

### 家庭用燃料電池の効率向上に寄与する Pt と Ru が高エントロピー状態に分散した CO 耐性新規合金触媒の開発

竹口竜弥, 朝倉清高  
北海道大学 触媒化学研究センター

#### CO-Tolerant High-Entropy State Pt–Ru Anode Catalyst for Reliable and Efficient Residential Fuel Cell Systems

Tatsuya TAKEGUCHI, Kiyotaka ASAKURA  
Catalysis Research Center, Hokkaido University

#### Abstract

理想的に CO を酸化する, Pt 原子と Ru 原子がランダムに分散したナノ粒子アノード触媒を, ラピッド・クエンティンング法で調製した。CO 酸化の反応速度と電流密度の関係を精査することにより, Pt-Ru アノード触媒上での CO 酸化の反応機構を検討した。水素酸化反応により速度論的に生じた Pt-Ru アノード触媒表面上の空きサイトの増加とともに, CO 酸化の反応速度が増加した。CO 酸化はアノード電位に依存せず, Pt-Ru 結合上でのシフト反応が家庭用電池の効率向上に重要であることが分かった。上記について雑誌で説明した結果を要約して報告する [1]。

#### 1. はじめに

燃料電池システムは, カルノーサイクルの制約を受けず, 高い発電効率により, 分散型の発電システムとして広範な普及が期待されている。しかし, 家庭用燃料電池では多くのプロセスを含むため, 実際の発電効率は, 理論発電効率 83% よりもはるかに低い。

$$\Delta_c G / \Delta_c H = 237/286 \text{ (kJ/kJ)} = 1.23/1.48 \text{ (V/V)} = 83\%$$

$\Delta_c G$ : 水素の燃焼ギブスエネルギー

$\Delta_c H$ : 水素の燃焼エンタルピー

米国エネルギー省 (DOE) の分散型発電システムの 2020 年の目標とする発電効率は 45% 以上である [2]。すなわち, 定格電流密度  $0.2 \text{ A/cm}^2$  における, セル電圧が  $0.7 \text{ V}$  ( $1.48 \text{ V} \times 0.45$ ) 以上である必要がある。この条件のアノード電位は  $0.2 \text{ V}$  以下である。家庭用燃料電池では, メタンを主成分とする都市ガスの改質により製造した水素を原料に用いる。改質により得られた水素ガスには CO が含まれるため, CO 吸着によりアノード触媒は失活するので, CO は Pt-Ru 触媒上でアノード電位  $0.2 \text{ V}$  以下で酸化されなければならない [3-5]。市販触媒 Pt-Ru/C(CM), TEC61E54 は高い確率の Pt-Ru 結合を持ち [6], 他の市販触媒 (e.g., Pt-Ru/C(LP) Pt:Ru = 1:1) よりもはるかに高い性能を示すので, 実用触媒として広く使われている。Pt-Ru 結合の多い触媒が CO 酸化に理想的であるが, Pt-Ru 系では同じ元素どうしの結合が有利で [7, 8], それぞれの元素は異なった安定構造を示すので [8-10], Pt-Ru 結合の多い触媒を作ること

は困難である。エンタルピーは低温での変化のドライビング・フォースで, エントロピーは高温での変化のドライビング・フォースである ( $G = H - TS$ )。ラピッド・クエンティンング法で調製することにより, 高エントロピー状態の Pt と Ru 分散 (ランダム分散) が, 低温でも保持された。我々は, Pt-Ru/C(CM) よりも高い CO 耐性を持つランダムに混ざり合った Pt-Ru/C [Pt-Ru/C(RM)] 調製に成功した [11]。この Pt-Ru ナノ粒子触媒の高い CO 耐性により, 家庭用 PEFC システムの CO 選択酸化ユニットを省くことが可能となり, システムのコストを削減できる。CO 酸化の反応機構は, 電気化学的な二元機能機構で説明されてきた [3, 4]。これは電気化学の最も有名な機構の一つであるが, アノード電位  $0.35 \text{ V}$  以下では, CO は電気化学的には酸化されない [12]。実際の燃料電池の作動条件でのアノード電位は  $0.2 \text{ V}$  以下であり,  $0.35 \text{ V}$  よりも低い [13]。したがって, われわれは, この機構の妥当性について検討した。

本研究では, 燃料電池の作動条件で CO 酸化の機構を検討した。電気化学的 CO 酸化反応と触媒的 CO 酸化反応 (シフト反応) とを区別するために, CO 酸化の反応速度の電流および電圧依存性を検討した。さらに, 触媒構造の広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) 測定を行った結果を, アノード触媒の活性と関連付けて議論した。

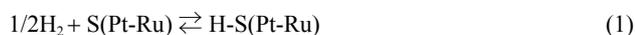
#### 2. 実験

Pt-Ru/C(RM) 触媒は, Pt:Ru = 2:3 のものを調製した。まず,  $40 \text{ wt} \% \text{ Pt/C}$ ,  $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , メタノール, 蒸留水を沸点温度で攪拌・混合した。Ru はメタノールで還元され Pt/C に

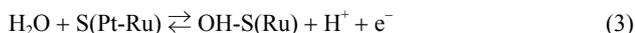
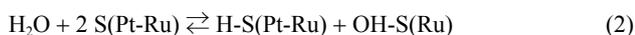
吸着する。12時間攪拌した後、熱水で洗浄し、80°Cで一週間乾燥した。次に、得られた触媒を、H<sub>2</sub>/Ar (5% H<sub>2</sub>) 中に900°Cで10 min以内で急速昇温することで還元処理した。900°Cに達するとすぐに炉を止めて急冷した。900°Cから500°Cまで18 minで冷却し、500°Cから室温まで50 minで冷却した。膜電極複合体 (MEA) 作成には、カーボンペーパーを、ガス拡散層に用いた。アノード触媒 (市販の Pt-Ru/C(CM) (Pt:Ru = 2:3), 開発した Pt-Ru/C(RM) (Pt:Ru = 2:3, 市販の Pt-Ru/C(LP) Pt:Ru = 1:1, Pt/MoO<sub>3</sub>/C[14]) とナフィオン溶液を超音波で水中に懸濁させた触媒インクをカーボンペーパーに塗布した。アノードの Pt-Ru 担持量は、0.5 mg cm<sup>-2</sup> とした。カソードの触媒層も、市販の Pt/C 触媒 (40 wt % Pt) を用いて同じ処方調製し、Pt 担持量は 0.5 mg cm<sup>-2</sup> とした。最後に、アノード触媒層とカソード触媒層 (22 × 22 mm) を、ナフィオン膜 (NRE-212, Aldrich) の両サイドに設置して 135 °C で 4 MPa, 10 min ホットプレスして MEA を作った。流路構造を持つ炭素とヒータ付銅版からなる単セル (FC05-01SP, ElectroChem, Inc.) に MEA を組み込んだ。単セルを燃料電池評価装置 (Chino Corp.) に接続した。純 H<sub>2</sub> (あるいは H<sub>2</sub>/CO 混合ガス) と O<sub>2</sub> を、大気圧、流速 80 mL min<sup>-1</sup> で、アノードとカソードに、それぞれ供給した。測定中はセル温度 75 °C で、アノードとカソードを、75 °C と 70 °C で加湿した。アノードからの生成ガスの CO<sub>2</sub> 濃度は online マイクロガスロマトグラフ Varian CP 4900 で分析した。触媒構造の解析は EXAFS 測定で行った。IMSS-KEK の Photon Factory のビームライン BL-7C と NW-10A を用いて、Pt LIII と Ru K-edges X線吸収分光スペクトルを得た (課題番号: 2009U002)。EXAFS 解析の詳細は文献 [15] を参照した。

### 3. 結果と考察

実際の触媒表面での反応の正確な分析は難しいので単純化した。アノードガス中の H<sub>2</sub> 分圧は、H<sub>2</sub>O や CO 分圧よりも高いので、低濃度 CO を含む加湿した H<sub>2</sub> をアノードに用いたときの開回路条件 (発電を伴わない) では、最初に H<sub>2</sub> が Pt-Ru 合金の空きサイトに吸着する [3, 4]。



S(Pt-Ru) は Pt-Ru 合金表面の空きサイトで、H-S(Pt-Ru) は S(Pt-Ru) に吸着した H である。触媒化学反応 (2) で、H<sub>2</sub>O が Pt-Ru 合金上に解離吸着、あるいは電気化学反応 (3) が進行すると、熱力学的安定性から OH は選択的に Ru 表面に吸着する [4]。



OH-S(Ru) は Ru に選択的に吸着した OH である。アノード電位 0.35 V 以下では電気化学反応 (3) では OH-S(Ru) が生成しないが [4]、熱力学的に有利なシフト反応の要素反応

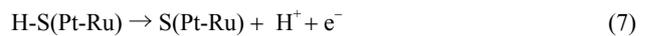
(2) が進行すると、反応中間体として OH-S(Ru) が生成する。CO 分圧は、H<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O 分圧よりも低いので、吸着分子の熱力学的安定性より、吸着水素は徐々に CO に置換される [16]。



CO-S(Pt-Ru) は、Pt-Ru 合金表面に吸着した CO である。電気化学反応が起こらない開回路条件では、以下のシフト反応 (5) が反応 (6) 経由で進行し [17]、空サイト S(Pt-Ru) が生成する。



前向きの反応 (1) が熱力学的に有利なので、空サイトの数 [S(Pt-Ru)] は、時間の経過とともに減少する。やがて反応 (2) は停止して、OH-S(Ru) は時間の経過とともになくなり、OH 被覆率  $\theta_{\text{OH}}(\text{Ru})$  は 0 になり、シフト反応は停止する。しかし発電時 (閉回路) では、水素酸化反応 (HOR) (7) により空サイト S(Pt-Ru) が生成する。



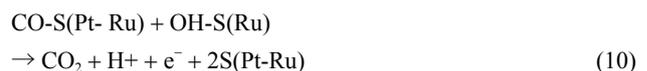
空サイト S(Pt-Ru) の数は電流に比例する (関係式 (8))。

$$\theta_{\text{emp}}(\text{Pt-Ru}) \propto I \quad (8)$$

$\theta_{\text{emp}}(\text{Pt-Ru})$  は速度論的に生成した Pt-Ru 合金上の空サイト、I は反応式 (7) による電流密度である。上記の通り、 $I=0$  のとき、定常条件で  $\theta_{\text{emp}}(\text{Pt-Ru})$  と  $\theta_{\text{OH}}(\text{Ru})$  は 0 である。それゆえ、 $\theta_{\text{emp}}(\text{Pt-Ru})$  は I に比例する (関係式 (8))。一方、Ru に吸着した OH は、反応式 (2) により生成するが、それには 2 つの空サイト S(Pt-Ru) が必要である。したがって、OH 被覆率 [ $\theta_{\text{OH}}(\text{Ru})$ ] は  $I^2$  に比例する。

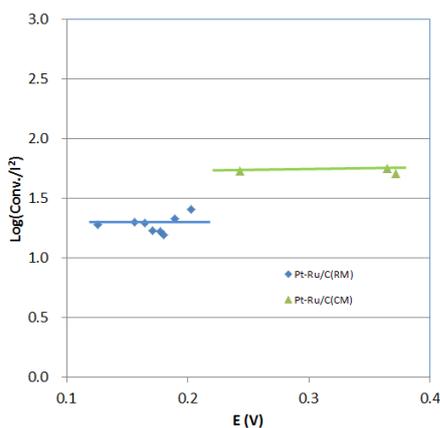
$$\theta_{\text{OH}}(\text{Ru}) \propto \theta_{\text{emp}}(\text{Pt-Ru})^2 \propto I^2 \quad (9)$$

もし、電気化学な二元機能を仮定する場合、吸着 CO は、

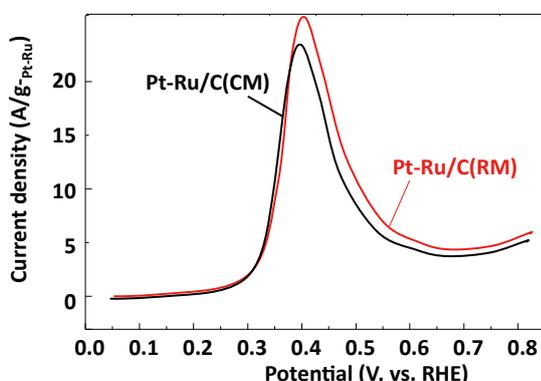


で、継続的に反応式 (10) によって除去され  $P_{\text{CO}}$  は低い。このように、CO 被覆率  $\theta_{\text{CO}}(\text{Pt-Ru})$  が小さく、CO はどのサイトにも吸着できる [3,4] ので、平衡時の  $\theta_{\text{CO}}(\text{Pt-Ru})$  は定電流条件で  $P_{\text{CO}}$  (CO 分圧) に比例する。

$$\theta_{\text{CO}}(\text{Pt-Ru}) \propto P_{\text{CO}} \quad (11)$$



**Figure 1** Dependence of CO<sub>2</sub> formation rate on anode potential. Logarithms of conversion rate ( $r_{CO_2}/P_{CO}$ ) divided by  $I^2$  are plotted against anode potential. PtRu/C(RM) at a cell voltage of 0.7 V, (diamonds, ◆) and PtRu/C(CM) at a cell voltage over 0.46 V, (triangles, ▲).[1]



**Figure 2** CO stripping at 60 °C. CO was (1) fed for 20 min at 0.05 V in 0.1 M HClO<sub>4</sub>; (2) purged for 30 min; and (3) swept at 60 °C between 0.05 and 0.8 V at 10 mV/s.[1]

CO酸化の反応速度 ( $r_{CO_2}$ ) は  $\theta_{CO}(Pt-Ru) \theta_{OH}(Ru) \exp(aE)$  に比例する (関係式 12a, 12b)。ここで  $a$  は定数で  $E$  はアノード電位である。

$$r_{CO_2} \propto \theta_{CO}(Pt-Ru) \theta_{OH}(Ru) \exp(aE) \propto P_{CO} \dot{I} \exp(aE) \quad (12a)$$

$$\text{Log}(r_{CO_2}/P_{CO} \dot{I}) = aE + \text{const} \quad (12b)$$

$(a = F/RT, F: \text{Faraday constant})$

生成速度を  $\dot{I}$  で割ったものの対数を、アノード電位に対してプロットした。Log( $r_{CO_2}/P_{CO} \dot{I}$ ) はアノード電位  $E$  に依存しなかった。Fig. 1 で示した通り関係式 (12b) とは一致しなかった。作動条件では電気化学的 CO 酸化反応は観測されなかった。これは、Maillaerd らが Pt-Ru 上での CO 電気酸化の開始電位は 0.35 V と報告していることと一致する [12]。Fig. 2 に、60°C での Pt-Ru/(CM) と Pt-Ru/C(RM) の CO ストリッピングボルタムグラフの結果を示す。Pt-Ru/(CM) と Pt-Ru/C(RM) の電気化学的 CO 酸化反応の活性は、通常の活性の Pt-Ru 触媒とほぼ同等であった。電気化学的 CO 酸化反応の電位範囲は (>0.35 V in Fig. 2) 実際の反応条件でのアノードの電位よりも高く、異なった反応の

機構が考えられる。電流密度 0.2 A/cm<sup>2</sup> におけるセル電圧の CO 濃度依存性を Fig. 3 に示す。触媒により CO 耐性は異なる。Pt-Ru/C(RM) を用いた 500 ppm CO 共存の条件では、セル電圧は 0.7 V 以上 (アノード電位 0.14 V) である。Fig. 2 と 3 を比較すると、CO 耐性は電気化学的 CO 酸化反応とは無関係である。

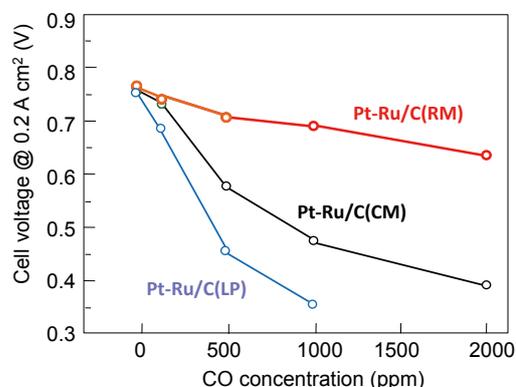
そこで、シフト反応の CO 耐性への影響を評価する。水の解離吸着の低い活性と強い CO への結合力のため、Pt 触媒上でシフト反応には 200°C 以上の高い温度を必要とする [18]。しかし、Pt-Ru/C を用いたとき、水素還元反応 (7) により空サイトを生ずる。OH は Ru 上に吸着するため [19, 20]、シフト反応は水の解離反応を経由して進行する [21-27]。触媒化学のシフト反応 (6) の場合、関係式 12a と 12b は、13a と 13b に置き換えられる。

$$r_{CO_2} \propto P_{CO} \dot{I}^2 \quad (13a)$$

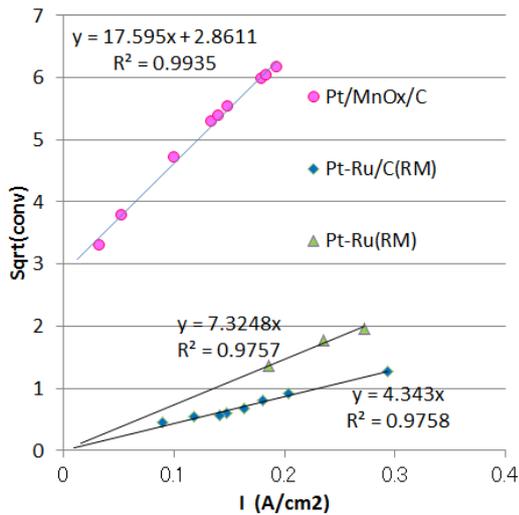
$$(r_{CO_2}/P_{CO})^{1/2} \propto \dot{I} \quad (13b)$$

Fig. 4 に、反応速度の平方根 ( $r_{CO_2}/P_{CO}$ )<sup>1/2</sup> を  $\dot{I}$  に対してプロットした結果を示す。 $\dot{I}$  に対して直線的に増加した、シフト反応が進行していることが分かった。シフト反応の反応速度は、水素酸化反応 (7) により速度論的に生じた空きサイトにより加速される。Pt と Ru がよく混合されれば、OH-S(Ru) は、Ru に吸着した CO よりも、むしろ Pt に吸着した CO と反応する。Pt-Ru 結合上でのシフト反応が支配的であり、これが CO 耐性に貢献する。一方、Pt と Ru がよく混ざっていないとき、OH-S(Ru) は、Pt に吸着した CO よりもむしろ Ru に吸着した CO と反応し、Ru 上でのシフト反応が支配的になり、CO 耐性への貢献は少ない。水素酸化反応は主に Pt 上で起こるので、Pt に吸着した CO を除去して高い CO 耐性を得る必要がある。

一方 Pt/MoO<sub>x</sub>/C では、MoO<sub>x</sub> 上でのシフト反応が支配的で、CO 耐性への寄与が小さいので、これを合金化度の低いモデルとして考察した。種々の酸化物上でシフト反応がおこることが知られている。もっとも、受けいられている

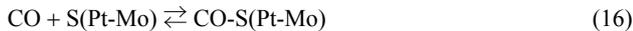
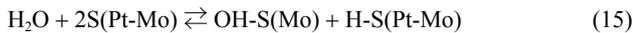
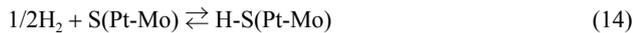


**Figure 3** Effect of CO concentration on cell voltage at 0.2 A/cm<sup>2</sup>. Cell temp.: 70 °C; electrolyte: nafion NRE 212; cathode: Pt/C (0.5 mg/cm<sup>2</sup>); O<sub>2</sub> humidified at 70 °C; flow rate: 80 mL/min; anode: Pt<sub>2</sub>Ru<sub>3</sub>/C (0.5 mg PtRu/cm<sup>2</sup>); H<sub>2</sub> containing 0–2000 ppm CO humidified at 70°C; and flow rate: 80 mL/min.[1]



**Figure 4** Dependence of conversion rate on I. Pt-Ru/C(RM) at a cell voltage of 0.7 V (diamonds, ◆), PtRu/C(CM) over 0.46 V (triangles, ▲) and Pt/MoO<sub>x</sub>/C over 0.114 V (circles, ●) [1]

る機構では、水の解離吸着によって生じた OH は CO と反応する [21-27]。この機構は Pt/MoO<sub>x</sub>/C の場合、式 (1-4, 6) と同じように、下記のようにあらわされる。



S(Pt-Mo) は Pt/MoO<sub>x</sub> 上の表面サイト、OH-S(Mo) は MoO<sub>x</sub> に選択的に吸着した OH で、CO-S(Pt-Mo) は Pt/MoO<sub>x</sub> に吸着した CO である。電流が流れなくても、多くの OH が MoO<sub>x</sub> 上に存在するので、シフト反応 (17) が進行し、電流が流れなくて空サイト [S(Pt-Mo)] を生成する。水素還元反応 (18) の増加に伴い電流が増加にすると、空サイトは増加する。



$$\theta_{\text{emp}}(\text{Pt}-\text{Mo}) = b(1 + k_I I) \quad (b \text{ and } k_I \text{ are constants}) \quad (19)$$

$\theta_{\text{emp}}(\text{Pt}-\text{Mo})$  は速度論的に生じた Pt/MoO<sub>x</sub> 上の空きサイトの割合である。上記の通り、 $\theta_{\text{emp}}(\text{Pt}-\text{Mo})$  は電流がなくても切片  $b$  をもつ。CO 酸化の反応速度は ( $r_{\text{CO}_2}$ ) 下記のようにある。

$$\begin{aligned} r_{\text{CO}_2} &\propto P_{\text{CO}} \theta_{\text{CO}}(\text{Mo}) \\ &\propto P_{\text{CO}} \theta_{\text{emp}}(\text{Pt}-\text{Mo})^2 \\ &\propto P_{\text{CO}} b(1 + k_I I)^2 \end{aligned} \quad (20a)$$

$$(r_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}})^{1/2} \propto \theta(\text{Pt}-\text{Mo}) \propto b(1 + k_I I) \quad (20b)$$

Fig. 4 のように Pt/MoO<sub>x</sub>/C では、転化率の平方根は式 (20b) で表され、シフト反応が起こっていることが推測される。Pt/MoO<sub>x</sub>/C の CO 耐性は、Pt-Ru/C(RM) よりも

かなり低い。(500 ppm CO で 0.2 A cm<sup>-2</sup> のセル電圧は、Pt/MoO<sub>x</sub>/C を用いると 0 V, Pt-Ru/C(RM) を用いると 0.72 V, Pt-Ru/C(CM) を用いると 0.58 V である。) Pt/MoO<sub>x</sub>/C の CO 耐性に対するシフト反応の寄与は小さい。MoO<sub>x</sub> に吸着した CO は、Pt に吸着した CO よりも効果的に酸化された。低い合金化度の Pt-Ru 触媒は同じような傾向を示す。Pt に吸着した CO よりも、Ru に吸着した CO が、効果的にシフト反応により酸化される。したがって、CO 耐性は低い (500 ppm CO で 0.2 A cm<sup>-2</sup> のセル電圧 0 V)。

速度の詳しい解析により、CO<sub>2</sub> はシフト反応により生成することが分かった。Pt-Ru 結合は Pt に吸着した CO の除去に有効で、高い CO 耐性には重要である。電気化学的 CO 酸化反応は、実際の条件では寄与しない。Ru 上でのシフト反応は CO 耐性には直接は寄与しないので、Pt-Ru 系の性能を決める最も重要なファクターは、Pt-Ru 結合の存在確率である。

Pt は fcc 構造をとり、Ru は hcp 構造をとる [8-10] ので、異なった原子間の結合 (Pt-Ru) よりも、おなじ元素間の結合 (Pt-Pt と Ru-Ru) が有利である [6,7]。実際、Pt-Ru/C(CM) では、EXAFS から求めた隣接原子の原子比  $N_{\text{Pt-Ru}} / (N_{\text{Pt-Ru}} + N_{\text{Pt-Pt}}) = 0.44$ ,  $N_{\text{Ru-Pt}} / (N_{\text{Ru-Pt}} + N_{\text{Ru-Ru}}) = 0.32$  であり、ランダムに分散したときに予測される結果と異なる。(ここで、 $N_{\text{Pt-Ru}} (N_{\text{Ru-Pt}})$  は、Pt(Ru) からの Ru(Pt) への配位数で、 $N_{\text{Pt-Pt}} (N_{\text{Ru-Ru}})$  は、Pt (Ru) からの Pt (Ru) への配位数である。) 一方、Pt-Ru/C(RM) では、 $N_{\text{Pt-Ru}} / (N_{\text{Pt-Ru}} + N_{\text{Pt-Pt}}) = 0.59$  で  $M_{\text{Ru}} / (M_{\text{Pt}} + M_{\text{Ru}}) = 0.60$  とほぼ一致し、 $N_{\text{Ru-Pt}} / (N_{\text{Ru-Pt}} + N_{\text{Ru-Ru}}) = 0.37$  も  $M_{\text{Pt}} / (M_{\text{Ru}} + M_{\text{Pt}}) = 0.40$  とほぼ一致する (ここで、 $M_{\text{Pt}}$  は Pt の、 $M_{\text{Ru}}$  は Ru のモル比である。) このことは、Pt 原子と Ru 原子が高温で溶解し完全にランダムに分散し、その後急冷することで、ランダム分散が保持されたと考えられる。これは、Pt-Ru 合金系において高エンタルピー状態で原子がランダムに分散した初めての例である。Pt-Ru/C(RM) では、より多くの Pt-Ru 結合を持つので、Pt-Ru/C(RM) の CO 耐性は Pt-Ru/C(CM) よりも高かった。

#### 4. まとめ

PEFC の Pt-Ru/C アノード触媒上での CO 酸化の速度は電流密度の 2 乗に比例して、アノード電位に依存しない。PEFC 作動状態でのアノード触媒の CO 耐性は電気化学的 CO 酸化反応とは無関係である。ランダムに原子が分散した Pt-Ru 触媒では、シフト反応により CO が除去される。この触媒は、家庭用燃料電池の効率の向上に貢献する。この結果は CO 耐性の機構の解明だけでなく、高活性なアノード触媒、被毒に強い触媒の開発に応用可能である。

#### 引用文献

- [1] T. Takeguchi, T. Yamanaka, K. Asakura, E. N. Muhamad, K. Uosaki, and W. Ueda, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 14508 (2012).
- [2] 2010 DOE Hydrogen and Fuel Cells Program Plan Draft; Department of Energy: Washington, DC, 2010; 9.

- [3] M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **60**, 267 (1975).
- [4] M. Watanabe and S. Motoo, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **60**, 275 (1975).
- [5] C. Roth, N. Benker, T. Buhrmester, M. Mazurek, M. Loster, H. Fuess, D. C. Koningsberger, and D. E. Ramaker, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14607 (2005).
- [6] T. A. Yamamoto, S. Kageyama, S. Seino, H. Nitani, T. Nakagawa, R. Horioka, Y. Honda, K. Ueno, and D. Daimon. *Appl. Catal., A*, **396**, 68 (2011).
- [7] H. Nitani, T. Nakagawa, D. Daimon, Y. Kurobe, T. Ono, Y. Honda, A. Koizumi, S. Seino, and T. A. Yamamoto, *Appl. Catal., A*, **326**, 194 (2007).
- [8] E. Antolini, *Mater. Chem. Phys.*, **78**, 563 (2003).
- [9] E. Antolini, L. Giorgi, F. Cardellini, and E. Passalacqua, *J. Solid State Electrochem.* 131 (2001).
- [10] K. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* **29**, 471 (2008).
- [11] T. Yamanaka, T. Takeguchi, G.X. Wang, E. N. Muhamad, and W. Ueda, *W. J. Power Source*, **195**, 6398 (2010).
- [12] M. Maillard, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, and U. Stimming, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 16230 (2005).
- [13] H. A. Gasteiger, N. M. Markovic, P. N. Ross Jr. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8290 (1995).
- [14] E. N. Muhamad, T. Takeguchi, F. Wang, G. X. Wang, T. Yamanaka, and W. Ueda, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B1361 (2009).
- [15] C.-R. Bian, S. Suzuki, K. Asakura, L. Ping, and N. Toshima, *J. Phys. Chem.*, **106**, 8587 (2002).
- [16] J. M. Feliu, J. M. Orts, A. Fernandez-Vega, A. Aldaz, and J. Clavilier, *J. Electroanal. Chem.*, **296**, 191 (1990).
- [17] L. C. Grabow, A. A. Gokhale, S. T. Evans, J. A. Dumesic, and M. Mavrikakis, *Phys. Chem. C*, **112**, 4608 (2008).
- [18] D. W. Flaherty, W. Y. Yu, Z. D. Pozun, G. Henkelman, C. B. Mullins, *J. Catal.*, **282**, 278 (2011).
- [19] P. K. Leavitt, J. L. Davis, J. S. Dyer, and P. A. Thiel, *Surf. Sci.* 346 (1989).
- [20] C. Clay, S. Haq, and A. Hodgson, *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 89 (2004).
- [21] C. T. Campbell and K. A. Daube, *J. Catal.* **104**, 109 (1987).
- [22] D. Andreeva, V. Idakiev, T. Tabakova, A. Andreev, and R. Giovanoli, *Appl. Catal., A*, **134**, 275 (1996).
- [23] Y. Saito, K. Terada, S. Hasegawa, T. Miyao, and S. Naito, *Appl. Catal., A*, **296**, 80 (2005).
- [24] K.G. Azzam, I. V. Babich, K. Seshan, and L. Leffers, *J. Catal.*, **296**, 153 (2007).
- [25] J. M. Rostam, D. Braden, S. Kandoi, P. Nagel, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *J. Catal.*, **296**, 153 (2007).
- [26] T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **141**, 71 (1993).
- [27] T. Shido and Y. Iwasawa, *J. Catal.*, **136**, 493 (1993).

(原稿受付日：2013年3月29日)

## 著者紹介

竹口竜弥 Tatsuya TAKEGUCHI



北海道大学 准教授

〒 001-0021

札幌市北区北 21 条西 10 丁目

TEL: 011-706-9142, 9165

e-mail: takeguch@cat.hokudai.ac.jp

略歴：1990 年京都大学大学院工学研究科博士後期課程中退学，京都大学工

学部助手，2003 年北海道大学触媒化学研究センター助教授 2007 年同准教授。博士（工学）。

最近の研究：燃料電池用アノード触媒の開発

趣味：趣味は特にはないですが 7 人の子供を育てています(証写真添付)。

朝倉清高 Kiyotaka ASAKURA



北海道大学 教授

〒 001-0021

札幌市北区北 21 条西 10 丁目

TEL: 011-706-9113

e-mail: askr@cat.hokudai.ac.jp

略歴：1984 年東京大学助手

1987 年 PhD, 1992 FHI-MPG in Berlin

に留学，1994 年東京大学スペクトル化学助教授，1999 北海道大学触媒化学研究センター教授。

最近の研究：燃料電池触媒表面の XAFS による解析。