- M. Ocko, *J. Phys. Chem.*, **100**, 10277 (1996).
 17) B. M. Ocko, G. M. Watson, and J. Wang, *J. Phys. Chem.*, **98**, 897 (1994).

- 18) K. Tamura, J. X. Wang, R. R. Adzic and B. M. Ocko, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1992 (2004).
 19) M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103 (1939).

●著者プロフィール

氏名：水木 純一郎 Jun'ichiro MIZUKI
 所属：日本原子力研究開発機構放射光科学研究ユニット（〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1）
 役職：ユニット長
 趣味：テニス、相撲観戦

氏名：田村 和久 Kazuhisa TAMURA
 所属：日本原子力研究開発機構放射光科学研究ユニット（〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1）
 役職：研究員
 趣味：落語鑑賞

2

放射光を利用した燃料電池触媒のナノ構造解析： 白金触媒の *In situ* リアルタイム観測

今井 英人，泉 弘一，久保 佳実

1 はじめに

水素やメタノールを燃料とした固体高分子型燃料電池は、ここ数年間、産官学を巻き込んで急速に研究開発が進んだことにより、実用化目前のレベルにまで完成度が高まってきた。固体高分子型燃料電池（PEFC）は、燃料電池自動車などで一部実用化され、ダイレクトメタノール燃料電池（DMFC）は、携帯電子機器向け燃料電池という新しい市場を開拓しつつある。その一方で、本格商業化に向けて解決すべき課題も再確認されている。低温で動作する固体高分子型燃料電池においては、触媒の高性能化による出力アップが欠かせない。触媒量低減によるコスト低減や、さらなる小型・軽量化は継続的な研究・開発課題になるであろう。長期信頼性・安定性の確保も必要である。触媒や担体の劣化現象は、りん酸燃料電池（PAFC）における耐久性の問題としてすでに知られていることではあるが、PAFCよりも低温動作のPEFCやDMFCにおいても無視することはできないようだ。

白金触媒の触媒活性の増大や耐腐食性の改良は、電気化学における長年の基礎問題でもあり、燃料電池に関わる研究・開発も今一度、基礎に立ち戻り電気化学触媒反応の本質を見極めた上で、燃料電池開発にブレイクスルーの出現を期待する機運が高まっている。そのためには、今まであまり行われてこなかった燃料電池動作環境に近い状態での触媒の状態をリアルタイムで直接モニタするなどの新しい観測方法が必要であろう。本稿では、その一例として、放射光を利用して白金微粒子（実触媒）の表面状態を *in situ*（溶液中、電位制御下）でかつリアルタイムで観測する測定法を紹介したい。今まで見ることができなかった実触媒の電池動作環境での白金表面の構造や電子状態の変化を原子・分子レベルでかつリアルタイムで直接観測できる。今までとは質の異なる情報を得ることによって、燃料電池開発に新しい切り口が開かれればと期待している。

2 燃料電池触媒の開発課題

燃料電池触媒の課題について簡単に振り返っておこう。固体高分子型燃料電池においては、カソード触媒（酸素還元触媒）の活性が十分でないことはよく知られている。現在主に使用されている白金系触媒の過電圧は、実動作環境で0.3 V程度に達し、理論的な電池出力の30 %近いエネルギーロスを生じている。より高い触媒活性を持つ触媒が必要であることは明らかである。白金触媒の触媒活性（酸素還元反応）と物性の関係には諸説あるが、未だ高活性な触媒の開発にはいたっていない。古くは、単純に表面原子間距離やd電子数と酸素の吸着エネルギーを関連づけ触媒活性が論じられてきた^{1,2)}。最近では、さらにd-band center shiftやPt 5d軌道の空孔数と関連付けて議論されている^{3,4)}。酸素分子の吸着サイトの重要性も指摘されている。実際にはこれらが複雑に絡み合っており触媒活性が決まっているはずで、それを紐解くには、触媒反応の直接観測や、*in situ*で白金の表面構造と表面の電子状態を正確に観測するなど決定的な情報が必要である。

白金触媒の耐久性も重要な技術課題として認識されつつある。比較的低温で動作する固体高分子型燃料電池においても、長期間動作に伴い、触媒粒子の溶解・再析出や拡散・凝集による肥大化などの劣化現象が認められる^{5,6)}。燃料不足運転時や、シャットダウン、スタートアップ時の燃料、酸素ガスのリークなどに伴う腐食メカニズムが提案されている。場合によっては、カソード電極の一部が、1.4 V程度の高い電位にさらされる場合がある⁷⁾。しかし、具体的にどのタイミングでどのように腐食、劣化が起きているのかははっきりしていない。実際に燃料供給、シャットダウン、スタートアップなどさまざまなイベントが起こる時、触媒の状態を *in situ*、そしてリアルタイムで観測することができれば、有効な対策が取れるかもしれない。特に、比較的高い電位で形成される酸化物の構造やその酸化物の形成、還元過程のダイナミクス

(時間変化)の詳細を正確に理解することが重要であろう。

3 放射光を利用した *in situ* リアルタイム観測

触媒微粒子の表面構造や電子状態を純粋な意味での *in situ* (溶液中, 電位制御下), リアルタイムで観測することは, 実はそれほど容易ではなく, 決定的なデータはほとんどない。電子は水分子などの溶媒分子との相互作用が強く, 容易に吸収されてしまうため, 電子をプローブとする測定方法は使用できないこともその理由の一つである。それに対して, 放射光は, (エネルギーが高くなるほど) 軽元素との相互作用が小さいため, 溶媒に対する透過能力が高く, 溶液中での観測を可能にしてくれる。特にX線を測定系へ入射し, 透過, または散乱されたX線を計測するタイプの測定が溶液中の測定には適している。

3.1 X線回折およびX線吸収分光による触媒評価

X線回折 (XRD, X-ray Diffraction) とX線吸収分光 (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure) は代表的なX線を用いた構造解析方法 (ともにX線を入射し, X線を検出するタイプの測定方法) で, 互いに相補的な関係にある。XRDは主に長距離の周期構造に関する情報を与える。回折パターンからは結晶構造, 回折角度からは格子定数 (原子間距離), 回折ピークの半値幅からは結晶粒の大きさがわかる。さらにナノスケールの超微粒子での散乱・回折は, 動的回折理論で記述できる範疇に属し, 回折ピークの強度は, 第一近似として, その回折・散乱に寄与する原子数に依存する。つまり, 回折強度から, 反応によって構造変化した原子の割合を知ることができる。一方のXAFSは, X線を吸収する原子の局所構造に関する情報を与える。X線吸収端の高エネルギー領域には, X線吸収により放出された電子と, 周囲の原子によって散乱された電子との干渉効果によって引き起こされるEXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) 振動が観測される。EXAFS振動の解析により, 吸収原子の周りに存在する原子の種類, 平均配位数, 原子間距離を知ることができる。長周期構造を持つ結晶の解析はもちろん, アモルファス状の乱れた構造を持つ物質の構造解析も可能である。電極触媒上での触媒反応のように, 微粒子内部には若干の長周期構造を持つ部分が存在し, 一方で表面は反応により乱れた構造を持つような場合は, これらの解析方法をうまく組み合わせることによってより正確な情報を引き出すことができるであろう。さらにEXAFSによる構造解析は, 多くのパラメータを同時に精密化する必要があるため, その信頼性が問題になることがある。XRDのような相補的な構造解析の結果と組み合わせることによって解の妥当性を高めることができる。

構造解析に加えて, XAFSは吸収端近傍のスペクトルの構造 (XANES, X-ray Absorption Near Edge Structure) から, 微粒子の電子状態に関する情報も与えてくれる。吸収端のエネルギー (ケミカルシフト) からは, 吸収原子の価数を, 吸収強度からは非占有準位の状態数を求めることができる。白金のL吸収スペクトルは, 白金の2p軌道から5d軌道への遷移を見ている。L吸収端の吸収強度は, 5d軌道の非占有数に対応し, まさに触媒活性と電子状態を議論するに適している。電子状態に関する計測は, 電子線を用いるものが多く, 溶液中で観測は困難な場合が多い。その意味でもXANESの意義は大きいことを強調しておきたい。

3.2 *In situ* リアルタイム観測の概要

ここで本稿において紹介する実験の概要について説明する。今回の一連の実験は, 4種類の実験からなり, 水溶液中で白金触媒の表面酸化・還元過程を直接観測したものである。大きく分けて, *in situ* のXRDと*in situ* のXAFS測定である。さらにそれぞれ, 定電位の下 (定常状態) で観測したもの, 0.4 V→1.4 V (vs. RHE) のポテンシャルステップを行い, 表面酸化・還元過程の時間変化を時分割測定で追跡したものである。特に今回は, ポテンシャルステップによる酸化過程の測定に重点を置いて紹介する。測定に使用した白金触媒は, ダイレクトメタノール燃料電池のカソード触媒である。カーボンブラック上に50 wt%の白金が担持されている。担持触媒をカーボン繊維製の電極上に塗布して触媒電極とした。この電極をPtワイヤのカウンター電極と, Ag/AgCl参照電極 (ただし, 本稿では, RHEに換算して表示する) とともに, X線測定用のセル内に設置する。0.5 Mの硫酸, または1 Mの過塩素酸の水溶液を電解質として使用した。定電位, 電位ステップ測定とともに, 測定の前に触媒表面の電気化学クリーニングを行っている。

3.3 X線回折測定

In situ X線回折 (時分割を含む) の測定は, SPring-8のBL16XU (産業界専用ビームライン) で行った。BL16XUでは挿入光源 (アンジュレータ) により生成された, 高い輝度の放射光を利用できる。X線強度 (フォトン数) は, 実験室系のX線回折装置の 10^6 倍程度ある。微粒子からの弱い回折線も十分な感度でそして極めて短時間で測定できる。X線回折測定に使用したフォtonsのエネルギーは, 30 keVである。 (実験室系のCu K α 線のエネルギーは, 8 keV程度) 高エネルギーのX線では, X線と物質の相互作用が小さくなる。そのため軽元素からなる溶液やカーボンからなる触媒担体, 電極は, 高エネルギーのX線に対してほとんど透明になる。相対的に白金からの散乱・回折を際立たせることができる。回折像は透過法の配置で観測し, 定電位測定の場合は, ダイナミックレンジが大きい, イメージングプレート (IP) 上に記録した。露光時間は, 5分程度である。時分割測定の場合は, 同様の配置で行い, IPの代わりに高感度CCDカメラを使用した。CCDカメラの前では, CsIからなるシンチレータでX線を可視光に変換している。露光時間は0.5~1秒である。

3.4 XAFS測定

定電位下のXAFS測定は, 透過法を用いて, SPring-8のBL16B2 (産業界専用ビームライン) において行った⁸⁾。白金のL₃およびL₂吸収端で測定を行い, EXAFSによる構造解析には, L₃吸収端のデータを, XANES解析には, L₃およびL₂吸収端近傍のデータを使用した。 (今回この実験についての詳細は示さないが, 時分割XAFSのデータ解析の際に, 定常状態の構造パラメータを参考にしている) 時分割のXAFS測定には, SPring-8, BL28B2 (白色X線ビームライン) で利用可能なエネルギー分散型のDXAFS (dispersive XAFS) を用いた (DXAFSに関しては, 本誌74巻412ページにも紹介されている)。一般的なXAFS測定では, モノクロメータで放射光を単色化し, モノクロメータのブラッグ角を徐々に変えながら, 入射X線のエネルギーを走査し, 透過X線強度を観測しXAFSスペクトルを得る。測定するエネルギー範囲にもよるが, 1つのスペクトルを測定するには, 速いものでも数十秒, 一般的には数十分必要である。それに対して,

DXAFSでは、白色X線をそのままポリクロメータ（湾曲結晶）へ入射し、エネルギー分散を行う⁹⁾。湾曲結晶では、結晶内の位置によってブラッグ角が異なるため、エネルギーの情報を位置の情報に置き換える。ポリクロメータはレンズのような働きもあり、エネルギー分散したX線は再び集光するため、その焦点の位置にサンプルを配置すれば、すべてのエネルギーのX線を一度にサンプルに照射することができる。透過したX線を2次元の位置検出器で計測すれば、XAFSスペクトルを一度に測定することができる。現状では、最高でサブミリ秒のXAFS測定が可能である。今回の測定では、60 ms毎にスペクトルを計測し、解析には15個のスナップショットを積算したものをを用いている。実質的な時間分解能は、0.9秒である。

4 白金触媒の電気化学的酸化・還元過程の *in situ* リアルタイム観測

4.1 *In situ* X線回折および時分割 *in situ* X線回折

それでは、放射光で見た白金触媒の酸化・還元過程を紹介する。XRDでは、触媒微粒子中の白金格子の構造変化に関する情報が得られる。Fig. 1 (a) は、X線回折プロファイルの電位依存性を示したもので、基本的に、格子定数 $a = 4.03 \text{ \AA}$ 、FCC格子に相当する回折パターンである¹⁰⁾。0.4 V (vs. RHE) の回折パターンが、基準となる清浄な白金触媒のものと考えてよいだろう。電位を増加させていくと、0.9 Vまではほとんど変化は見られない。1.0 Vに達すると、回折ピークの強度が減少し始める。ピーク位置も若干低角側へシフトする。1.2 V以上では、さらに回折ピークが減少し、それと同時に、(111) 回折ピークの低角側と (200), (220) ピーク間のバックグラウンドが上昇する。これは白金微粒子が酸化によって、内部はあまり影響を受けずに、表面の一部にアモルファス状の酸化物が形成されることを意味している。表面に酸化物が形成されると酸化物中の白金原子は、FCC格子の回折には寄与しなくなり、ピーク強度が減少する。その減少分が酸化物に変化したPt原子の割合ということになる。

もっともピーク分離がよい (220) 回折ピークの積分強度比の電位依存性をFig. 1 (b) に示す。1.4 Vではおおよそ40%の減少率で、2 nm程度の微粒子では、おおよそ、表面一層分の白金原子が酸化物になったことに相当している。回折ピークの低角シフト（面間隔、格子定数の増加）は、コア

のPt部分が膨らんだようにも見えるが、超微粒子からのXRDでは、粒径の減少に伴い若干の低角シフトが見られることが、理論シミュレーションで示されているので、その影響かもしれない¹¹⁾。(220) ピークの半値幅からSherrerの公式を使って求めた平均粒径の電位依存性をFig. 1 (c) に示す。これからも、おおよそ1.4 Vでは表面におおよそ一層分の酸化物が形成されているためにコアのPt部分が（XRD的に）小さくなって見えている。

CCDカメラを使用することで、時分割測定も可能である¹²⁾。現状では、視野が限られているため、(111), (200) ピークのみを観測している。時間分解能は、0.5秒である。Figs. 2 (a), 2 (b) は、0.4 Vから1.4 Vへステップ的に電位を変化させ、酸化を行ったときのXRDプロファイルの時間変化である。Figs. 2 (b), (c) は、横軸は、 2θ 、縦軸は時間で、回折強度をそれぞれ、ノーマルスケール（Ptを強調）と対数スケール（酸化物を強調）でマップしたものである。電位ステップ後、二重層の充電過程を経て、約30秒後から、(111), (200) ピークの回折強度の減少と低角シフトが観測され（Fig. 2 (b)）、それと同時にそれぞれのピークの裾のバックグラウンドの上昇が観測される。（Fig. 2 (c)）定電位の測定で見たような、おおよそ、表面一層に相当する酸化物形成が、触媒電極では、このようなタイムスケールで起こっていることがわかる。

以上見てきたように、*In situ*のXRDによって、平均粒径や、酸化物に変化した原子の割合などの白金触媒の状態変化を、定常状態あるいは0.5秒の時間分解能でリアルタイム観測することが可能である。劣化現象の解析などには十分な時間・空間分解能である。1.0 V以上で形成されるアモルファス状の酸化物の構造については、後ほど、局所的な構造解析が可能なXAFSを用いて議論することにする。

4.2 時分割エネルギー分散XAFS

次に同じ酸化物形成過程の詳細を時分割*in situ* XAFSを使って見てみることにする¹³⁾。XAFSではX線回折とは逆に、原子の周りの局所構造、つまりPt-Pt, Pt-O結合の配位数と結合距離の関係から、全体像をビルドアップする。Pt格子に加えて、XRDでははっきりしなかった、表面の吸着状態や酸化物の構造に関する情報が得られる。Fig. 3 は、Pt L_3 吸収端のEXAFSをフーリエ変換した動径分布関数の時間依存性である。横軸は結合の原子間距離に対応し、縦軸は配位数に対応している。もっとも大きなピーク（図中の①）は、

Fig. 1 (a) 触媒の *in situ* X線回折プロファイル。表面酸化によってピーク強度が減少する。1.2 V (vs. RHE) 以上では、バックグラウンドの上昇が見られる。(b) (220) ピークの積分強度の電位依存性 (c) Sherrerの公式から求めた平均粒径の電位依存性。

Fig. 2 (a) 0.4→1.4 V (vs. RHE) 電位ステップ後のXRDプロファイルの時間変化。(b) X線回折強度マップ、横軸 2θ 、縦軸時間、ノーマルスケール。Pt (111), (200) 回折ピークを強調。低角シフト、強度減少が見られる。(c) 同じく、対数スケール。アモルファス状の酸化物形成によるバックグラウンドの上昇が見られる。

FCC構造の白金中のPt-Pt第一近接の結合に相当する。2つ目(図中②)は、吸着酸素、あるいは、表面酸化物中のPt-Oに帰属される結合である。3つ目は、長いPt-Pt結合で酸化物中のPt-Pt(Pt-O-Pt)結合である。

カーブフィッティングによって求めた構造パラメータの時間依存性をFig. 4 (a) - (d)に示す。酸化直後のFCC白金中のPt-Pt結合は、結合長が2.74 Åで配位数が9.5程度である。バルクFCC格子の配位数は12であるが、配位数の少ない表面原子の割合が多い微粒子ではこれより小さくなる。平均配位数9.5という値は、ちょうど粒径が2~3 nmの微粒子に対応する。時間経過とともに、配位数は徐々に減少し、最終的には、7.8程度になる。これは、一回り(表面一層)小さいPt微粒子の配位数に相当している。Pt-Ptの原子間距離は、この間、ほとんど変化しない。コアのPtはほぼそのまま残り表面に酸化物が形成されるというXRDの結果と一致している。

表面構造の詳細は、Pt-O結合から理解できる。水溶液中での酸化反応の場合、Pt-Oで表される化学種としては、Pt-OHH, Pt-OH, Pt-Oなどの表面吸着種や、酸化物中のPt-O結合などが考えられる。Pt-O結合距離の値からこれらのPt-Oの化学種を帰属することが可能である^[4-16]。結合長が2.3 Å程度のものは、Pt表面に吸着したPt-OHH種、2.2 Å程度のものは、同じく吸着Pt-OH種である。短い2.0 Å程度のものは、Pt表面に吸着した原子状のO種、または、バルクPtO, PtO₂などの酸化物中のPt-Oの結合に対応する。

EXAFS解析では、Pt-O結合は長さの異なるものが2種類存在する。(Figs. 4 (c), (d)) 酸化直後から形成される

Fig. 3 0.4 V → 1.4 V 電位ステップ後のPt L₃ EXAFSのフーリエ変換の時間変化。3つの特徴が見られる。Pt-Pt結合由来のピーク(①)は徐々に減少し、Pt-O結合(②), 長いPt-Pt結合(③)が徐々に形成される。

Fig. 4 ポテンシャルステップ後の構造パラメータの時間変化。(a) Pt-Pt結合の配位数。(b) Pt-Pt結合の結合長。(c) Pt-O結合の配位数。(d) Pt-O結合の結合長。

Pt-O結合は、結合長が2.2~2.3 Åのもので、Pt表面に吸着したPt-OHH種やPt-OH種である。時間経過とともに配位数(吸着量)が増加する。およそ30秒後からは、Pt-OH種などの配位数(吸着量)が減少し、それと入れ替わるように、結合長が2.0 Åの短いPt-O結合が出現する。短いPt-O結合については、表面のPt-Oか、内部のPt-Oか結合長からのみでは判断できないが、酸化物が形成されると、長いPt-Pt結合が形成されるはずで、実際、80秒後からは、長いPt-O-Pt結合(結合長、約3.1 Å)が観測されるようになる。(Fig. 4 (b)) したがって、30秒後から、形成されるのは吸着Pt-Oで、その後徐々にその一部が内部にもぐりこみ始め、最終的に50~80秒後には、酸化物が形成されると考えてよいだろう。以上が、DXAFSでみた白金表面の酸化過程である(Fig. 5)。

最終的に形成されたアモルファス状の酸化物の構造は、動径分布関数の詳細からわかる。Fig. 6は、ポテンシャルステップ後、150秒後の動径分布関数と、Pt-Pt第一近接(2.74 Å)および2種類のPt-O結合(2.2 Å, 2.0 Å)を仮定したシミュレーションである。3.1 Å付近と、3.5 Å付近には明らかな不一致が見られ、これが酸化物中のPt-O-Pt結合中のPt-Pt結合であると考えられる。PtO, α-PtO₂, β-PtO₂の中でこれに相当するPt-O結合は、β-PtO₂中の第一および第二近接のPt-Pt結合である。したがって、微粒子表面に形成された酸化物は、基本的には、アモルファス状で、β-PtO₂に近い構造を持っていると考えられる。

最後にXANES解析から得られた微粒子の電子状態変化について簡単に紹介したい。Fig. 7 (a), 7 (b)は、Pt L₃, L₂吸収端のXANESスペクトルの時間依存性である。酸化に伴い、吸収強度が増加し、ピーク位置は高エネルギー側へシフトしていることがわかる。PtのL₃およびL₂吸収は、それぞれ、2p_{3/2}から5d_{5/2}, 5d_{3/2}軌道, 2p_{1/2}から5d_{3/2}軌道への電気双極子遷移である。5d軌道の非占有数が多いほど、吸収強度は大きくなる。酸化に伴って、白金から表面吸着種や酸化物中の酸素へ電子の移動が起こる。それによってPt 5d軌道内に空孔が生じ、吸収強度が大きくなっているのである。Pt 5d軌道内の非占有数の絶対値は、Mansourらによって提案されている方法を用いて見積もれる^[17]。L₃およびL₂吸収端の面積強度を求め、それをバルク白金と比較する方法である。Fig. 7 (c)はその方法を用いて見積もったPt 5d軌道の非占有状態数である。今の場合は、単純に表面原子のみ電子状態が変化すると仮定している。5d軌道の非占有状態数はさまざまな理論計算から求めることができるので、今後、酸素還元反応のメカニズムの解析などに有効に使えるのではないかと

Fig. 5 白金触媒の表面酸化過程の構造モデル。

Fig. 6 ポテンシャルステップ後, $t = 150$ s の動径分布関数と Pt-Pt (2.74 Å), Pt-O (2.2, 2.0 Å) を仮定したシミュレーション.

Fig. 7 (a) L_3 吸収端の XANES スペクトルの時間変化. (b) L_2 吸収端の XANES スペクトルの時間変化. (c) 表面原子あたりの Pt 5d 軌道内の非占有準位数.

と期待している.

5 おわりに

白金触媒の電気化学的酸化・還元過程の観測例を通して、放射光を利用した触媒評価方法を紹介した. 高いエネルギーを持つ放射光を利用することによって、溶液中においても、微粒子の X 線回折や XAFS を観測することが可能である. さらに高い輝度を持つ放射光では、きわめて短時間の測定、時分割測定が可能になる. X 線回折, XAFS というような相補的な構造解析方法をうまく組み合わせることによって、微粒子上の表面反応のような非常に不均質な構造変化を伴う場合でも、十分な精度で構造解析を行うことが可能である. 現状では、時間分解能は、約 1 秒であるが、燃料電池の劣化現象などに関連する、燃料注入、酸素混入、燃料切れ運転などさまざまなイベント発生時の触媒の状態を *in situ* リアルタイムで観測できる能力はある. 今後順次適用、解析を試みたい. また、触媒微粒子の構造のみならず、電子状態も電位を印加したまま、すなわち、純粋な意味での *in situ* 計測が可能である. おそらくこれは、唯一の観測方法である. 時間分解能をさらに向上させることで、長年の問題でもある、酸素還元反応の解析へと応用できる可能性があるのではないかと期待している.

文 献

- 1) V. M. Jalan and E. J. Taylor, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 2299 (1983).
- 2) J. T. Glass, G. L. Cahen, and G. E. Stoner, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 58 (1987).
- 3) M. Watanabe, K. Tsurumi, T. Mizukami, T. Nakamura, and P. Stonehart, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2659 (1994).
- 4) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
- 5) P. J. Ferreira, G. J. la O, Y. Shao-Horn, D. Morgan, R. Makharia, S. Kocha, and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, A2256 (2005).
- 6) J. Aragane, H. Urushibata, and T. Maruhashi, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 147 (1996).
- 7) K. Mitsuda and T. Murahashi, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 524 (1991).
- 8) H. Imai, K. Izumi, and Y. Kubo, to be published.
- 9) M. Hagelstein, C. Ferrero, U. Hatje, T. Ressler, and W. Metz, *J. Synchr. Rad.*, **2**, 174 (1995).
- 10) H. Imai, K. Izumi, and Y. Kubo, to be published.
- 11) Z. Kaszkar, *J. Appl. Cryst.*, **33**, 87. (2000).
- 12) H. Imai, K. Izumi, and Y. Kubo, to be published.
- 13) H. Imai, K. Izumi, Y. Kubo, K. Kato, and Y. Imai, to be published.
- 14) T. Jacob and W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9360 (2004).
- 15) A. P. Seitsonen, Y. Zhu, K. Bedürftig, and H. Over, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 7347 (2001).
- 16) T. Li and P. B. Balbuena, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9943 (2001).
- 17) A. N. Mansour, J. W. Cook, and D. E. Sayers, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2230 (1984).

●著者プロフィール

氏名：今井 英人 Hideto IMAI
所属：日本電気(株)基礎・環境研究所（〒つくば市御幸が丘34）
役職：主任
趣味：美術館めぐり、家族サービス

氏名：泉 弘一 Koichi IZUMI
所属：日本電気(株)基礎・環境研究所（〒つくば市御幸が丘34）
役職：主任研究員
趣味：子供と遊ぶこと、温泉旅行

氏名：久保 佳実 Yoshimi KUBO
所属：日本電気(株)基礎・環境研究所（〒つくば市御幸が丘34）
役職：統括マネージャー
趣味：読書