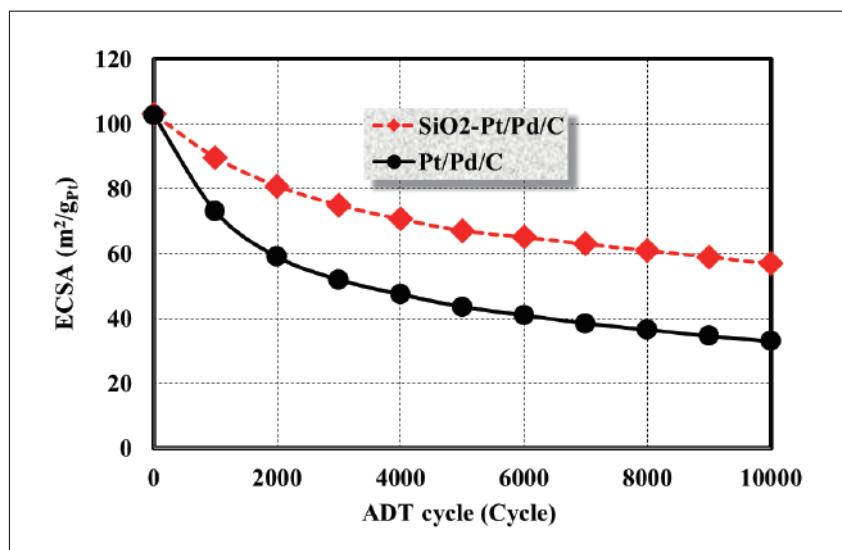


図6 ADTによるPt/Pd/C触媒のECSA変化

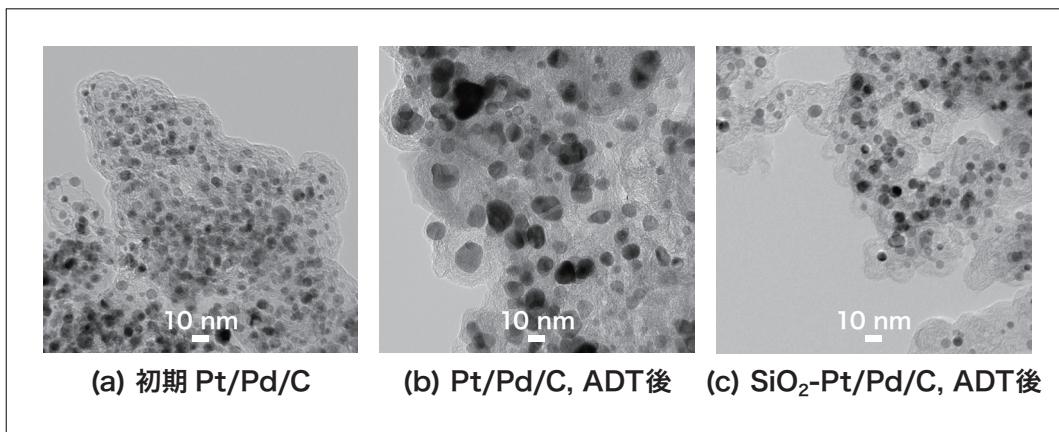


図7 ADT前後のPt/Pd/C触媒のTEM像

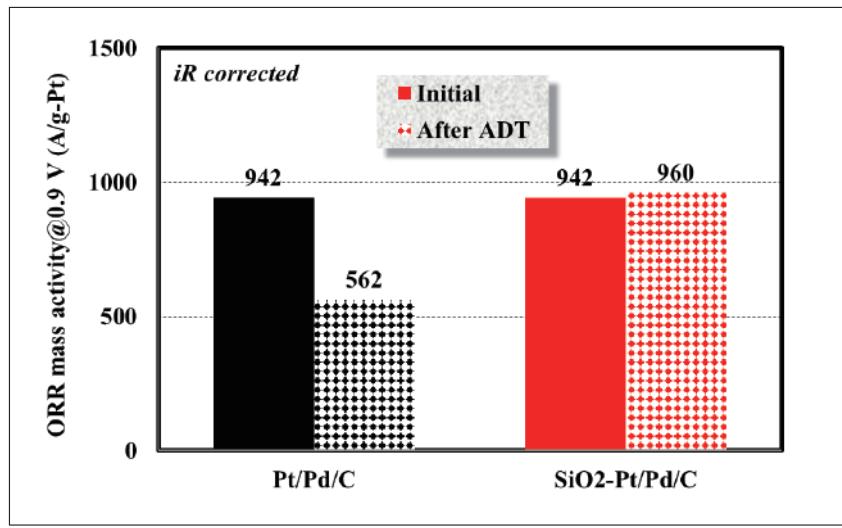


図8 ADTによるPt/Pd/C触媒のORR質量活性変化

Pt系触媒の耐久性に関し、その粒径による差異は極めて大きい。粒径が異なるPt/C触媒についてADT加速耐久性試験を行った際のECSA変化を図9に、ADT加速耐久性試験前後のPt/C触媒のTEM像を図10に示す。粒径2.5 nmのPt/C触媒はADTによりECSAが大きく減少し、10,000サイクル後にECSAは66%減少した。一方、粒径5.1 nmのPt/C触媒ではECSAはADTにより徐々に低下し、10,000サイクルのADTによるECSAの減少率は25%であり、初期粒径が2.5 nmのPt/C触媒に比べて耐久性が大きく向上した。TEM観察から粒径2.5 nmのPt/C触媒ではADTにより粒径が8.5 nmに増加し、粒径5.1 nmのPt/C触媒では7.0 nmの増加に抑えられており、図9に示したECSAの変化と対応している。

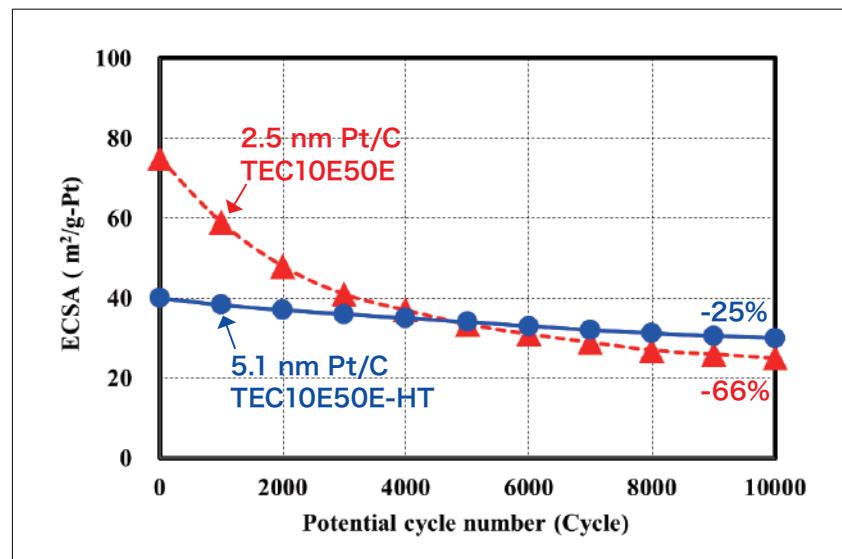


図9 ADTによるPt/C触媒のECSA変化

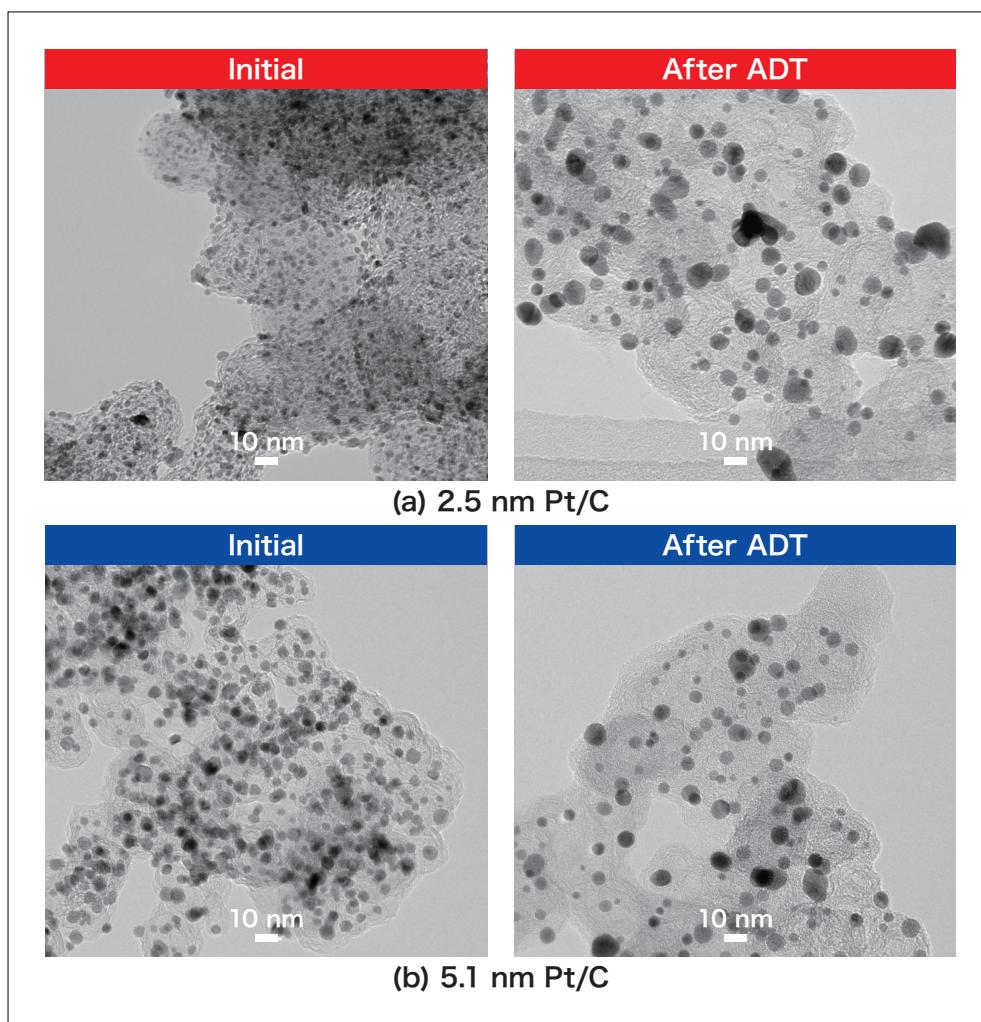


図10 ADT前後のPt/C触媒のTEM像

粒径2.5 nmと5.1 nmのPt/C触媒の初期ORR質量活性はそれぞれ320 A/g-Ptと200 A/g-Ptであり、ADT後のORR質量活性は同等であった(約150 A/g-Pt)。Pt系触媒を微粒子化するとECSAが増加して初期ORR質量活性は高まるが、粒子径効果によって耐久性が低下する。一方、粒径が大きいPt系触媒では初期活性は低いが、上述したように耐久性は高い。高活性で高耐久性を有するPt系触媒の開発では、常にこのジレンマによって悩まされる。

Pt系触媒の担体である炭素材料表面にアミノ基(-NH₂)等の官能基を導入し、触媒粒子を固定化して耐久性を高める検討では、アミノ基に存在する孤立電子対がPt表面と配位結合することで電位変動による触媒粒子の移動凝集を抑制していると考えられる。Xinらは、炭素担体を硝酸酸性水溶液中で*p*-phenylenediamineと反応させて炭素担体表面にアミノ基を導入した。アミノ基を導入した炭素担体上でPt触媒粒子は高分散に担持されており、高い電位変動耐久性を示すことを示した²³⁾。衣本らは、2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochlorideを水溶液中でラジカル反応させて炭素担体表面にアミジン基を導入した。アミジン基で修飾した炭素担体上に設けたPt触媒粒子は高分散に担持され、高い電位変動耐久性を示すことを報告している²⁵⁾。

5. 担体材料の耐久性向上

炭素は式(1)で示すように、熱力学的には約0.2 V vs. RHEの低電位で酸化してCO₂化する。速度論的には炭素の酸化反応は1.0 V vs. RHE以上の電位で加速するため、PEFCのカソード環境ではPtの触媒作用も加わって炭素担体材料が酸化腐食する。炭素担体が酸化してCO₂化すると担持されていたPt触媒が宙に浮いた状態になり、炭素担体からORRに必要な電子供給が絶たれてORRに寄与することができなくなる。このため、高電位で安定かつ電子伝導性を有するマグネリ相Ti₄O₇とSnO₂金属酸化物が炭素担体の弱点を克服する担体材料として検討されている²⁶⁻³¹⁾。



この解説では金属酸化物担体材料の詳細を論じないが、以下の点を考慮して検討を進めるべきと考える。マグネリ相Ti₄O₇は酸素欠損により電子伝導性が発現しており、SnO₂ではドープしたNb等の効果によって電子伝導性が向上している。この電子伝導性がPEFCのカソード環境で長期間にわたって変化しないことが必要である。FCEVではカソード電極層の厚さを薄くして物質拡散抵抗を低減し、高電流密度領域での電池電圧低下を抑える必要がある。このためには、比表面積が大きい担体材料($\geq 1,000 \text{ m}^2/\text{g}$)を使用してPt系触媒を高担持率($\geq 50 \text{ wt.\%}$)で担持させる必要がある。ナノ材料とバルク材料ではその性質が異なるため、金属酸化物担体材料を数十から数百nmまで微細化して比表面積を高めた場合、その表面は安定な酸化物に変化して電子伝導性が低下し、電気抵抗が増加すると考えられる。したがって、PEFCのカソード触媒層ではこの電気抵抗が積算されて抵抗過電圧が増加し、高電流密度領域で電池電圧が低下することが懸念される。この点を考慮した金属酸化物担体の材料開発が必要と考えられる。

6. 高い電池特性を目指した実用触媒への取り組み

2020年12月に発売されたFCEVではカソードにPtCo合金触媒が用いられており⁴³⁾、その担体としてメソポーラスカーボン(Mesoporous carbon: MPC)の一種であるエスカーボン[®]が採用された⁴⁴⁾。MPC担体の利点は高い酸素拡散性を維持しながらメソ孔内に約80%のPtCo合金触媒粒子を担持させることにより、イオノマーが触媒表面に直接吸着することを防いでORR活性の低下を抑えられることである。Pt触媒表面にイオノマーに存在するスルホン酸基(-SO₃⁻)が吸着することでORR活性が低下することがわかっており⁴⁵⁻⁴⁷⁾、MPCはPt系触媒の新しい担体材料として着目されている⁴⁸⁾。図11に、PEFCの電池特性に与える炭素担体の多孔性の影響を概念的に示す。Vulcanは非多孔質の炭素担体であり、Pt触媒粒子は担体の外表面に存在している。このため、水色で示したイオノマーが直接Pt触媒表面に吸着してORR活性が低下しやすい。酸素拡散性はPt触媒粒子が外表面にのみ存在しているため、抵抗成分がなく高い。KB(Ketjen Black)は多孔性の炭素担体であり、一部のPt触媒粒子が細孔内部に存在する。このためVulcanに比べてイオノマー吸着による被毒が軽減される。しかし、細孔内にPt触媒粒子が存在するため、酸素拡散性はVulcanに比べて低下する。図12に、VulcanとKBに担持したPt系触媒の同一視野をSEMとTEMで観察した例を示す⁴⁹⁾。非多孔質炭素担体であるVulcanに担持した場合、Pt系触媒の数はSEM像とTEM像で大差なく、Pt系触媒粒子のほとんどが炭素担体表面に担持されていることがわかる。Vulcanに対して多孔質炭素担体であるKBに担持した場合、SEM像に比べてTEM像で触媒粒子数が多く観察されており、一部の触媒粒子が担体に存在する細孔内に存在していることがわかる。VulcanとKBと比較し、MPCには連通性が高いメソ孔が存在しており、メソ孔内に担持されたPt触媒粒子への酸素拡散は大きく低下しない。さらに、多くのPt触媒粒子がメソ孔内に存在するため($\geq 80\%$)、イオノマー吸着による被毒が軽減されてORR活性の低下も抑制される。

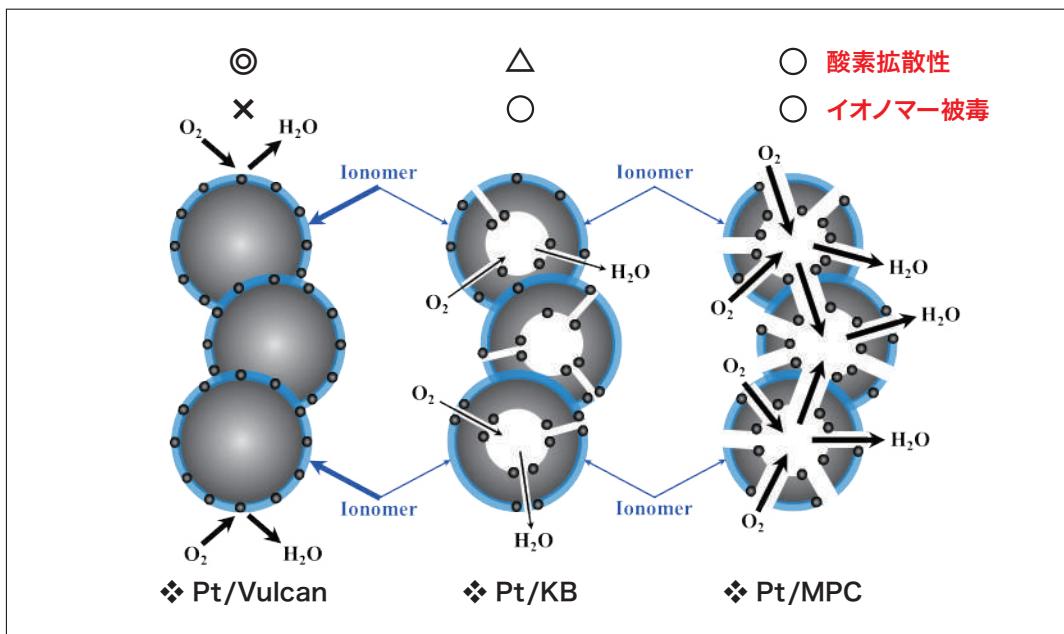


図11 電池特性に与える炭素担体の多孔性の影響

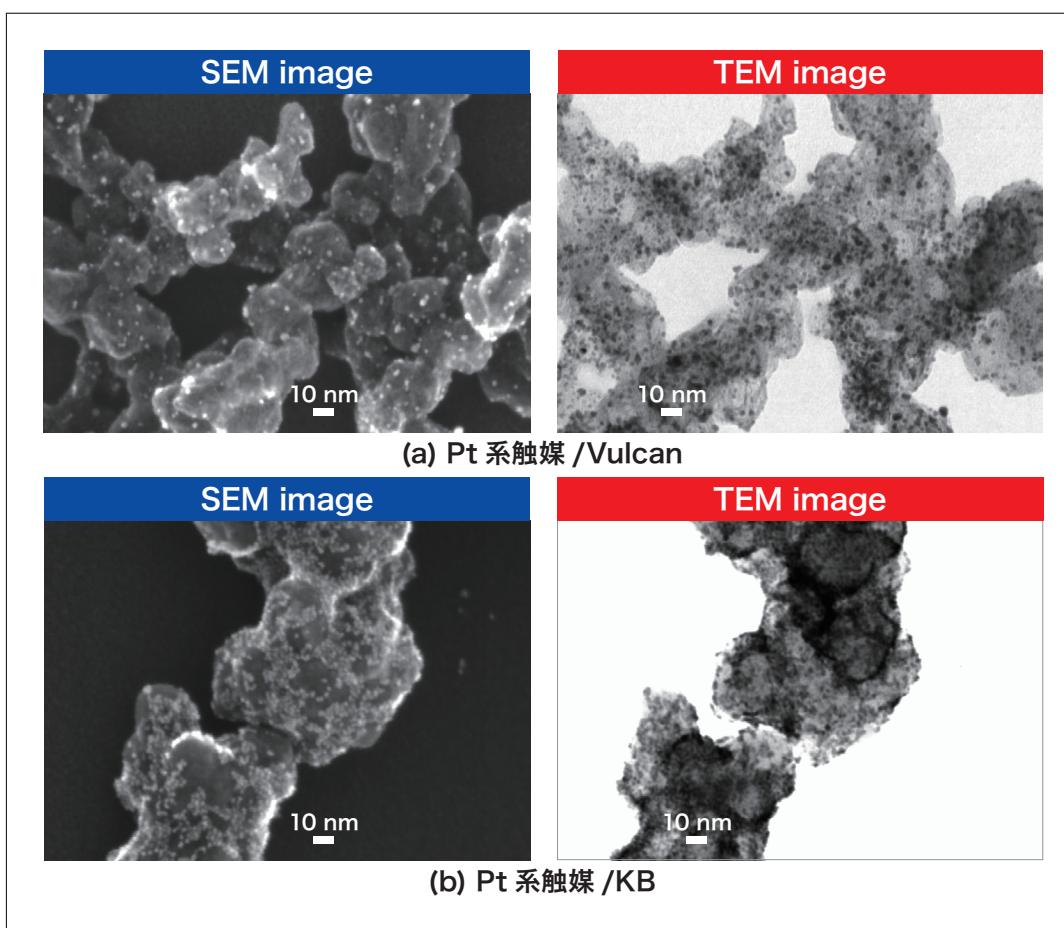


図12 VulcanとKBに担持したPt系触媒の同一視野SEM像とTEM像

これらの理由により MPC 担体への期待が高まっているが、PEFCカソードでは物質拡散抵抗を軽減するため、前述したように高担持率触媒を合成して触媒層を薄膜化する必要がある。したがって、MPCには大きな比表面積、特に、大きな内表面積を有していることが求められる。さらに2030年以降、FCEVの効率を向上させるため作動温度が現行の80°Cから100°C以上に高められる予定である。作動温度が100°C以上のPEFCカソードは低湿度環境に変化するため、イオノマーによるプロトン(H⁺)伝導性を確保することが困難になる。イオノマーがH⁺を伝導するには水が必要であり、低湿度環境ではMPCのメソ孔内に担持されたPt系触媒粒子へのH⁺伝導は一層困難になる。ORR活性を高めるにはPt系触媒粒子を細孔内に存在させてイオノマーの直接吸着を抑える必要があるが、イオノマーからの距離が遠くなると低湿度環境ではH⁺伝導がより困難になり、ORRに寄与できない触媒粒子が増加する。MPCは今後のPt系触媒開発で魅力的な担体材料であるが、メソ孔表面から所定の距離に触媒粒子を偏在させる技術ではなく、その多孔性の特長を最大限に活かしたPt系触媒の合成方法は確立していない。今後、MPCに担持したPt系触媒を慎重に分析し、その電池特性評価を行いながらMPCの特長を最大限活かした触媒合成法を開発していき、高い電池特性を示す実用触媒に繋げていきたい。

7. おわりに

新しいPt系触媒を開発する際、その電気化学特性と電位変動耐久性は、まずハーフセルを用いて評価される。ハーフセルはglassy carbon電極にPt系触媒を塗布した作用極、Pt線対極および可逆水素標準電極(RHE)から構成され、電解液には0.1 Mの過塩素酸(HClO₄)水溶液が使用される。このため、ハーフセル測定系内にはORRに必要なH⁺が十分存在し、酸素(O₂)はHClO₄水溶液に飽和溶解して存在している。一方、PEFCではアノードで生成したH⁺は、パーカルオロスルホン酸ポリマーである固体高分子電解質膜とイオノマーによってカソードのPt触媒表面に運ばれる。また、O₂は大気からガス拡散層とマイクロポーラスレーヤーを通し、カソード触媒層内にガス拡散によって供給される。したがって、ハーフセルとPEFCでは物質の輸送現象が大きく異なっていることを十分認識しておく必要がある。ハーフセルでスクリーニングしたPt系触媒の実用触媒としてのポテンシャルを見極めるには、電池特性評価によるフィードバックが必須である。

謝辞

本研究の一部はNEDOの支援を受けて実施された。関係各位に感謝の意を表す。

参考文献

- 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) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
- 3) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, *Science*, **315**, 493 (2007).
- 4) V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross, N. M. Markovic, *Nat. Mater.*, **6**, 241 (2007).
- 5) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogasawara, M. F. Toney, A. Nilsson, *Nat. Chem.*, **2**, 454 (2010).
- 6) J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R. R. Adzic, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10955 (2004).
- 7) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2132 (2005).
- 8) A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic, M. Mavrikakis, *Top Catal.*, **46**, 276 (2007).
- 9) K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R. R. Adzic, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8602 (2010).
- 10) C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3588 (2008).
- 11) C. Cui, L. Gan, H. H. Li, S. H. Yu, M. Heggen, P. Strasser, *Nano Lett.*, **12**, 5885 (2012).
- 12) Y. Shi, Z. Lyu, M. Zhao, R. Chen, Q. N. Nguyen, Y. Xia, *Chem. Rev.*, **121**, 649 (2021).
- 13) V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Nørskov, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 2897 (2006).
- 14) 大門英夫, 稲葉稔, *科学と工業*, **85**, 340 (2011).
- 15) 大門英夫, 稲葉稔, *触媒*, **54**, 190 (2012).

- 16) R. L. Borup, A. Kusoglu, K. C. Neyerlin, R. Mukundan, R. K. Ahluwalia, D. A. Cullen, K. L. More, A. Z. Weber, D. J. Myers, *Curr. Opin. Electrochem.*, **21**, 192 (2020).
- 17) S. Takenaka, H. Matsumori, K. Nakagawa, H. Matsune, E. Tanabe, M. Kishida, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 15133 (2007).
- 18) S. Takenaka, H. Miyamoto, Y. Utsunomiya, H. Matsune, M. Kishida, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 774 (2014).
- 19) N. Aoki, H. Inoue, H. Kawasaki, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F737 (2018).
- 20) D. Y. Chung, S. W. Jun, G. Yoon, S. G. Kwon, D. Y. Shin, P. Seo, J. M. Yoo, H. Shin, Y. H. Chung, H. Kim, B. S. Mun, K. S. Lee, N. S. Lee, S. J. Yoo, D. H. Lim, K. Kang, Y. E. Sung, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15478 (2015).
- 21) Y. Cho, W. H. Lee, H. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F65 (2016).
- 22) Q. Wang, S. Chen, F. Shi, K. Chen, Y. Nie, Y. Wang, R. Wu, J. Li, Y. Zhang, W. Ding, Y. Li, L. Li and Z. Wei, *Adv. Mater.*, **28**, 10673 (2016).
- 23) L. Xin, F. Yang, S. Rasouli, Y. Qiu, Z. F. Li, A. Uzunoglu, C. J. Sun, Y. Liu, P. Ferreira, W. Li, Y. Ren, L. A. Stanciu, J. Xie, *ACS Catal.*, **6**, 2642 (2016).
- 24) H. Schmies, E. Hornberger, B. Anke, T. Jurzinsky, H. N. Nong, F. Dionigi, S. Kuhl, J. Drnec, M. Lerch, C. Cremers, P. Strasser, *Chem. Mater.*, **30**, 7287 (2018).
- 25) K. Matsutori, P. Y. Olu, M. Matsuoka, T. Nakazawa, T. Kinumoto, *Electrochem. Sci. Adv.*, **1**, e2100014 (2021).
- 26) A. Masao, S. Noda, F. Takasaki, K. Ito, K. Sasaki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, B119 (2009).
- 27) K. Kakinuma, R. Kobayashi, A. Iiyama, M. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, J3083 (2018).
- 28) G. Shi, T. Tano, D. A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida, K. Kakinuma, *ACS Catal.*, **11**, 5222 (2021).
- 29) T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S. Yamazaki, K. Yasuda, *Electrochem. Commun.*, **7**, 183 (2005).
- 30) T. Ioroi, T. Akita, M. Asahi, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda, *J. Power Sources*, **223**, 183 (2013).
- 31) M. Chisaka, W. Nagano, B. Delgertsetseg, T. Takeguchi, *Chem. Commun.*, **57**, 12772 (2021).
- 32) G. A. Tritsaris, J. Greeley, J. Rossmeisl, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.*, **141**, 909 (2011).
- 33) M. Shao, A. Peles, K. Shoemaker, *Nano Lett.*, **11**, 3714 (2011).
- 34) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, *Appl. Catal. B*, **56**, 9 (2005).
- 35) Z. Xu, H. Zhang, H. Zhong, Q. Lu, Y. Wang, D. Su, *Appl. Catal. B Environ.*, **111-112**, 264 (2012).
- 36) F.R. de Boer, R. Boom, W. C. M. Mattens, A. R. Miedema, A. K. Niessen, Cohesion in Metals-Transition Metal Alloys, North-Holland, p. 624, Amsterdam, 1988.
- 37) J. Zhang, K. Sasaki, E. Sutter, R. R. Adzic, *Science*, **315**, 220 (2007).
- 38) V. Beermann, M. Gocyla, E. Willinger, S. Rudi, M. Heggen, R. E. D. Borkowski, M. G. Willinger, P. Strasser, *Nano Lett.*, **16**, 1719 (2016).
- 39) Y. Li, J. L. Hart, M. L. Taheri, J. D. Snyder, *ACS Catal.*, **7**, 7995 (2017).
- 40) R. Jinnouchi, E. Toyoda, T. Hatanaka, Y. Morimoto, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 17557 (2010).
- 41) R. Jinnouchi, K. Kodama, T. Suzuki, Y. Morimoto, *Catal. Today*, **262**, 100 (2016).
- 42) 大門英夫, 川崎久志, 野口優衣, 土井貴之, 稲葉稔, 第120回触媒討論会, 1H28, 愛媛, 2017年9月.
- 43) CATALER, https://kyodonewspwire.jp/prwfile/release/M106759/202108319444/_prw_PR1fl_277e67h4.pdf, 2021年4月.
- 44) 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社, <https://www.nscm.nipponsteel.com/news/pdf/210402.pdf>, 2021年4月.
- 45) R. Subbaraman, D. Strmcnik, A. P. Paulikas, V. R. Stamenkovic, N. M. Markovic, *ChemPhysChem.*, **11**, 2825 (2010).
- 46) A. Ohma, K. Fushinobu, K. Okazaki, *Electrochim. Acta*, **55**, 8829 (2010).
- 47) K. Shinozaki, Y. Morimoto, B. S. Pivovar, S. S. Kocha, *J. Power Sources*, **325**, 745 (2016).
- 48) V. Yarlagadda, M. K. Carpenter, T. E. Moylan, R. S. Kukreja, R. Koestner, W. Gu, L. Thompson, A. Kongkanand, *ACS Energy Lett.*, **3**, 618 (2018).
- 49) H. Daimon, Y. Kurobe, *Catal. Today*, **111**, 182 (2006).