Pt を数原子層電析した Ni 単結晶電極上の酸素還元反応

Paper

The Oxygen Reduction Reaction on Single Crystal Electrodes of Ni Electrodeposited with a Few Pt Layers

久米田 友明、木村 広人、星 永宏、中村 将志

Tomoaki Kumeda, Hiroto Kimura, Nagahiro Hoshi, Masashi Nakamura

千葉大学 大学院工学研究科共生応用化学専攻

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University

概要: Ni 基本指数面上に Pt 数原子層を電析した電極 (Pt_{xML}/Ni(*hkl*))及び Pt 修飾後に加熱処理を行った電極の酸素 還元反応 (ORR) 活性を調べた。Pt を 4 原子層修飾した Pt_{4ML}/Ni(111) は高い ORR 活性を示し、0.9V(RHE) におけ る ORR 活性は Pt(111) の 3 倍を示した。しかし 0.6V(RHE) と 1.0V(RHE) の矩形波を 1000 サイクル印加する耐久 性試験により ORR 活性は 1/3 に低下した。一方、Pt_{4ML}/Ni(111) に 650K で加熱処理を行った電極は加熱していない Pt_{4ML}/Ni(111) と比較して更に ORR 活性が 1.7 倍向上した。また、1000 サイクルの耐久性試験後も ORR 活性の低下 は 10% 未満であった。Pt_{4ML}/Ni(111) の加熱処理により、Pt-skin や Pt 合金層などの安定な Pt-rich シェル層を形成 したことで耐久性が向上したと考えられる。

Abstract: Electrocatalytic activities toward the oxygen reduction reaction(ORR) were investigated on the low index surfaces of a Ni substance modified with a few Pt layers($Pt_{xML}/Ni(hkl)$) by electrochemical deposition and then thermal annealing. The ORR activity at 0.9 V(RHE) of the $Pt_{4ML}/Ni(111)$ is three times as high as that of Pt(111), however the activity is reduced to one-third after 1000 potential cycles between 0.6 V(RHE) and 1.0 V(RHE). The ORR activity and durability are enhanced by thermal annealing of $Pt_{4ML}/Ni(111)$. The ORR activity is 1.7 times as high as that without annealing and the decrease of the activity is less than 10% after 1000 potential cycles. The annealing process stabilizes the Pt-rich shell such as Pt skin or Pt alloy layers on Ni(111).

Key Words: Oxygen Reduction Reaction (ORR), Single crystal electrode, Surface alloy, Ni, Pt skin

1. はじめに

固体高分子形燃料電池の開発において、コストや資源量 の問題から Pt 使用量の低減は重要な課題である。非 Pt 系 微粒子に数原子層の Pt で被覆したコアシェル触媒は Pt の 使用量を減らすことが可能である。触媒の耐久性を考慮 しコア材料には化学的に安定な貴金属が広く用いられて おり、特に Pd や PdAu 合金をコアとした Pt 触媒が Pt/C 標準触媒よりも高い ORR 質量活性や耐久性を示すことが 報告されている^{1).2)}。このような Pt をシェルとしたコ アシェル触媒の ORR 活性は Pt-コア原子間の電子的な相 互作用の影響を強く受ける。コアシェルモデル電極とし て Pt 単原子層を種々の金属基板に修飾した電極の ORR 活性と電子状態との関係が調べられている。Pt の d 軌道 の状態密度は基板原子からの摂動を受け変化し、d-band center と ORR には密接な関係があることが明らかにされ た³⁾。また Pt と異種金属との合金 (Pt 合金) についても ORR 活性と *d*-band center の相関が調査されており、特 に Pt_3Ni や Pt_3Co において高い ORR 活性を示すことが報 告された⁴⁾。

不均一系触媒の反応活性はその表面構造に強く依存す る。反応機構や活性サイトを理解するために、表面構造を 規整した単結晶基板を用いた研究が行われている。ORR 活性についても Pt 単結晶電極を用いて多くの報告例があ る^{5).6)}。コアシェルモデル電極についても、Pt 単原子層 を修飾した Au、Rh、Ir 及び Pd 単結晶電極の ORR 活性が 調べられており、Pt/Pd(111) のみが Pt(111) よりも高い ORR 活性を示す³⁾。

Pt 合金単結晶電極上の ORR 活性も表面構造及び合金組 成に依存する⁷⁾⁻¹⁰⁾。Pt₃Ni(111)の0.9Vにおける ORR 活性は Pt(111)の10倍を示し、また X 線回折やイオン散 乱分光により表面層の元素組成が明らかにされている。こ のように Pt-rich な合金や貴金属をコア基板とした研究が 多いが、卑金属を基板電極とした場合、酸化や溶解の問題 からコアシェル触媒として研究例は少ない。

高論文 Paper

本研究では、Ptを数原子層修飾したNi単結晶電極の ORR活性及び耐久性を評価した。耐久性向上のために加 熱処理を試みた。Pt合金の表面層の構造及び元素組成は 加熱処理によって変化することは知られている^{11).12)}。Pt 合金を1000Kに加熱することでPt-richな表面(Pt-skin) が形成され、*d*-band center がシフトする。ORR活性の 向上だけでなく、表面が安定化し耐久性が向上することが 報告された¹¹⁾。またNi単原子層を被覆したPt(111)単結 晶電極を加熱することで、Ni原子が内部にもぐりこみ最 表面にPt-skinを形成しORR活性を向上させる¹³⁾。

また、Pt-skin だけではなく、表面合金を形成する場合 もある。例えば、Pt(111)上にSnを修飾し加熱すること によりPtSn表面合金層が形成される。この表面は高いエ タノール酸化活性を示し、PtSn合金層中のSnの溶出も 抑えられる¹⁴⁾。このように加熱により表面層を安定化す ることにより卑金属基板においても高耐久性を実現できる 可能性がある。

2. 実験方法

2.1 Ni 単結晶電極の作製

Ni(111)、Ni(100) 及びNi(110) 電極 (直径 2 ~ 4 mm) は以下の手順で作製した。まずNi線 (99.995%、1 mmø、 Furuuchi Chemical)の先端を誘導加熱炉 (HOTSHOT 5、Ambrell)を用いて溶融し単結晶を作製した。このと きNiの酸化を防ぐため、Ar(95%)+H₂(5%)雰囲気で 加熱した。作製した単結晶の方位をX線背面反射ラウエ 法で決定した。図1に得られた (111) 配向のラウエパター ンを示す。各単結晶はダイヤモンド懸濁液を用いて機械研 磨することで単結晶電極を作製した。





2.2 Pt 修飾及び加熱処理

Ni 単結晶表面を清浄化するために $H_3PO_4: H_2SO_4: H_2O$ が体積比で6:1:3の溶液中で電解研磨をした。 電解研磨は直流電源を用いて2極に定電圧7Vで30秒間 行った。その後、pH4に調製した $HClO_4$ 溶液中で洗浄、 Ar 飽和させた0.1 M $HClO_4$ 中で還元電流が観測され始 める - 0.2 V(RHE) で10分間電位保持し、試料表面のNi 酸化被膜を十分に除去した。

Pt 修飾のため試料を Ar 飽和させた $0.1 \text{ mM K}_2 \text{PtCl}_4$ + 0.1 M KOH 溶液に浸漬させ、 0.15 V(RHE)を印加し 電析させた。Pt の電析量は電気量から見積り、およそ 1-4 原子層を析出させた。加熱処理する場合は、試料を超純水で洗浄し Ar(95%)+H₂(5%) 雰囲気で十分乾燥させた後、誘導加熱炉を用いて加熱した¹⁵⁾。

2.3 ORR 活性・耐久性評価

ORR ボルタモグラムはハンギングメニスカス RDE 法 により測定した¹⁶⁾⁻¹⁸⁾。電位走査は + 0.05~+1.0V(RHE) の範囲を 0.010 Vs⁻¹の速度で正方向スキャンさせ、電極 回転速度は 1600 rpm で行った。ORR 活性は Koutecky-Levich 式: $1/j=1/j_k+1/j_L$ から求められる + 0.9V(RHE) における電流密度 j_k で評価した^{19).20)}。ここで j 及び j_L は それぞれ総電流密度及び限界電流密度を示している。これ らの電流密度の算出には Ni 試料表面の幾何的断面積を用 いている。

耐久性試験は Ar 飽和させた 0.1 M HClO₄中で + 0.6 V と + 1.0 V (RHE) で各 3 秒保持した矩形波を任意サイク ル印加することで行った²¹⁾。

3. 結果・考察

3.1 Ar 雰囲気下におけるボルタモグラム

まず Ni 基板の面依存性や Pt の修飾量依存性を確認す るために H₂SO₄中におけるボルタモグラムを測定した。 Pt 4 原子層(1 原子層を 1 ML とする)を修飾した Pt_{4ML}/ Ni(111)の0.05 M H₂SO₄中におけるボルタモグラムを図 2(A)に示す。1 サイクルでは0.1-0.6 V(RHE) に酸 化ピークが観測され、2 サイクル以降で徐々に減少した。 Ni 単結晶上では酸性条件下において0.3 V(RHE) 付近に Ni の酸化・溶解によるピークが観測されており²²⁾、この 酸化電流は Pt で被覆されていない Ni 表面の酸化に帰属 される。電位サイクルにより、NiO などの不溶解性の Ni 酸化被膜が形成されるため、徐々に酸化電流は減少してい く。5 サイクル以降は、Ni の酸化に由来する電流は観測 されない。 図 2 (B) に Pt 修 飾 量 を 変 化 さ せ た Pt/Ni(111) の 0.05 M H₂SO₄中でのボルタモグラムを示す。いずれも5 回の電位サイクル後のものであり、Ni の酸化ピークは完 全に消失した。また 0.05 V (RHE) 以下に水素発生、0.05-0.35 V (RHE) に水素吸着 / 脱離、0.35-0.6 V (RHE) に 二重層電流、及び 0.6 V (RHE) 以上に OH 吸着 / 脱離が 観測され、Pt が被覆されていることがわかる。Pt を 4 ML 被覆した場合には 0.3 V (RHE) 付近に特徴的なピークが 観測された。修飾量を 4 ML 以上にしてもボルタモグラム に大きな変化は見られなかったため、以下の実験はすべて 修飾量を 4 ML に統一して行った。

Ni(100)及びNi(110)についても同様なボルタモグ ラム測定を行った。図2(C)に電位サイクル後のPt_{4ML}/ Ni(*hkl*)の0.05 M H₂SO₄中におけるボルタモグラムを示 す。Ni(111)と同様にNi(100)及びNi(110)において も1サイクルでNiの酸化・溶解ピークが観測され、5サ イクル後には完全に消失した。ボルタモグラムでは0.05-



- 図2 Pt/Ni (*hkl*)のサイクリックボルタモグラム、電解液溶液: 0.05M H₂SO₄、走査速度:0.01 Vs⁻¹ (A)連続サイクル時におけるPt_{4ML}/Ni (111)、(B)電位サイ クル処理後のPt_{xML}/Ni (111)、(C)電位サイクル処理後の Pt_{4ML}Ni (*hkl*)
- Fig. 2 Cyclic voltammograms of (A) $Pt_{4ML}/Ni(111)$ during three successive potential cycles, (B) $Pt_{xML}/Ni(111)$ after successive potential cycles, (C) $Pt_{4ML}/Ni(hkl)$ after successive potential cycles in 0.05 M H_2SO_4 . Scanning rate is 0.01 Vs⁻¹.

0.35 V (RHE) の水素吸着 / 脱離領域に Ni 基板の表面構造 依存性はみられなかった。また Pt を 4 原子層修飾したに も関わらず 1 サイクルで Ni の酸化ピークが観測されたた め、Pt は完全に Ni 表面を覆っているのではなく島状に成 長していると考えられる¹⁵⁾。

Ni が表面に露出した場合、電位サイクルにより酸化・ 溶解し電極触媒として耐久性が低いことが予想される。そ こで、試料の加熱を試みた。まず $Pt_{4ML}/Ni(111)$ を 650 K で加熱処理をした $Pt_{4ML}/Ni(111)$ - 650 の 0.1 M HClO₄ 中 におけるボルタモグラムを図 3 (A) に示す。比較のため に加熱前の $Pt_{4ML}/Ni(111)$ のボルタモグラムも示す。加熱 前に観測された 0.15 V (RHE)の Ni 酸化・溶解ピークは、 図 3 (A) の実線で示すように加熱後には観測されなかっ た。加熱処理は Ar + H₂の還元雰囲気で行っているため、 加熱による表面酸化は起こっていない。従って、0.15 V (RHE) 付近の電流ピークの消失は、加熱処理により Pt ア イランドが熱拡散し Ni 表面を被覆したことを示唆してい る。

これらのボルタモグラムの電位サイクル後の結果を図 3(B)に示す。加熱前後のボルタモグラムにおいて0.3V (RHE)以下に水素吸着/脱離波、0.7V(RHE)以上で OH吸着/脱離波が観測された。加熱後は水素吸着/脱離 波の電気量は31%増加した。島状のPt原子がNi(111) 表面に均一に分散したためPtの電気化学的活性表面積 (ECSA)が増加したものと考えられる。



- 図3 Pt_{4ML}/Ni (111)-650及びPt_{4ML}/Ni (111)のサイクリックボルタ モグラム、電解液:0.1 M HCIO₄、走査速度:0.05 Vs⁻¹ (A) 1サイクル、(B)電位サイクル処理後
- Fig. 3 Cyclic voltammograms of Pt_{4ML}/Ni (111) and Pt_{4ML}/Ni (111) -650 (A) at the first cycle, (B) after successive potential cycles in 0.1 M HCIO₄. Scanning rate is 0.05 Vs⁻¹.

3.2 ORR 活性・耐久性評価

加熱前のPt_{4ML}/Ni(*hkl*)の0.1 M HClO₄中における ORR ボルタモグラムを図4(A)に示す。0.2 V(RHE)よ り負側の電位のORR 電流の減少は酸素から過酸化水素 への2電子還元反応が進行していることを示している⁵⁾。 0.9 V(RHE)におけるORR電流密度はPt_{4ML}/Ni(100)≈ Pt_{4ML}/Ni(110) << Pt_{4ML}/Ni(111) << Pt_{4ML}/Ni(111) – 650の 序列で増加した。Pt_{4ML}/Ni(111)及びPt_{4ML}/Ni(100)はそ れぞれPt(111)の3倍及びPt(100)の1.5倍のORR活性 を示している。しかしPt_{4ML}/Ni(110)はPt(110)と比較し てORR活性は減少した⁶⁾。Pt_{4ML}/Ni(111)のORR活性が 突出して高くなっているが、この現象はPt₃Ni(*hkl*)合金 電極の結果と一致している。StamenkovicらはPt₃Ni(111) 合金上に形成されたPt-skin層における*d*-band center の ダウンシフトがPt₃Ni(100)やPt₃Ni(110)よりも大きく ORRを促進する要因であると考察している⁷⁾。

図2(C)で示した Ar 雰囲気下でのボルタモグラムにお いて Pt_{4ML}/Ni(*hkl*)では0.4V(RHE)以下に Ni 表面構造 による依存性が見られず、析出した Pt の表面構造には基 板構造の影響はないと思われる。しかし、ORR 活性に大 きな差が生じており、析出した Pt の電子状態が Ni(111) から強く影響を受けていることを示唆している。よって、 高活性化には表面構造の寄与は小さく、電子状態の変化 が強く ORR を活性している。3.3節でも詳しく述べる が、電子的な相互作用は Ni と結合した Pt が最も影響を受 けるため、ORR 活性サイトは Ni に近接した Pt 原子上で あるといえる。Pt_{4ML}/Ni(111)は ORR 活性が向上したが、 耐久性試験を行ったところ、1000 サイクル後には初期活 性から1/3に低下した。

加熱処理した Pt_{4ML}/Ni(111)-650 も同様に ORR ボル タモグラム測定及び耐久性試験を行った(図4(B))。初 期活性は Pt_{4ML}/Ni(111)の1.7倍及び Pt(111)の5倍の ORR 活性を示した。加熱により島状の Pt が Ni(111) 表 面へ広く分散し活性サイトが増加したためと考えられる。 1000 サイクル後も大幅な活性低下はみられない¹⁵⁾。

図5(A)及び5(B)に耐久性試験中のPt_{4ML}/Ni(111)及 びPt_{4ML}/Ni(111)-650のAr雰囲気下のボルタモグラムを 示す。図5(A)では、Pt_{4ML}/Ni(111)は電位サイクルの増 加により水素吸着/脱離による電流値が低下した。1000 サイクル後では、ECSAが30%減少しており、酸化還 元サイクルによりPt原子が溶出していることが明らか となった。一方、図5(B)に示すように、Pt_{4ML}/Ni(111) -650は1000サイクル後においてもECSAの減少は見ら れなかった。図5(C)にPt_{4ML}/Ni(111)-650、Pt_{4ML}/Ni (*hkl*)、及びPt(*hkl*)のORR活性値をまとめる。Pt_{4ML}/Ni



- 図4 ORRボルタモグラム、電解液:0.1 M HCIO₄、走査速度:0.01 Vs⁻¹、回転速度:1600 rpm (A)Pt_{4ML}/Ni(*hkl*)、(B)耐久性 試験前後におけるPt_{4ML}/Ni(111)-650
- Fig. 4 ORR voltammograms of (A) Pt_{4ML}/Ni (*hkl*) and (B) Pt_{4ML}/Ni (*hkl*) –650 before and after durability test in 0.1 M HCIO₄. Scanning rate is 0.01 Vs⁻¹ and rotation rate is 1600 rpm.



- 図5 耐久性試験時のボルタモグラム (A) Pt_{4ML}/Ni(*hkl*)、(B) Pt_{4ML}/Ni(*hkl*)-650電解液:0.1 M HClO₄、 走査速度:0.05 Vs⁻¹、(C) 0.9 VにおけるORR活性
- $\begin{array}{ll} \mbox{Fig. 5} & \mbox{Cyclic voltammograms of (A) } \mbox{Pt}_{4ML}/Ni\,(111)\,,(B)\,\mbox{Pt}_{4ML}/Ni\,(111)\,-650\,\mbox{ in } 0.1\,\mbox{ M HCIO}_4. \mbox{ Scanning rate is } 0.01\,\ \mbox{Vs}^{-1}, \\ & \mbox{(C) Specific activities for ORR at } 0.9\,\ \mbox{V}. \end{array}$

(111)-650の1000サイクル後のORR 活性の低下は10%以下であるのに対し、Pt_{4ML}/Ni(111)は1/3にまで低下しPt(111)よりも低くなった。加熱により修飾したPt原子の安定性にも影響を与えていることが考えられる。

3.3 表面構造に関する考察

Pt4ML/Ni(111)-650の耐久性の向上はNi(111) 基板上へ の Pt-skin や PtNi 表面合金のような Pt-rich なシェル層 の形成によるものである。図6(A)に示すように、Pt原 子はNi基板上にアイランド状に電析してVolmer-Weber モデルを形成する。このとき Ni 基板に隣接した Pt 原子の *d*-band center はダウンシフトし、ORR を活性化させる。 しかし、電位サイクルによる Ni 基板の酸化・溶解に伴っ て Pt 原子は溶出し、ORR 活性は 1/3 にまで低下する。 加熱処理後はボルタモグラム上で Ni の酸化ピークは現れ なかった。図6(B)及び6(C)にPt/Ni(111)-650の考え られる2つの構造モデルを示している。アイランド表面の Pt 原子は表面拡散によって Ni 表面へと移動し、図6(B) に示すような安定な Pt-skin 層を有するコアシェルモデル を形成する可能性がある。Pt 原子が Ni 表面を均一に覆う ことでNi原子に隣接するPt原子の総量が増加するため Pt_{4ML}/Ni(111)-650はPt_{4ML}/Ni(111)と比較してORR活 性が向上したと考えられる。一方、図6(C)のようなNi (111)上に PtNi 合金層を形成した表面合金モデルも考え られる。Pt 基板上に Sn が析出している場合、アニーリン グ処理によって表面に PtSn 合金層が形成し、更に表面の Sn 原子の溶出が抑えられることが報告されている¹⁴⁾。加 熱後の表面構造を明らかにするために、表面 X 線回折法 での実験も取り組んでいる。しかし、X 線回折の測定では、 数十ナノメートルの原子レベルで平滑な表面が必要である が、現在の電解研磨による表面処理方法では困難であり、 十分な精度での回折強度測定に至っていない。今後、表面 処理方法を確立しX線回折測定を行う予定である。

電析と加熱処理による Pt-rich シェル層の形成は卑金属 をコア材料として用いた触媒において、高い活性及び耐久 性を得るために有効であるといえる。

4. おわりに

本研究では、電析によって作製した Pt_{4ML}/Ni(*hkl*) 上の ORR 活性を調査した。0.9 V(RHE) における ORR 電流 密度は Pt_{4ML}/Ni(100) ~ Pt_{4ML}/Ni(110) << Pt_{4ML}/Ni(111) << Pt_{4ML}/Ni(111) - 650 の序列で増加した。Pt_{4ML}/Ni(111) は Pt(111) の 3 倍の ORR 活性を示したが、0.6-1.0 V(RHE) を 1000 サイクル印加することで 50 % 以上の活性の低下



図 6 (A) Pt_{4ML}/Ni(111)のVolmer-Weberモデル、(B) Pt_{4ML}/Ni(111) -650のコアシェルモデル、(C) Pt_{4ML}/Ni(111)-650の表面合金 モデル

 $\begin{array}{ll} \mbox{Fig. 6} & (A) \mbox{ Volmer-Weber model of } Pt_{4ML}/Ni\,(111)\,, (B) \mbox{ Core-shell} \\ \mbox{ model and } (C) \mbox{ surface alloy model of } Pt_{4ML}/Ni\,(111)\,-650. \end{array}$

がみられ、最表面に溶出しやすい Ni 原子が露出している。 Pt_{4ML}/Ni(111) を 650 K で ア ニ ー ル 処 理 を した Pt_{4ML}/Ni (111) - 650 は Pt_{4ML}/Ni(111) の 1.7 倍の ORR 活性を示し、 また安定な Pt-rich シェル層の形成により 1000 サイクル 後も活性の低下は 10% 以下に抑えられた。

謝辞

本研究は、NEDO「固体高分子形燃料電池実用化推進技術開発/基盤技術開発/低白金化技術」及び「固体高分子 形燃料電池利用高度化技術開発事業/普及拡大化基盤技術 開発/先進低白金化技術開発」の委託を受けて実施され た。また、JSPS 科研費 24651131 の助成を受けた。表面 X 線回折測定は SPring-8 BL 13 XU で実施した(課題番号 2012 A 1208、2015 B 1315)。関係各位に謝意を表します。

参考文献

- J. Zhang, Y. Mo, M. B. Vukmirovic, R. Klie, K. Sasaki, R. R. Adzic : Platinum Monolayer Electrocatalysts for O₂ Reduction: Pt Monolayer on Pd(111) and on Carbon-Supported Pd Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B*, 108, 10955 10964 (2004)
- 2) K. Sasaki, H. Naohara, Y. Cai, Y. M. Choi, P. Liu, M. B. Vukmirovic, J. X. Wang, R.R. Adzic: Core-Protected Platinum Monolayer Shell High-Stability Electrocatalysts for Fuel-Cell Cathodes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 8602–8607 (2010)

- 3) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic: Controlling the Catalytic Activity of Platinum-Monolayer Electrocatalysts for Oxygen Reduction with Different Substrates, *Angew. Chem. Int.Ed.*, 44, 2132–2135(2005)
- 4) V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J. K. Norskov: Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 2897–2901 (2006)
- 5) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager: Structural effects in electrocatalysis: oxygen reduction on platinum low index singlecrystal surfaces in perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **377**, 249–259 (1994)
- 6) N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi: Active sites for the oxygen reduction reaction on the high index planes of Pt, *Electrochim. Acta*, **112**, 899–904 (2013)
- 7) V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang,
 P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic : Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111)via Increased Surface Site Availability, *Science*, 315, 493– 497(2007)
- 8) T. Rurigaki, A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Sakai, N. Hoshi: Structural effects on the oxygen reduction reaction on the high index planes of Pt₃Ni: n(111)-(111) and n(111)-(100) surfaces, *J. Electroanal. Chem.*, **716**, 58-62 (2014)
- 9) Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi: Structural effects on the oxygen reduction reaction on the high index planes of Pt₃Co, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 13774–13779 (2014)
- M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D. A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida: Unprecedented dependence of the oxygen reduction activity on Co content at Pt Skin/Pt-Co (111)single crystal electrodes, *Electrochem. Commun.*, 67, 47-50 (2016)
- V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic : Effect of Surface Composition on Electronic Structure, Stability, and Electrocatalytic Properties of Pt-Transition Metal Alloys : Pt-Skin versus Pt-Skeleton Surfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8813–8819 (2006)
- 12) D. Wang, H. L. Xin, R. Hovden, H. Wang, Y. Yu, D.

A. Muller, F. J. DiSalvo, H. D. Abruna: Structurally ordered intermetallic platinum-cobalt core-shell nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts, *Nat. Mater.*, **12**, 81–87 (2013)

- T. Wadayama, N. Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto, Y. Iijama: Oxygen reduction reaction activities of Ni/Pt(111)model catalysts fabricated by molecular beam epitaxy, *Electrochem. Commun.*, 12, 1112-1115(2010)
- M. Nakamura, R. Imai, N. Otsuka, N. Hoshi, O. Sakata: Ethanol Oxidation on Well-Ordered PtSn Surface Alloy on Pt(111)Electrode, *J. Phys. Chem. C*, 117, 18139–18143(2013)
- 15) T. Kumeda, H. Kimura, N. Hoshi, M. Nakamura: Activity for the oxygen reduction reaction of the single crystal electrode of Ni modified with Pt, *Electrochem. Commun.*, in-press, DOI: 10.1016/ j.elecom.2016.04.005
- 16) M. D. Macia, J. M. Campina, E. Herrero, J. M. Feliu: On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media, *J. Electroanal. Chem.*, 564, 141–150 (2004)
- A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu: Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media, *J. Electroanal. Chem.*, **599**, 333–343 (2007)
- 18) B. D. Cahan, H. M. Villulas: The hanging meniscus rotating disk(HMRD), J. Electroanal. Chem., 307, 263–268(1991)
- 19) H. M. Villullas, M. Lopez Teijelo: The hangingmeniscus rotating disk(HMRD)Part 1. Dependence of hydrodynamic behavior on experimental variables, J. Electroanal. Chem., 384, 25-30(1995)
- 20) H. M. Villullas, M. Lopez Teijelo: The hanging meniscus rotating disk(HMRD)Part 2. Application to simple charge transfer reaction kinetics, *J. Electroanal. Chem.*, 385, 39-44(1995)
- 21) 大丸明正、他:セル評価解析プロトコル、新エネル ギー・産業技術総合開発機構(NEDO)固体高分子形 燃料電池実用化推進技術開発 基盤技術開発「セル 評価解析の共通基盤技術」、1-25(2004)
- 22) M. Nakamura, N. Ikemiya, A. Iwasaki, Y. Suzuki, M. Ito: Surface structures at the initial stages in passive film formation on Ni(111)electrodes in acidic electrolytes, *J. Electroanal. Chem.*, **566**, 385– 391 (2004)