Paper

Oxygen Reduction Reaction Activity for Strain-Controlled Single Crystal Pt-Shells

金子 聡真^{*1}、妙智 力也^{*1}、渡邊 裕文^{*1}、番土 陽平^{*1}、高橋 俊太郎^{*1} 轟 直人^{*1}、田邊 匡生^{*2}、和田山 智正^{*1}

Soma Kaneko^{*1}, Rikiya Myochi^{*1}, Hirofumi Watanabe^{*1}, Yohe Bando^{*1}, Shuntaro Takahashi^{*1}, Naoto Todoroki^{*1}, Tadao Tanabe^{*2}, Toshimasa Wadayama^{*1} ^{*1}東北大学 大学院環境科学研究科 先端環境創成学専攻 Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University ^{*2}東北大学 大学院工学研究科 知能デバイス材料学専攻

Graduate School of Engineering, Tohoku University

概要:固体高分子形燃料電池のカソード触媒として研究開発が進められている Pt 基合金及びコアシェルナノ粒子触媒 の酸素還元反応(ORR)活性には、触媒最表面 Pt 原子層(Pt シェル)に働く表面歪みが強く影響することが知られ ている。しかしながら、表面原子配列がよく規定され、その歪みが制御された Pt シェルを有する触媒を実験的に作製 し、その ORR 活性との関係を系統的に検討した例はほとんどない。本研究では、超高真空下における分子線エピタ キシ法やアークプラズマ蒸着法を用いて、試料表面が単結晶 Pt シェルで構成される Pt/M(111)(M = Pd, Ir)及び Pt/Pt-Co(111)モデル触媒を作製した。その上で、触媒表面近傍における構造と ORR 特性とを評価し、Pt シェルの 表面歪みが活性に及ぼす影響を調査した。その結果、モデル触媒の構成元素に寄らず、約-1.8%の Pt シェル歪みが 最大活性をとる火山型の系列を示した。

Abstract : We investigated relation between surface strain of Pt-monolayers (Pt-shell) and oxygen reduction reaction (ORR) activity for the Pt/M(111) (M=Pd, Ir) and Pt/Pt-Co(111) model catalysts fabricated by molecular beam epitaxy and arc-plasma deposition methods in ultra-high vacuum. Surface strains of the Pt-shell were estimated by using reflection high-energy electron diffraction and *in-plane* X-ray diffraction measurements. The results obtained in this study demonstrated that area-specific ORR activity of the model catalysts show volcano-type relation against the surface strain having its peak at ca. -1.8 %.

Key Words : Polymer electrolyte fuel cell, Oxygen reduction reaction, Model Pt-M catalyst, Surface strain, Pt-shell, Core-shell nanostructure, Arc plasma deposition, Molecular beam epitaxy

1. はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell)の正極反応である酸素還元反応(ORR: Oxygen Reduction Reaction)は、その反応速度が遅く、現状 触媒として資源量が少なく高価な白金(Pt)を多量に必要 としている。従って、PEFCのコスト低減にはPt使用量 の大幅低減が必須であり、そのためPt-X合金ナノ粒子(X =Ni, Co, Fe など)^{1).2)}やY@Pt コアシェルナノ粒子(Y =Pd, Au, Ru など)³⁾が幅広く研究されている。

Pt 基合金、コアシェルナノ粒子触媒においては、その 粒子形状や合金化元素、組成などに関わらず、ORR に対 して触媒として機能するのは電解液に接する Pt 原子であ る。合金もしくは金属ナノ粒子コアの表面近傍に数原子層 厚の Pt (Pt シェル)が配置されたナノ構造においては、 コアの金属・合金が粒子表面のシェルを構成する Pt の d 軌道に影響し、その触媒活性が変化することが知られてい る⁴⁾⁻⁷⁾。更に、Pt シェルの電子状態は、コア元素と Pt 間 の電子的相互作用(リガンド効果)^{8)、9)}、及びコア金属・ 合金と Pt シェルとの格子不整合に起因して誘起される Pt シェルへの表面歪み(歪み効果)^{10).11)}により変調されるこ とも理論的に説明されている。現在開発されている Pt 基 合金・コアシェルナノ粒子系においては、(電気)化学的 脱合金化などの触媒活性化処理によりナノ粒子表面近傍の Pt シェル厚は数原子層以上となっていることが一般的で ある。リガンド効果は Pt シェルが3原子層以上になると ほぼ消失する¹²⁾と考えられるので、合金・コアシェル実 触媒の ORR 活性向上因子は主として歪み効果により議論 されている^{11),13)}。これまで、合金・コアシェル実触媒に おける Pt シェルの表面歪みと ORR 活性との関係は理論 的・実験的に数多く報告されている^{11),14)-17)}。しかし、そ れらの Pt 基合金ナノ粒子で測定、議論される表面歪みは X線回折^{16),18)} やX線吸収分光^{19),20)} などにより評価され たものであり、粒子表面だけでなくコア部の情報も含ま れている。また、Pt 基合金ナノ粒子の場合、Pt シェル厚 の増加や合金化元素種の変更に伴う歪み量の変化と同時 に、触媒活性支配因子の一つである表面原子配列が容易に 変化するので、Pt シェルに働く表面歪みの影響を定量的 に議論するためには表面構造や原子配列がよく規定された (well-defined) モデル触媒を用いる必要がある。

Paper

**** 高 誦 又

我々はこれまで超高真空(UHV: ~ 10^{-8} Pa)中におい てドライプロセス法を用いて合成した Pt 基合金・コアシェ ルモデル触媒について、その表面構造・原子配列と ORR 特性(活性・耐久性)との関係性を²¹⁾⁻²⁵⁾検討しており、 その結果に基づいて触媒表面近傍構造が原子レベルで規定 された Pt シェルの ORR 活性に対する表面歪み効果を定 量的に議論することが可能と考えた。そこで本研究では、 分子線エピタキシ(MBE: Molecular beam epitaxy)法 及びアークプラズマ蒸着(APD: Arc-plasma deposition) 法を用いて Pt/M(111)(M = Pd, Ir)、Pt/Pt-Co(111) モデル触媒を作製し、実験的に評価した Pt シェルの表面 歪みと ORR 活性との関係性を調査した。

2. 実験方法

2.1 Pt/M(111)モデル触媒の作製

Pt/M(111)モデル触媒は全てUHV中で作製した。Pd (111)及びIr(111)単結晶(ϕ = 10mm, t = 1mm)を Pt堆積基板として用い、Ar⁺イオンスパッタリングとア ニーリング (Pd:1073K, Ir:1273K)の繰り返しにより 表面清浄化処理を行った後、それぞれ所定の堆積基板温度 (Pd:573 K, Ir:673 K)で0.6及び1.2nm厚のPtを電 子ビーム蒸着した(図1(a))。Pt堆積膜厚は水晶振動子 式膜厚計により質量膜厚として評価した。Ptシェルの表 面歪み評価は、UHV中での反射高速電子線回折(RHEED: Reflection High Energy Electron Diffraction)に基づいて 行った。



図1 (a) Pt/M (111) 及び(b) Pt/Pt-Co (111) モデル触媒の構造モ デル

Fig. 1 Schematic models of the Pt/M(111) and Pt/Pt-Co (111) model catalysts.

2.2 Pt/Pt-Co(111)モデル触媒の作製

Pt(111)単結晶($\phi = 10$ mm, t = 1mm)を基板とし、2.1 節と同様の表面清浄化サイクルを施した後、2基のアーク プラズマ蒸着源(APS-1,アドバンス理工)を用い、堆 積基板温度 573 K で Co と Pt の堆積膜厚を制御して計 4.4 nm となるように積層し、最後に Pt を 1.6 nm 堆積した (図 1(b))。このとき、Ptシェル下層のPt-Co(111)合金層 における Pt: Coの仕込み原子組成比を 82:18,73:27. 36:64,18:82 となるように調整した。Pt/Pt-Co(111) モデル触媒における Pt シェルの表面歪み評価には、inplane X 線回折法²⁶⁾を適用した。測定にはリガク製 Smart Lab を用い、試料基板水平方向から X 線(Cu K a 線)を すれすれ入射(入射角:0.1°)した²⁷⁾。このとき、測定誤 差は±0.01°である。また、集束イオンビーム (FIB) 加 工装置(JIB-4600F, 日本電子)を用いてモデル触媒の表 面を薄片として切り出し、走査型透過電子顕微鏡 (STEM: ARF-200F. 日本電子)により断面構造観察を行った。

2.3 電気化学測定

いずれのモデル触媒も大気曝露による影響を避けて、窒素パージしたグローブボックス中に搬送し、電気化学測定 を行った^{25), 28), 29)}。測定には3電極式ガラスセル、対極に Pt線、参照極に可逆式水素電極(RHE)、電解液には0.1 M 過塩素酸(HClO₄: Ultra-pure,関東化学)を用いた。 まず窒素パージした電解液中で掃引速度50mV/sでサイ クリックボルタンメトリ(CV)測定を行った。続いて電 解液を酸素飽和後、回転ディスク電極法を用いて掃引速度 10mV/s,電極回転数1600rpmでリニアスイープボルタ モグラム(LSV)測定を実施し、Koutecky-Levich式³⁰⁾ により算出した 0.9V(vs. RHE)の電流密度(j_k ,電極幾 何面積割付)からORR 活性を評価した。

3. 結果及び考察

3.1 RHEED による Pt シェルの表面歪み評価

図 2 に UHV 中で表面清浄化した Pt(111)(清浄 Pt (111))(a)、及びIr(111)清浄表面に0.6nm(2原子層 相当) 厚の Pt を電子ビーム堆積した Pt/Ir(111)(b) につ いて、電子線を <110> から入射して観察した RHEED パ タンを示す。Pt/Ir(111)の RHEED パタン上には Pt(111) のそれと同様シャープなストリークが現れており、堆積 した Pt が Ir(111) 基板上にエピタキシャル成長している ことが示唆される。RHEED パタンをより詳細に比較する と、(a, b) 図中の破線部拡大図(c, d) からわかるよう に、ストリーク間隔は Pt(111) に対し僅かに広がってい る。別途作製した1.2nm-Pt/Ir(111)、Pt/Pd(111)にお いても、同様のシャープなストリークが RHEED パタン 上に現れる一方、ストリーク間隔はそれぞれ異なっていた。 RHEED パタン上のストリーク間隔は、実空間の表面原子 列間隔に対応しており³¹⁾、図2で観察されたストリーク 間隔の増加は実空間における表面原子列間隔が縮小してい ることを示している。ここで、観測されるストリーク間隔 と実際の表面原子列間隔の間には(1)式の関係がある。

 $D/! \cdot t = L \cdot \lambda_0 \quad (1)$

 $D//, t, L, \lambda_0$ はそれぞれ実空間中の格子間隔、RHEED パタンのストリーク間隔(測定誤差±0.1 pixel)、試料と スクリーンの距離、電子ビームの波長である。 L, λ_0 はど ちらも装置定数であり観察毎に一定であるため、ストリー ク間隔の測定から、



- 図2 (a, b) 清浄Pt(111)、Pt/Ir(111)のRHEEDパタン、(c, d) (a, b) 中破線部拡大図
- Fig. 2 (a, b) RHEED patterns of clean Pt (111) and Pt/Ir (111), (c, d) enlarged images of dashed-box regions in (a, b).

$$Strain(\%) = \frac{t_{Pt/Ir(111)} - t_{Pt(111)}}{t_{Pt(111)}} \times 100 \quad (2)$$

(2)式を用いて Pt(111) シェルの表面歪みを算出することが可能である。

3.2 *in-plane* XRD による Pt シェルの表面 歪み評価

Pt/Pt-Co(111) モデル触媒の Pt シェルに働く表面歪み 評価は、モデル触媒を UHV から大気に取り出した後、*in-plane* XRD により行った。図3に Pt/Pt-Co(111)(Pt-Co (111)合金層中の Pt: Co 仕込み組成比 36:64)の断面 STEM 像 (a)及び *in-plane* XRD 測定結果 (b)を示す。(a) からから、APD 堆積した Pt-Co(111)合金層及び Pt(111) シェル層は Pt(111)基板上に対して原子レベルの欠陥が ほとんどなくエピタキシャル成長していることを確認され る。また (b)では、Pt(111)、Pt/Pt-Co(111)試料のいず れにおいても Pt(111)基板に起因する Pt (220)回折ピー クが 2 θ_x = 67.54 付近に見られるものの、後者ではその高 角側 (69.43°)に回折ピークが現れている。このピークの 回折角は、Pt-Co(111)合金層の Pt: Co 組成比に依存し てシフトして観測された。従って、この Pt/Pt-Co(111) で現れる回折線は、下地に格子定数のより小さい Pt-Co



- 図3 Pt/Pt-Co(111) (Pt-Co(111)合金層中のPt:Co仕込み組 成比36:64)の<110>方向から観察した断面STEM像(a) とin-plane XRDパタン(b)
- Fig. 3 Cross-Sectional STEM image observed from <110> direction (a) and *in-plane* XRD pattern (b) of Pt/ Pt-Co (111) (Pt : Co charged composition ratio of 36 : 64 in Pt-Co (111) layer).

(111)合金層が存在することにより、Ptシェルに表面圧縮 歪みが働いた結果と推定される。ここで、Ptシェル(111) 面に対して垂直な格子面である(220)の回折角を用いて、 その面間隔を評価すれば、Ptシェル(111)面の面内方向 に働く表面歪みが定量的に求めることが可能である。即 ち、測定された Pt(111)基板と歪んだ表面 Pt(111)シェ ルに帰属される回折角から、ブラッグ条件($2dsin \theta = n\lambda$) を基に Pt(220)面間隔($d_{Pt(111)-shell}, d_{Pt(111)-substrate}$)を求め、(3) 式を用いて Pt(111)シェルに働く表面歪みを評価した。

Paper

$$Strain(\%) = \frac{d_{Pt(111)-shell} - d_{Pt(111)-substrate}}{d_{Pt(111)-substrate}} \times 100 \quad (3)$$

3.3 Pt/M(111), Pt/Pt-Co(111) モデル触 媒の表面歪み

3.1、3.2節で記した方法により評価したPt/M (111) 及び Pt/Pt-Co(111) モデル触媒における Pt(111) シェルの表面歪みを表1にまとめた。Pt/M(111)系にお いて同一シェル厚で比較した場合、Ir(111) 基板上のPt シェルに対してより大きな歪みが働いていることがわか る。更に、Ir(111)、Pd(111) 基板いずれにおいても Pt シェ ル層がより薄い 0.6nm 試料の方がより大きな歪みが働い ている。Pd, Ir の格子定数はそれぞれ 0.389 nm, 0.384 nm であり、Ptのそれに対しそれぞれ0.86%, 2.2%小さい。 従って、Pt との格子定数の差(格子不整合)がより大き い Ir(111) 基板上の Pt(111) シェルには、Pd(111) 基板 上に比較してより大きな圧縮歪みが働くとともに、Pt シェ ル厚が増加するほど表面歪みが緩和することがわかる。ま た Pt/Pt-Co(111) 系においては、Pt シェル下層の Pt-Co 合金層における Pt: Co 仕込み組成比が Co リッチになる に従って Pt シェルに働く表面歪みが増大していることが わかる。

表1 RHEED及び*in-plane* XRDの測定結果から算出したPt/M (111)、Pt/Co/Pt(111)試料の表面歪み

Table 1 Surface strains in Pt/M (111) and Pt/Co/Pt (111) samples estimated by RHEED and *in-plane* XRD results.

Sample	Sample number	Pt-shell thickness (nm)	Charged Pt:Co compositions in Pt-Co (111) layer (%)	Surface strains in Pt-shells (%)
Pt/Ir(111)	1	0.6 1.2 0.6 1.2		-1.8%
	2		-	-1.3%
Pt/Pd(111)	1			-0.70%
	2			-0.40%
	1	1.6	82:18	-0.45%
Pt/Pt-Co(111)	2		27:73	-1.7%
	3		36:64	-2.5%
	4		18:82	-3.7%

3.4 歪み制御した Pt(111) シェルの電気化 学特性

Pt/M(111) 及び Pt/Pt-Co(111) モデル触媒についての N₂脱気 0.1 M HClO₄中で測定した CV 曲線 (a) と O₂飽和 中で測定した LSV 曲線を図4(a, b) にそれぞれまとめた。 ここで図中の CV 及び LSV 曲線を示す触媒名称は表1に 記載した Pt シェルに働く表面歪みで示した。まず (a) の 点線で示した清浄 Pt(111)の CV 曲線では低電位側、高 電位側でそれぞれ水素、酸素種 (OH, O) の吸着脱離に 対応する対称的な酸化還元電流が現れており、文献と一致 した形状を示している³²⁾。これに対し、Pt/M(111)、Pt/ Pt-Co(111)の場合、大きな水素吸蔵放出電流のために Pt シェル表面に対する水素吸脱着電流が区別し難い Pt/Pd (111) 系を除けば、Pt/Ir(111) 及び Pt/Pt-Co(111) 系と もに水素吸着脱離領域が大きく縮小している。一方、酸素 種領域について見ると、Pt シェルの表面歪みが増加する に従い清浄 Pt(111) に比較してより高電位側にシフトし て現れている。また、Pt/M(111) 系では Pt(111) 表面に 特有な 0.8V 付近の上下対称な電流応答(通称バタフライ ピーク)が、その形状を維持しつつ高電位側にシフトし ている。これに対して Pt/Pt-Co(111) 系では、-1.8%以 上の表面歪みが働いている試料ではその形状が非対称に変 化していることが特徴的である。(111)原子配列を有する Ptの酸素種領域の上下対称な電流応答は、(111)テラス サイズが縮小するにつれ非対称になることが報告されてい る³³⁾。従って、APD 法により作製した Pt/Pt-Co(111) 系 では、MBE 構築した Pt/M(111) (M=Ir, Pd) 系に比較 して最表面原子層のテラスサイズが小さく、一部ステップ などの表面欠陥が入った表面構造をとっていると推測され る。いずれにせよ、Pt(111)シェルがその面内方向に圧縮 方向に歪むことで、最表面 Pt 原子層の水素及び酸素種の 吸着・脱離特性が変化することがわかる。

次に(b) に示した各モデル触媒のLSV 曲線を清浄 Pt (111) に対して比較する。ORR の半波電位は、Pt シェル 表面歪みの増加に従い高電位側にシフトしており、表面 歪み-1.8% Pt/Ir(111) モデル触媒では清浄 Pt(111) に 比較して 106 mV 高電位側に位置している。一方、表面歪 みのより大きい Pt/Pt-Co(111) 系の-2.5、-3.7% 試料 では、逆に-1.8% Pt/Ir(111) 試料に比較して低電位に 位置する。この結果から、Pt(111) シェル表面が発現する ORR 活性はその表面歪みに大きく依存し、適度な表面歪 みを加えることにより高活性化することがわかる。



図 4 Pt/M (111)及びPt/Co/Pt (111)試料のN₂脱気0.1M HCIO₄中で測定したCV曲線(a)とO₂飽和中で測定したリニアスイープボルタモグ ラム(b)。(a) Pt/Pd (111)の挿入図は水素吸蔵放出電流を含むCV全体図。

Fig. 4 Cycle voltammograms and linear sweep voltammograms for ORR of Pt/M (111) and Pt/Co/Pt (111) samples. Inset in (a) is CVs including hydrogen absorption and desorption currents.

3.5 モデル Pt(111) シェルの ORR 活性と 表面歪み

前節まで述べた Pt/M(111), Pt/Pt-Co(111) モデル触 媒の表面歪みと ORR 活性との関係を図5にまとめた。図 から、Pt(111)シェルの表面圧縮歪みが清浄Pt(111)に 対して増加するにつれ向上し、本研究で検討したモデル 触媒中では約-1.8%の0.6nm-Pt/Ir(111)を最大とし て、更に大きな表面圧縮歪みの場合逆に活性が低下する火 山型の活性序列 (Volcano-type relation) を示すことがわ かる。この活性序列においては、Pt シェルの圧縮歪み量 0% (清浄 Pt(111)) から -1.8% (0.6 nm-Pt/Ir(111)) の範囲では歪み量に対する活性の向上は急激であるのに対 し、-1.8%以上では (Pt/Pt-Co(111), Co 組成 64% 以 上)では歪み量に対する活性の低下は緩やかである。これ は、Pt/Pt-Co(111) 系においてシェル下層の Pt-Co(111) 合金層中の Co 組成比が 64% の試料ではシェル層中に Co 原子が一部拡散し、その結果として実行的な Pt シェル層 厚が薄くなり、歪み効果に加えリガンド効果が活性向上 因子として作用し両者が重畳したためと推測される²¹⁾。





先行研究から、Strasser らは Pt(111) に加わる圧縮歪み と ORR 活性の関係を理論計算により求め、-2.0%の歪 みが最大活性を示す結果を得ている¹³⁾。本研究で得られ た Pt(111) シェルの表面歪みと ORR 活性との関係性は、 Strasser らによる理論計算結果によく対応しており、Pt 基合金・コアシェル実触媒の活性向上因子は、主として

没稿論文 Paper

Pt シェル層に働く歪み効果で説明可能であることが実験的にも示されたと言える。

4. 結言

Pt/M(111)、Pt/Pt-Co(111) モデル触媒に働く表面歪 みをそれぞれ RHEED、in-plane XRD を用いて評価し、 その電極触媒特性評価と合わせ、表面歪みと ORR 活性の 関係を定量的に議論した。下層に格子定数のより小さい異 種金属あるいは Pt 基合金層が存在し、圧縮方向の表面歪 みが制御された Pt(111) シェルの ORR 活性を評価した結 果、その ORR 活性は表面歪みに対して火山型で変化し、 約-1.8%の表面歪みが最大活性をとることを実験的に明 らかにした。

謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) の委託を受けて実施されました。関係各位に感謝致します。

参考文献

- T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida and M. Watanabe : Enhancement of the Electroreduction of Oxygen on Pt Alloys with Fe, Ni, and Co, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3750–3756 (1999)
- 2) V. R. Stamenkovic, B. S. Mun, M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, C. A. Lucas, G. Wang, P. N. Ross and N. M. Markovic : Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces, *Nat. Mater.*, 6, 241-247 (2007)
- 3) R. Adzic, J. Zhang, K. Sasaki, M. Vukmirovic, M. Shao, J. Wang, A. Nilekar, M. Mavrikakis, J. Valerio and F. Uribe : Platinum Monolayer Fuel Cell Electrocatalysts, *Top. Catal.*, 46, 249–262 (2007)
- 4) J. R. Kitchin, J. K. Norskov, M. A. Barteau and J. G. Chen : Modification of the surface electronic and chemical properties of Pt(111) by subsurface 3d transition metals, *J. Chem. Phys.*, 120, 10240–10246 (2004)
- 5) D. Raciti, J. Kubal, C. Ma, M. Barclay, M. Gonzalez, M. Chi, J. Greeley, K. L. More and C. Wang : Pt 3 Re alloy nanoparticles as electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Nano Energy*, 20, 202-211 (2016)
- 6) J. Greeley, I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, T.P. Johansson, H. A. Hansen, T. F. Jaramillo, J. Ross-

meisl, I. Chorkendorff and J. K. Nørskov : Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts, *Nat. Chem.*, **1**, 552–556 (2009)

- 7) V. Stamenkovic, B. S. Mun, K. J. J. Mayrhofer, P. N. Ross, N. M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley and J. K. Nørskov : Changing the Activity of Electrocatalysts for Oxygen Reduction by Tuning the Surface Electronic Structure, *Angewandte Chemie*, 118, 2963–2967 (2006)
- 8) J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau and J. G. Chen : Role of Strain and Ligand Effects in the Modification of the Electronic and Chemical Properties of Bimetallic Surfaces, *Phys. Rev. Lett*, 93, 156801 (2004)
- 9) P. Liu and J. K. Norskov : Ligand and ensemble effects in adsorption on alloy surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 3, 3814–3818 (2001)
- H. E. Hoster, O. B. Alves and M. T. Koper : Tuning adsorption via strain and vertical ligand effects, *Chemphyschem*, 11, 1518–1524 (2010)
- M. Escudero-Escribano, P. Malacrida, M. H. Hansen, U. G. Vej-Hansen, A. Velázquez-Palenzuela, V. Tripkovic, J. Schiøtz, J. Rossmeisl, I. E. L. Stephens and I. Chorkendorff: Tuning the activity of Pt alloy electrocatalysts by means of the lanthanide contraction, *Science*, **352**, 73–76 (2016)
- 12) Y. Gauthier, M. Schmid, S. Padovani, E. Lundgren, V. Buš, G. Kresse, J. Redinger and P. Varga : Adsorption Sites and Ligand Effect for CO on an Alloy Surface : A Direct View, *Phys. Rev. Lett*, **87**, 036103 (2001)
- 13) P. Strasser, S. Koh, T. Anniyev, J. Greeley, K. More, C. Yu, Z. Liu, S. Kaya, D. Nordlund, H. Ogas-awara, M. F. Toney and A. Nilsson : Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts, *Nat. Chem.*, 2, 454–460 (2010)
- Y. Xiong, H. Shan, Z. Zhou, Y. Yan, W. Chen, Y. Yang, Y. Liu, H. Tian, J. Wu, H. Zhang and D. Yang : Tuning Surface Structure and Strain in Pd–Pt Core–Shell Nanocrystals for Enhanced Electrocatalytic Oxygen Reduction, *Small*, 13, 1603421–1603428 (2017)
- 15) P. Moseley and W. A. Curtin : Computational Design of Strain in Core-Shell Nanoparticles for Op-

timizing Catalytic Activity, *Nano Lett.*, **15**, 4089–4095 (2015)

- 16) M. Du, L. Cui, Y. Cao and A. J. Bard : Mechanoelectrochemical Catalysis of the Effect of Elastic Strain on a Platinum Nanofilm for the ORR Exerted by a Shape Memory Alloy Substrate, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 7397–7403 (2015)
- 17) S. Kattel and G. Wang : Beneficial compressive strain for oxygen reduction reaction on Pt (111) surface, *J. Chem. Phys.*, 141, 124713 (2014)
- 18) J. Yang, X. Chen, X. Yang and J. Y. Ying : Stabilization and compressive strain effect of AuCu core on Pt shell for oxygen reduction reaction, *Energ. Environ. Sci.*, 5, 8976–8981 (2012)
- 19) X. Wang, Y. Orikasa, Y. Takesue, H. Inoue, M. Nakamura, T. Minato, N. Hoshi and Y. Uchimoto : Quantitating the Lattice Strain Dependence of Monolayer Pt Shell Activity toward Oxygen Reduction, J. Am. Chem. Soc., 135, 5938-5941 (2013)
- 20) Q. Jia, W. Liang, M. K. Bates, P. Mani, W. Lee and S. Mukerjee : Activity Descriptor Identification for Oxygen Reduction on Platinum-Based Bimetallic Nanoparticles : In Situ Observation of the Linear Composition-Strain-Activity Relationship, ACS Nano, 9, 387-400 (2015)
- 21) M. Asano, R. Kawamura, R. Sasakawa, N. Todoroki and T. Wadayama : Oxygen Reduction Reaction Activity for Strain-Controlled Pt-Based Model Alloy Catalysts : Surface Strains and Direct Electronic Effects Induced by Alloying Elements, ACS Catalysis, 6, 5285–5289 (2016)
- Y. Yamada, K. Miyamoto, T. Hayashi, Y. Iijima, N. Todoroki and T. Wadayama : Oxygen reduction reaction activities for Pt-enriched Co/Pt (111), Co/Pt (100), and Co/Pt (110) model catalyst surfaces prepared by molecular beam epitaxy, *Surf. Sci.*, 607, 54-60 (2013)
- 23) N. Todoroki, Y. Asakimori and T. Wadayama : Effective shell layer thickness of platinum for oxygen reduction reaction alloy catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 17771–17774 (2013)
- 24) N. Todoroki, Y. Iijima, R. Takahashi, Y. Yamada,K.-i. Matsumoto, T. Hayashi and T. Wadayama :Electrochemical Stability of Topmost Surface of

Pt-Enriched Ni/Pt (111) Prepared by Molecular Beam Epitaxy, *ECS Trans.*, **50**, 1707–1713 (2013)

- 25) T. Wadayama, N. Todoroki, Y. Yamada, T. Sugawara, K. Miyamoto and Y. Iijama : Oxygen reduction reaction activities of Ni/Pt (111) model catalysts fabricated by molecular beam epitaxy, *Electrochem. Commun.*, 12, 1112-1115 (2010)
- 26) K. Inaba, S. Kobayashi, K. Uehara, A. Okada, S. L. Reddy and T. Endo : High Resolution X-Ray Diffraction Analyses of (La,Sr) MnO ₃/ZnO/Sapphire (0001) Double Heteroepitaxial Films, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **3**, 72-89 (2013)
- 27) W. B. Yun and P. J. Viccaro : Spatial resolution in depth-controlled surface sensitive X-ray techniques, *Physica B : Condensed Matter*, **173**, 199– 205 (1991)
- 28) N. Todoroki, Y. Bando, Y. Tani, S. Kaneko, H. Watanabe, S. Takahashi and T. Wadayama : Communication Electrochemical Stability of Pt/Pd (111) Model Core-Shell Structure in 80°C Perchloric Acid, *J. Electrochem. Soc.*, 164, F908–F910 (2017)
- 29) Y. Iijima, Y. Takahashi, K. Matsumoto, T. Hayashi, N. Todoroki and T. Wadayama : Oxygen reduction reaction activities of Pt/Au(111) surfaces prepared by molecular beam epitaxy, *J. Electroanal. Chem.*, 685, 79–85 (2012)
- 30) N. M. Markovic, H. A. Gasteiger and P. N. Ross : Oxygen Reduction on Platinum Low-Index Single-Crystal Surfaces in Sulfuric Acid Solution : Rotating Ring-Pt (hkl) Disk Studies, *J. Phys. Chem.*, 99, 3411-3415 (1995)
- 31) 岸田悟:表面分析の基礎知識:反射高速電子線回折法,ぶんせき,12,966-972 (1996)
- 32) N. M. Marković, R. R. Adžić, B. D. Cahan and E. B. Yeager : Structural effects in electrocatalysis : oxygen reduction on platinum low index single-crystal surfaces in perchloric acid solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 377, 249-259 (1994)
- 33) A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura and N. Hoshi : Structural effects on the activity for the oxygen reduction reaction on n (111)-(100) series of Pt : correlation with the oxide film formation, *Electrochim. Acta*, 82, 512-516 (2012)