

めっき - アノード酸化法により生成した多孔質鉄マンガン酸化物膜の酸素還元電極特性評価

表面処理チーム 紺野 祥岐, 永山 富男, 山本 貴代, 大藏 要, 中村 俊博

要 旨

形態制御及び酸化物組成制御性に優れ、かつ安価で大量生産に適した酸素還元反応（ORR）用多孔質電極の新たな作製法として、「めっき - アノード酸化法」による ORR 活性な多孔質鉄マンガン複酸化物膜の作製及び ORR 電極特性の評価を行った。塩化物浴中にて異なる電流密度でめっきを行い、Fe-15 at% Mn 及び Fe-36 at% Mn めっき膜を成膜し、これらをアノード酸化及びポスト熱処理することで、高い比表面積を有するマイクロクラック - ナノ多孔質階層構造の電極を作製した。TEM 縦断面観察の結果、表面のナノ多孔質膜はスピネル型酸化物 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の微結晶のみから構成され、その Mn 組成は下地の Fe-Mn めっき膜の Mn 組成に比例することが分かった。これらの試料に対し、回転リングディスク電極（RRDE）法にて、アルカリ水溶液中における ORR 特性を評価したところ、ORR の立ち上がり電位は Fe-15 at% Mn 上で 0.88 V vs. RHE、Fe-36 at% Mn 上では 0.89 V vs. RHE と良好な ORR 活性を有していた。また $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔質膜上の反応電子数は 3.4 以上であり、酸素の 2 電子還元反応による過酸化水素イオンの生成が確認された。

1. はじめに

2015 年に国連サミットで採択された「持続可能な開発のための 2030 アジェンダ」における持続可能な開発目標（SDGs）をはじめとした低環境負荷なエネルギーへの要求の高まりを背景として、燃料電池の機能向上、及び普及は国際社会において、より一層重要な課題となっている。

酸素還元反応（ORR）用電極は、燃料電池の空気極の反応を司り、燃料電池の性能を大きく左右する重要な材料である。そのため、その性能の向上とともに低コスト化も課題となっている。ORR 用電極は、一般に粉末状の触媒を合成したのち、結着剤とともに混合し、集電体上へ塗布し、多孔質の電極触媒層の形体で使用される。このような従来の手法では、複数の種類の原料を合成し、多くの工程を経る必要があるため、プロセスの大幅な低コスト化や、量産性の飛躍的な向上は困難であると予想される。また触媒物質そのものの ORR 活性のほかに、多孔質電極にした際の多孔質構造の設計も、電極の ORR 特性を高めるうえで重要となることが明らかになってきているが^{1), 2)}、既存の粉末触媒の塗布による電極作製法では、高度な多孔質構造の制御は困難となっている。

一方、めっきをはじめとした湿式表面処理法により、集電体上に電極触媒層を直接形成する手法も研究されて

いる³⁾。このような湿式プロセスにより、高活性かつ高い比表面積を有する多孔質電極触媒層を導電性基板上に形成できれば、表面処理プロセスが得意とする低コスト・大面積一括処理により、電極製造法の劇的な低コスト化、高スループット化が期待できる。

また最近では、複数の湿式表面処理法を用いて電極触媒を作製する研究も報告され始めている。Yang らは、ニッケル - コバルト（Ni-Co）合金めっき膜の形成とそのアノード酸化によって、優れた酸素発生反応（OER）活性を有する多孔質酸化物膜の作製に成功している⁴⁾。同グループでは、他にも同様の手法で Co ベース多孔質電極触媒層の作製を報告している⁵⁾。このような、めっき法とアノード酸化法の連続的な処理である「めっき - アノード酸化法」を用いて、多孔質電極を形成する利点としては、電極作製法の低コスト化以外にも、2つの利点がある。一つ目は作製するめっき膜の組成制御を行うことで、最終的なナノ多孔質酸化物膜の組成の設計が可能となる点、二つ目はアノード酸化法による多孔質構造の形成は、電気化学反応により自己組織的に行われるため、電解条件によってその形態は系統的に制御可能である点である⁶⁾。したがって、これを ORR 用多孔質電極の形成に適用した場合、酸化物の組成制御のほか、既存法では困難な電極多孔質構造の制御も容易となる。しかしながら、めっき - アノード酸化法によって作製した多

孔質酸化物膜を、ORR 用電極として応用する試みは報告されていない。

我々は以前、鉄 (Fe) とマンガン (Mn) の複酸化物多孔質膜をめっき・アノード酸化法により形成し、得られた膜の ORR・OER 電極特性を簡易的な電気化学測定によって評価した。その結果、鉄マンガン複酸化物多孔質膜では、通常の酸化鉄からなる多孔質膜よりも、ORR の立ち上がり電位が貴に遷移し、Mn の添加によって ORR 活性が向上することを確認した⁷⁾。

そこで本研究では Mn 組成の異なる多孔質膜を作製し、めっき膜の Mn 組成が生成する多孔質膜の形態、組成、及び結晶構造に及ぼす影響を明らかにするとともに、回転リングディスク電極 (RRDE) を用いた電気化学測定によって、めっき・アノード酸化法により作製した多孔質鉄マンガン複酸化物膜の ORR 電極特性のより詳細な解析を試みた。

2. 実験方法

めっき・アノード酸化法による多孔質酸化物膜の生成法は、図 1 に示す 3 段階のプロセスから構成される。

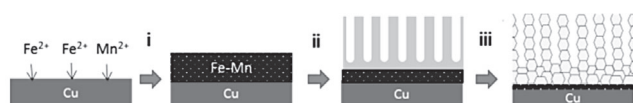


図 1 めっき・アノード酸化法による多孔質鉄マンガン酸化物膜の形成プロセスの模式図

2.1 Fe-Mn 合金めっき膜の作製 (図 1, i)

Fe-Mn 合金膜の電析は、前回の報告と同様に⁷⁾、表 1 に示す浴組成及び条件にて行った。試薬は、和光純薬製特級もしくはナカライテスク製特級のものをを用いた。本実験ではめっき浴を建浴したのち、塩酸を用いて pH を 4 に調整した。基板はハルセル試験用の純銅板、陽極は純鉄板を用い、単位面積当たりの電気量 60 C cm^{-2} までめっきを行った。

2.2 アノード酸化 (図 1, ii)

2.1 で得られた Fe-Mn めっき膜をアノード酸化し、多孔質アノード酸化膜の形成を行った。電解液は $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{F}$ 及び $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}$ を含むエチレングリコール溶液を用いた。浴温は 20°C とした。用いた試薬は全て関東化学製である。対極を Pt メッシュとし、定電圧 40 V で 5 分間アノード酸化を行った。

表 1 めっき浴組成及びめっき条件

塩化鉄 (II) 4 水和物	0.05 mol dm^{-3}
塩化マンガン (II) 4 水和物	0.5 mol dm^{-3}
塩化アンモニウム	1.0 mol dm^{-3}
クエン酸三ナトリウム・2 水和物	0.1 mol dm^{-3}
pH	4
浴温度	25°C
電流密度	1, または 3 kA m^{-2}

2.3 熱処理 (図 1, iii)

2.2 でアノード酸化した試料を、管状電気炉中、窒素雰囲気下、 400°C で 30 分間、熱処理した。

また純度 99.99 % の純鉄板 (ニラコ製) についても、2.2 及び 2.3 の方法により表面に多孔質酸化鉄膜を形成し、比較対象とした。

2.4 試料の観察・評価

めっき膜厚及び組成は蛍光 X 線 - FP 法 (日立ハイテクサイエンス製 SEA6000VX) により決定した。試料の表面形態観察は、走査型電子顕微鏡 (SEM, 日本電子製 JSM-6700F) により行った。酸化物膜の結晶構造は X 線回折法 (XRD, リガク製 Smart Lab) を用いて調べた。また試料の縦断面観察を透過形電子顕微鏡 (TEM, 日本電子製 JEM-2100F) により行った。TEM 縦断面観察用の試料は、イオンスライサ (日本電子製 EM-09100IS) にて超薄切片加工を行った。

2.5 電気化学測定

ORR の触媒活性を評価するために、回転リングディスク電極 (RRDE) を用いて、分極測定を行った。電解液として $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ 水溶液を用い、対極に白金 (Pt) ワイヤ、参照電極に Hg/HgO ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KOH}$ 水溶液) 参照電極を用いた。対極、及び参照電極はビー・エー・エス製である。作用極としては Fe ディスク電極 (直径 4 mm , 厚み 4 mm) を用い、ディスク電極面に純銅板上と同様の条件で多孔質酸化物膜を作製し、測定を行った。ORR 活性の比較に用いた多孔質酸化鉄膜試料は、 0.5 mol dm^{-3} 硫酸鉄 (II) 及び 1.0 mol dm^{-3} クエン酸三ナトリウムを含む pH 4 の水溶液中において、室温にて電流密度 100 A m^{-2} で 10 分間めっきを行い、Fe ディスク電極上に Fe 膜を作製した後、Fe-Mn

めっき試料と同様の手順で多孔質酸化物膜を作製して用いた。ORR 活性の評価は、カソード分極測定を掃引速度 10 mV s^{-1} 、RRDE の回転数は 1600 rpm で行った。測定では、初めに純度 99.999% のアルゴンガスで 20 分以上脱気し、その後カソード分極を行い、バックグラウンドの分極曲線を測定した。次に純度 99.99 % 酸素を 20 分以上バブリングし、電解液を酸素飽和させたのち、測定を行った。この酸素飽和時の分極曲線から、バックグラウンド曲線を減算することで、充電電流をはじめ ORR と無関係の電流の影響を除去した。また測定中の RRDE のリング電極部の電位は 1.3 V vs. RHE に保持した。ORR の反応経路は 4 電子反応と 2 電子反応の二つがあることが知られており、アルカリ水溶液中における反応は、表 2 のとおりである。

表 2 アルカリ水溶液中での酸素還元反応⁸⁾

反応式		電位 / V vs. SHE
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	(1)	0.401
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	(2)	-0.065
$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	(3)	0.867

反応が理想的な 4 電子反応で進む場合が(1)式となり、2 電子反応を経る経路が過酸化水素イオン HO_2^- の生成する反応 (2)、及びその還元反応 (3) である。RRDE を用い、(2) の 2 電子反応における反応生成物である過酸化水素イオン HO_2^- の酸化による電流をリング電極で検出することで、以下の関係から反応電子数 n 及び過酸化水素イオンの発生率 HO_2^- が求められる⁹⁾。

$$n = 4 \times \frac{I_D}{I_D + I_R/N} \quad (4)$$

$$\text{HO}_2^- = 200 \times \frac{I_R/N}{I_D + I_R/N} \quad (5)$$

ここでは、 I_D はディスク電極における還元電流、 I_R は Pt リング電極における電流、 N はリング電極の捕捉率で、本実験では RRDE の寸法から理論的に算出した値 $N = 0.424$ を用いた¹⁰⁾。

3. 結果及び考察

3.1 形態、組成及び結晶構造

めっき浴中にて電解を行い、定電流密度 1 kA m^{-2} の条件では Fe-15 at% Mn、 3 kA m^{-2} の条件においては Fe-36 at% Mn の組成のめっき膜を得た。

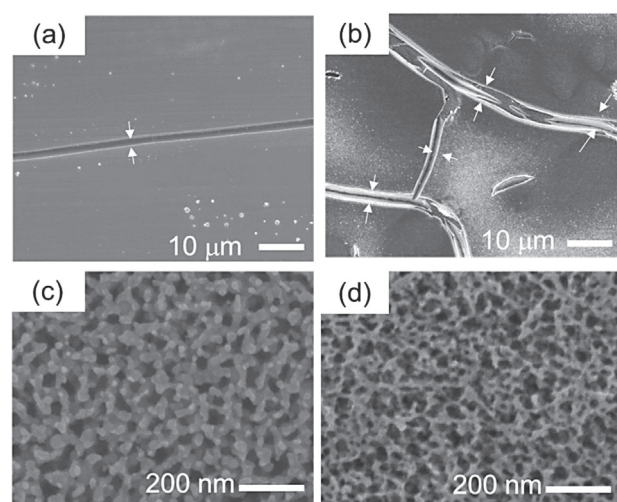


図 2 多孔質膜の表面 SEM 像；(a), (c) Fe-15 at% Mn, (b), (d) Fe-36 at% Mn めっき膜上、矢印はクラックを示す

これらのめっき膜上において、アノード酸化、及びポスト熱処理を行い生成した鉄系酸化物多孔質膜の表面 SEM 像を図 2 に示す。図 2 (a), (b) において白矢印で示した通り、試料表面にマイクロクラックが生成しており、そのクラックの数は 36 at% Mn 試料のほうが多く観察された。図 2 (c), (d) にさらに高倍率の SEM 像を示す。どちらの試料においても、表面に多孔質酸化物膜の生成が確認された。ポア径は 15 at% Mn 試料では 30 nm 程度であったが、36 at% Mn 試料では直径 10 nm 以下から 30 nm までの幅広い範囲の径のポアが確認された。

図 3 に X 線回折の結果を示す。純鉄上の多孔質膜では、スピネル型鉄酸化物のピークのみがみられ、マグネタイト (Fe_3O_4) からなる多孔質膜が生成しているのが確認できる。一方、Fe-Mn めっき膜上では、スピネル型酸化物 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ のピークのほかに、岩塩型酸化物 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ のピークも確認された。また Mn 組成の高い試料ほど、岩塩型構造のピークが顕著に表れていた。

図 4 に Fe-Mn めっき膜試料の縦断面 STEM 明視野像を示す。多孔質膜はめっき膜上部のみならず、クラック側面においても生成している様子が確認された (図 4 (a))。図 4 (b), (c) にそれぞれの Mn 組成のめっき膜上に生成した多孔質鉄マンガン酸化物膜の縦断面 TEM 明視野像を示す。どちらの多孔質膜 (白矢印部) も直径 50 nm 以下の微細な粒子から構成されていた。15 at% Mn では、表面近傍では構造の乱れがあるものの、基板に対して垂直に配向したポアを有するアノード酸化膜特

有の多孔質構造が形成されていた。この多孔質膜の表面付近では直径 30 nm 程度のポアが形成されており、図 2 (c) の表面 SEM 像にみられるポア径と一致している。また内部においては、直径 60 nm 前後の大きなポアが生成していた。一方で 36 at% Mn においては、より微細な多孔質構造となっており、基板に垂直配向したポアは明確には見られず、複雑な構造となっていた。これらの多孔質膜の結晶構造を、制限視野電子回折により調べたところ、どちらの試料においても、スピネル型鉄マンガ複酸化物 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ のスポットのみが得られた(図 4 (b), (c) 中, 右上)。また多孔質膜の下に存在する Fe-Mn めっき膜において、同様に結晶構造を調べたところ、鉄マンガ合金のスポットのほかに、岩塩型鉄マンガ複酸化物 $Mn_xFe_{1-x}O$ のスポットが確認された。おそらく、このようなめっき膜内部の酸化物は、電析時

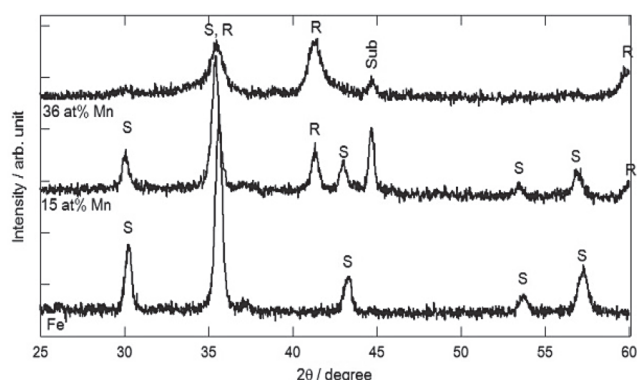


図 3 純鉄及び Fe-Mn めっき膜上に生成した多孔質鉄系酸化物膜の X 線回折プロファイル (S: スピネル型酸化物, R: 岩塩型酸化物, Sub: めっき膜由来の $bcc\ Fe_xMn_{1-x}$ のピーク)

にめっき膜内部へと取り込まれた水酸化物が熱処理時に分解し、酸化物になったものと考えられる。これらの結果から、図 3 の X 線回折で確認した岩塩型酸化物のピークはめっき膜内部の酸化物に由来し、電極反応に直接関与する表面の多孔質膜は、スピネル型鉄マンガ複酸化物 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ のみから構成されていることが判明した。また STEM-EDX 組成分析より、Fe と Mn は多孔質膜中に均一に分布していることを確認した。その全金属元素における Mn の比率は、Fe-15 at% Mn めっき膜上の多孔質膜では 16 at% Mn, Fe-36 at% Mn めっき膜上では 34 at% Mn となっており、めっき膜の Mn 組成に比例して増大していた。したがって、Fe-Mn 合金めっき膜の組成を制御することで、その上に生成する酸化物膜の Mn 添加量を制御できることが明らかとなった。この結果より、 $Mn_xFe_{3-x}O_4$ 多孔質膜の Mn 置換量 x は、Fe-15 at% Mn では $x = 0.48$, Fe-36 at% Mn では $x = 1.0$ と推定された。

3.2 酸素還元反応 (ORR) 特性評価

作製した多孔質酸化物膜の ORR 特性を評価するため、RRDE 法による酸素飽和 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液中でのカソード分極測定を行った。測定に先だち、電気化学活性表面積 (ECSA) の相対評価のために、非ファラデー領域における CV 測定から、下記の式 (6) を用い、電気二重層容量 C_{dl} を求めた。

$$i = C_{dl}v \quad (6)$$

ここで、 i は電流、 v は掃引速度である。

Fe, Fe-15 at% Mn, 及び Fe-36 at% Mn 上の多孔質酸化物の C_{dl} はそれぞれ、0.314, 1.09, 及び 1.99 mF で

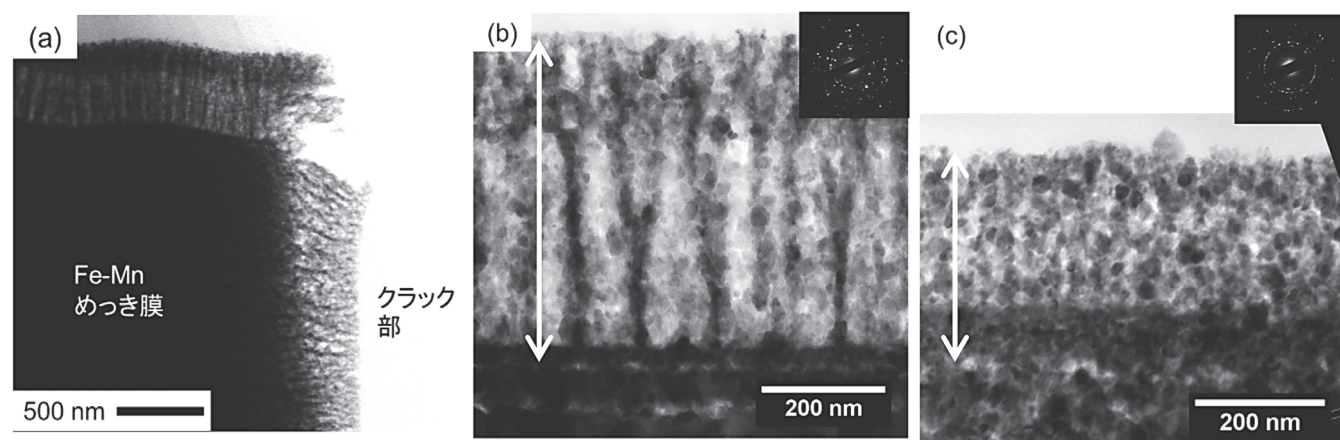


図 4 (a) STEM により観察した Fe-15 at% Mn めっき試料, (b) Fe-15 at% Mn 及び (c) Fe-36 at% Mn めっき試料の縦断面 TEM 明視野像 (b, c 右上; 多孔質層の制限視野電子回折パターン) 白矢印は多孔質部を示す

あり、高 Mn 組成のものほど高い容量を示した。これは Mn 組成の高い試料ほどマイクロクラックが多く (図 2 (a), (b)), その結果電極の活性表面積が増大したためと考えられる。

図 5 (a) に回転数 1600 rpm のディスク電極上, 10 mV s^{-1} の掃引速度でそれぞれの試料をカソード分極した際に得られた ORR の電流 I_D , 及びその際の Pt リング電極における過酸化水素イオンの酸化電流 I_R を示す。

はじめに, I_D の値を幾何学的表面積で割り付けた電流密度が -0.1 mA cm^{-2} 相当となる電位を ORR の立ち上がり電位として, 各試料について比較する。Fe 上の酸化物膜の立ち上がり電位は 0.72 V vs. RHE であったのに対して, Fe-15 at% Mn 上では, 0.88 V vs. RHE と電位が貴側にシフトしており, Fe 上と比較して高い ORR 活性を有していることが分かった。一方, 高 Mn 組成の Fe-36 at% Mn 上であっても, 立ち上がり電位は 0.89 V vs. RHE となっており, Fe-15 at% Mn のものとほとんど

ど違いはなかった。

Fe-Mn 試料同士を比較すると, Fe-15 at% Mn 試料は Fe-36 at% Mn より活性表面積が小さいにも関わらず, ORR 電流 I_D の絶対値は Fe-36 at% Mn のものよりも同程度または大きくなっていた。この原因としては, Fe-36 at% Mn 試料の微小でかつ複雑な多孔質構造の影響でポア内部への溶存酸素の拡散が阻害され, 反応に利用される実表面積が Fe-15 at% Mn 試料よりも小さくなっているためと考えられる^{2), 11), 12)}。しかしながら, 0.7 V 以下の電位において Fe-15 at% Mn 上での還元電流が, Fe-36 at% Mn 上よりも大きくなる理由が説明できず, 多孔質構造の違い以外の要因も存在している可能性がある。リング電流値はいずれの試料においても ORR の立ち上がり電位から $0.35 \sim 0.50 \text{ V}$ 卑側において最大となっており, それよりもさらに低い電位では減少している。したがって, いずれの試料でも ORR の立ち上がり電位より一定の電位域では, (2) の 2 電子還元反応による過酸化水素イオンが生成しており, 十分卑な領域においては, 4 電子反応が主となり, 過酸化水素イオンの生成が抑制されている。このような過酸化水素イオン生成量の変化は, Fe_3O_4 をはじめとした酸化鉄, 及びオキシ水酸化鉄においても同様の傾向が報告されている^{13), 14)}。

これらの結果と式 (3) 及び式 (4) を用いて, 各電位における反応電子数 n と過酸化水素イオン発生率 HO_2^- を求めた結果を図 5 (b) に示す。いずれの多孔質膜においても, 反応電子数は電位を卑に掃引していくと一旦低下し, さらに卑側では上昇し, 4 に近い値となった。これは比較的貴な電位においては, (2) の反応により過酸化水素イオンが生成し, その一部が残存するのに対し, 十分卑な電位においては, (2) の反応により生成したほとんどすべての過酸化水素イオンが, (3) の反応によって還元されるためと推察される。最小となる反応電子数は, いずれの試料も $3.4 \sim 3.5$ 程度と大きな違いはみられなかったが, 0.4 V 以下における反応電子数は, Fe-15 at% Mn, Fe-36 at% Mn 上では Fe 上よりも大きな値となっており, Mn 添加による反応電子数の増大が見られた。Zhu らは $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ナノ粒子担持ケッチェンカーボンにおいて, $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x \leq 1$) について, その ORR における反応電子数は 4 であると報告している¹⁵⁾。今回, 貴な電位域において反応電子数が 4 にならなかった理由としては, 多孔質膜が $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ のみから構成されていることが考えられる。Wu らの Fe_3O_4 担持カー

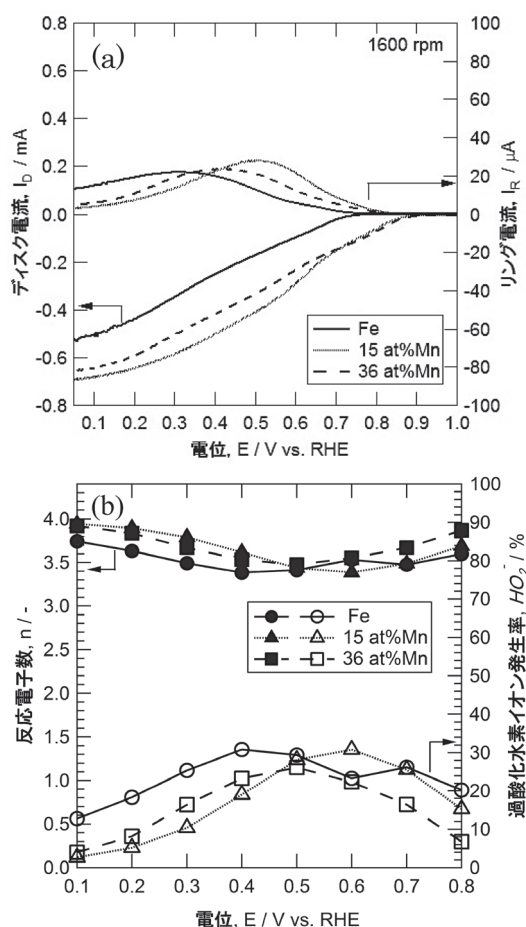


図 5 (a) RRDE 法による Fe 及び Fe-Mn めっき膜上の多孔質膜の酸素還元特性評価, (b) 各電位での反応電子数及び過酸化水素イオン発生率

ボンの ORR の研究において、担体となる炭素材料の種類によって過酸化水素イオンの生成が抑制されることが報告されている¹³⁾。したがって $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ のみから成る本多孔質膜においては、そのような過酸化水素イオン抑制効果は得られなかったと推察される。

過酸化水素イオン発生率 HO_2^- は、リング電流の挙動と同様に、立ち上がり電位から 0.35 ~ 0.50 V 卑側で最大となり、その後減少する傾向を示した。 HO_2^- の最大値は、いずれも 28 ~ 31% 程度と大きな差異はなかった。しかしながら、過酸化水素イオン発生率が減少していく 0.4 V 以下の領域においては、Fe-Mn 試料上では Fe よりも HO_2^- が低減されており、したがって多孔質 Fe_3O_4 試料と比べ、 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 試料では十分卑な電位において、過酸化水素の発生が抑制されることが明らかとなった。

4. まとめ

めっき法により Mn 組成 36 at% 以下の Fe-Mn 膜を作製し、これをアノード酸化及びポスト熱処理することで、多孔質鉄マンガン複酸化物が得られた。その形態観察、組成、結晶構造評価及び、RRDE 法による酸素還元電極特性評価を行った結果、以下のようなことが分かった。

1. 試料の表面形態は、Fe-Mn めっき膜特有のマイクロクラック構造に、ナノスケールの多孔質膜が生成した、マイクロクラック-ナノ多孔質構造となっており、通常のナノ多孔質構造よりも高い比表面積を有していた。
2. 表面の多孔質膜は、スピネル型構造の酸化物 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ の微粒子のみから構成されており、その Mn 組成は Fe-Mn めっき膜の組成に比例して増大していた。
3. Fe-15 at% Mn から得られた多孔質膜は、シリンダー状のポア構造を有する典型的な多孔質アノード酸化膜の形態を有していたが、Fe-36 at% Mn においては、より複雑で微細なポア構造となっていた。
4. Fe 上に生成した多孔質 Fe_3O_4 膜の ORR の立ち上がり電位は 0.72 V vs. RHE であったのに対して、Fe-15 at% Mn 上の多孔質膜は 0.88 V vs. RHE、Fe-36 at% Mn 上では 0.89 V vs. RHE となっており、RRDE 法による測定においても、 $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔質膜は高い ORR 活性を有していることが確認された。
5. $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 多孔質膜上の反応電子数は、3.4 以上

であり、0.4 ~ 0.8 V vs. RHE においては、酸素の 2 電子還元反応による過酸化水素イオンの生成を伴い、反応電子数が低下する。一方、0.4 V 以下においては、過酸化水素イオンの 2 電子還元により、過酸化水素イオンの生成は抑制される。

謝辞

本研究に用いた透過形電子顕微鏡 JEM-2100F 及びイオンスライサ EM-09100IS は、平成 28 年度 JKA 補助金を受けて、設置したものであり、付記して謝意を表す。

参考文献

- 1) 技術情報協会, 次世代電池用電極材料の高エネルギー密度, 高出力化, 457 (2017)
- 2) G. A. Ferrero, K. Preuss, A. B. Fuertes, M. Sevilla, M. - M. Titirici, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 2581 (2016)
- 3) S. Cobo, J. Heidkamp, P. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Josselme, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero, *Nat. Mater.*, **11**, 802 (2012)
- 4) Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, C. Xiang, J. M. Tour, *ACS Nano*, **8**, 9518 (2014)
- 5) Y. Yang, H. Fei, G. Ruan, J. M. Tour, *Adv. Mater.*, **27**, 3175 (2015)
- 6) S. Ono, N. Masuko, *Surf. and Coat. Tech.*, **169**, 139 (2003)
- 7) 紺野 祥岐, 山本 貴代, 大藏 要, 中村 俊博, 永山 富男, 京都市産業技術研究所研究報告, **No.8**, 8 (2018)
- 8) J. Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer, London, 89 (2008)
- 9) U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, *J. Electroanal. Chem.*, **495**, 134 (2001)
- 10) A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications 2nd Edition*, Wiley, New York, 350 (2001)
- 11) N. Daems, X. Sheng, F. J. Vankelecom, P. P. Pescarmona, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 4085 (2014)
- 12) P. Chen, L. Wang, G. Wang, M. Gao, J. Ge, W. Yuan, Y. Shen, A. Xie, S. Yu, *Energy. Environ. Sci.*, **7**, 4095 (2014)
- 13) Z. Wu, S. Yang, Y. Sun, K. Parvez, X. Feng, K.

Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 9082 (2012)

14) X. Liu, W. Hu, *RSC Adv.*, **6**, 29848 (2016)

15) H. Zhu, S. Zhang, Y. Huang, L. Wu, S. Sun, *Nano Lett.*, **13**, 2947 (2013)