

燃料電池自動車用 Pt 系触媒の開発

Development of Pt-based catalysts for polymer electrolyte fuel cell electric vehicles

大門英夫*・稲葉 稔*

1. はじめに

我が国において燃料電池自動車 (FCEV) の普及は、運輸部門の CO₂ 排出量の約 85% を占める自動車等の低炭素化に貢献するため、重要な政策である。2014 年 12 月、世界に先駆けて我が国の自動車メーカーが FCEV の量産を開始し、2021 年には水素ステーションの設置数も 150 箇所を超えた。しかし、本格的な FCEV の普及には、現状のスタック性能は不十分であり、2019 年度に改訂された NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップでは、2030 年以降の目標として航続距離 ≥ 800 km、スタック出力密度 ≥ 6 kW/L、最大負荷点電圧 ≥ 0.6 V、作動最高温度 $\geq 100^\circ\text{C}$ および燃料電池システムコスト $\leq 4,000$ 円/kW が設定された¹⁾。このスタック性能を実現するには、カソード白金 (Pt) 系触媒の飛躍的な高活性化と高耐久性化が不可欠である。

我々は Pt 使用量を飛躍的に低減できる技術としてコアシェル触媒に着目し、2008~2014 年度の NEDO「低白金化技術」プロジェクト²⁻⁵⁾ と 2015~2019 年度の「先進低白金化技術」プロジェクト⁶⁻⁹⁾ においてコアシェル触媒の合成方法と高活性化処理法に関する検討を行い、回転ディスク電極評価で市販 Pt/C 触媒の 5 倍 (1500 A/g-Pt@0.9 V) の酸素還元反応 (ORR) 質量活性 (単位 Pt 重量当たりの ORR 活性) を示し、電池特性評価においても Pt 質量ベースで 3.7 倍の高活性化を実証した。また、触媒粒子の内部構造のみならず、表面有機物修飾という全く新しい概念の高活性化法に取り組み、アルキルアンモニウムカチオン、テトラアザポルフィリン (*t*-BuTAP)、メラミンおよびその類似した有機物修飾によって ORR 活性が高まる現象を見いだした¹⁰⁻¹⁵⁾。これらの技術を組み合わせ、メラミン修飾した Pt/Pd/C コアシェル触媒において、市販 Pt/C

触媒の約 11 倍 (3,500 A/g-Pt@0.9 V) の ORR 質量活性が得られることを示した¹⁵⁾。

2020 年からは NEDO「高温低加湿作動を目指した革新的低白金化技術」プロジェクトを開始し、これまで進めてきた触媒内部と触媒表面の改良に加え、炭素担体とその細孔構造等のナノ粒子触媒が存在する反応場まで検討範囲を広げた。具体的には、(1) これまでのコアシェル触媒技術を基により高活性 Pt 系触媒の開発、(2) これまでの有機物修飾技術を基に、より高活性で高安定性を示す有機物とポリマー探索、(3) 連通性が高いメソポーラスカーボン (MPC) 担体の使用により、細孔内の酸素拡散性を高めて高電流密度化に対応することである。また、「作動最高温度 $\geq 100^\circ\text{C}$ 」の課題では、これまでの 80°C フル加湿条件と比較し、低湿度環境の運転になる。 100°C で加圧した高加湿運転も可能であるが、2040 年以降、最高 120°C での運転に備えるため、低湿度運転を考慮した触媒設計が必要と考えられる。高湿度環境では炭素担体に存在する細孔内のプロトン伝導は吸着水が担っているが、低湿度環境では吸着水が減少して細孔内のプロトン伝導性が不足すると考えられる。このため、(4) 細孔内にプロトン伝導性イオン液体を含浸し、 100°C 以上の高温低湿度環境での運転を目指している。

本解説では、これまで同志社大学で取り組んできた Pt コアシェル触媒開発の歴史と現行プロジェクトでの新たな試み、特に MPC 担体を用いた Pt コアシェル触媒について紹介する。

2. Pt/Pd/C コアシェル触媒の特徴

Pt コアシェル触媒では Pt モノレイヤー (Pt_{ML}) シェルを異種金属粒子表面に設けているため、高価

*同志社大学理工学部電気化学教室

な Pt の利用率を飛躍的に高められることが第一の特徴である。標準触媒として用いている Pt/C 触媒 (TEC10E50E, 田中貴金属工業製) では、平均粒径 2.5 nm の Pt ナノ粒子が炭素担体上に担持されており、その Pt 利用率は約 50% である。一方、異種金属コア粒子表面に理想的な Pt_{ML} シェルを設けた Pt コアシェル触媒では、Pt 利用率はコア粒子径に依存することなく 100% である。

Pt コアシェル触媒の第二の特徴は、適切なコア材料の選択により、Pt_{ML} シェルの ORR 面積比活性 (Pt 単位面積当たりの ORR 活性) が高まることである。Adzic らは Pt_{ML} シェルを種々の貴金属下地上に設けたモデル触媒を作製し、パラジウム (Pd) を下地金属に用いた場合、ORR 面積比活性が Pt 単体よりも高まることを報告した¹⁶⁻¹⁸⁾。Pd コア-Pt シェル触媒における ORR 面積比活性の向上は、下地金属と Pt_{ML} シェルの界面に生じる歪効果 (Strain effect) と電子の相互作用 (Ligand effect) で説明されている^{19, 20)}。したがって、Pt コアシェル触媒は高価な Pt の利用率と ORR 面積比活性を同時に高められる有望な触媒である。

Pt/Pd/C コアシェル触媒の加速耐久性試験 (Accelerated Durability Test: ADT 矩形波 0.6 V (3 秒) -1.0 V (3 秒), 10,000 サイクル) を 80°C の 0.1 M HClO₄ 中で行った結果、図 1 に示す興味深い現象が発見された。ADT により、Pt/Pd/C 触媒の電気化学的表面積 (ECSA) は 133 から 32 m²/g-Pt に減少したが、ORR 面積比活性が 328 から 1453 μA/cm² に大きく向上した結果、ORR 質量活性が 436 から 465 A/g-Pt に微増した。一方、標準 Pt/C 触媒では ADT によって ORR 質量活性は 320 から 184 A/g-Pt に低下した⁶⁾。

図 2 に、ADT 前後の TEM 像を示す。合成直後の触媒は角張った粒子形態であるが、ADT により真球状に近い粒子形態に変化し、平均粒径が 5.5 nm から 4.9 nm に減少した。図 3 に示した STEM-EDX ライン分析から、合成した Pt/Pd/C 触媒は粒子端部に Pt が偏在するコアシェル構造である。こ

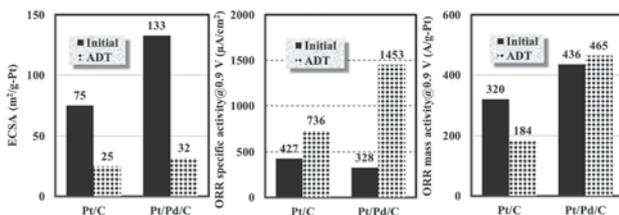


図 1 ADT による Pt/C と Pt/Pd/C 触媒の ECSA と ORR 活性変化

のコアシェル構造は ADT 後も維持され、ADT によって Pt シェルが厚膜化し、EDX 組成分析から Pd コアが 78% 酸化溶出していることがわかった。また、EXAFS 解析により、ADT によって Pt-Pt 原子間距離が減少し、厚膜化した Pt シェルにさらに強い圧縮応力が生じていることがわかった⁶⁾。

以上の結果から、ADT による ORR 面積比活性の向上は、図 4 に示した機構によると考えている。

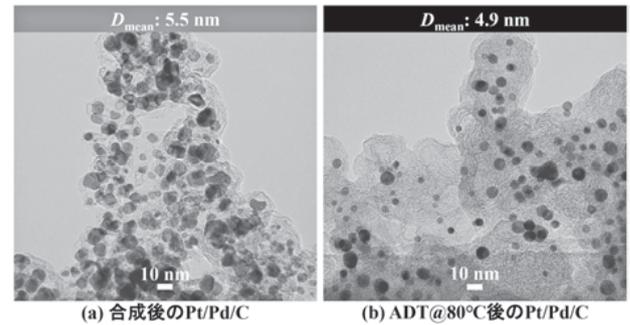


図 2 ADT による Pt/Pd/C 触媒の形態変化

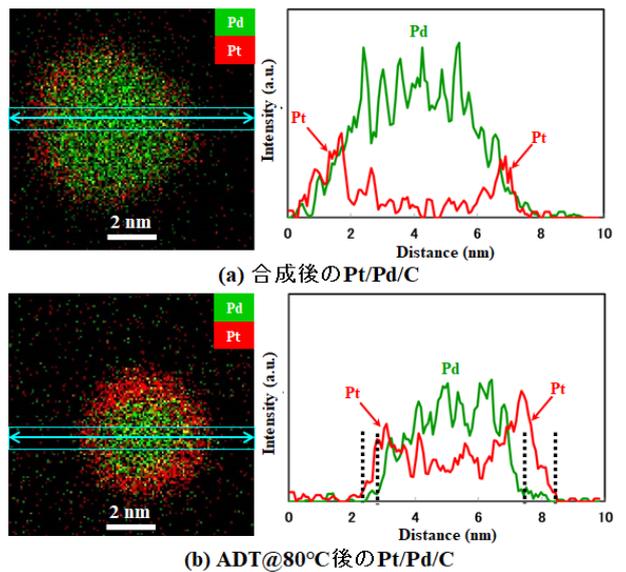


図 3 STEM-EDX による Pt/Pd/C 触媒の分析結果

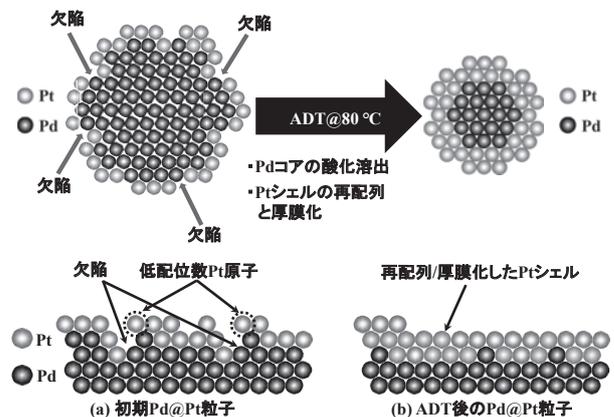


図 4 ADT による Pd@Pt 触媒粒子の構造変化

Pd コア粒子表面に形成された Pt シェルには多くの欠陥が存在し、低配位数の Pt 原子が存在している。ADT により酸化還元電位が Pt に比べて低い Pd コアが欠陥を通して選択的に酸化溶出し、同時に Pt シェルが再配列 / 厚膜化することにより低配位数の Pt 原子数が減少し、ORR 面積比活性が向上したと考えられる^{21, 22)}。さらに再配列 / 厚膜化した Pt シェルに圧縮応力が導入されて酸素種との結合が弱まり、ORR 面積比活性が向上したと考えられる²³⁻²⁵⁾。

3. Pt/Pd/C 触媒の高活性化法の開発

上述した ADT による高活性化現象は他の Pt 系触媒では見られない現象であり、我々はこの現象に注目して Pt/Pd/C コアシェル触媒の高活性化法の開発を進めた。ADT では ORR 面積比活性が飛躍的に向上するが、粒子凝集によって ECSA が大きく低下するため ORR 質量活性は大きく向上しない。我々は電位サイクルプロトコルを詳細に検討し、低電位 (0.6 V) と高電位 (1.0 V) の印加時間を ADT の 3 秒から 300 秒に延長し、電位サイクル数を 10,000 から数十サイクルに減じることで、Pd コアの酸化溶出を阻害することなく Pt 触媒の粒子凝集を抑制し、ECSA の減少を緩和できることを見出した (以後、この電位サイクルプロトコルを高活性化プロトコル High Activation Protocol : HAP と記す)⁷⁾。さらに、HAP の下限電位の影響を調べた結果、

下限電位を 0.2~0.6 V に設定することで Pt/Pd/C 触媒の ECSA 減少が緩和され、ORR 質量活性を標準 Pt/C 触媒の 3 倍程度に高められることを明らかにした⁷⁾。下限電位を 0.8 V に設定した場合、高電位 1.0 V で触媒表面に生成した酸化物が十分に還元されないこと、また下限電位を 0.05 V に設定した場合、生成した酸化物は還元されるが水素が Pt 原子に吸着して Pt シェルの再配列が阻害され²⁶⁾、ORR 面積比活性が十分向上しないと考えられる。

HAP は直径 6 mm のグラシーカーボン (GC) 電極上で行われ、処理できる触媒重量が数十 μg であることから工業的な展開はできない。我々は量産化に適した高活性化処理法として、図 5 に示す酸化還元反応の平衡電位を用いる Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学的高活性化法を開発した⁷⁾。下限電位として Cu-O₂ 処理法では銅の平衡電位である約 0.3 V を、H₂-O₂ 処理法では水素の平衡電位である約 0.0 V を用いている。図 6 に、ADT, HAP, Cu-O₂ および H₂-O₂ 化学的処理による Pt/Pd/C 触媒の ECSA と ORR 質量活性の変化を示す。ADT と比較し、Cu-O₂ と H₂-O₂ 高活性化法では GC 電極を用いた HAP と同等に ECSA 減少が抑えられた。ORR 質量活性は HAP と同等に向上し、標準 Pt/C 触媒の約 3 倍の値を示した。Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学的処理法は

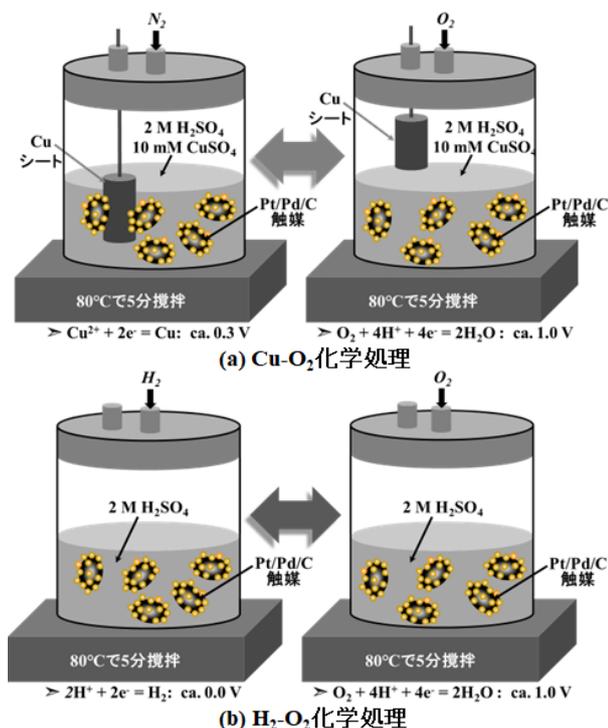


図 5 Pt/Pd/C 触媒の Cu-O₂ と H₂-O₂ 化学処理

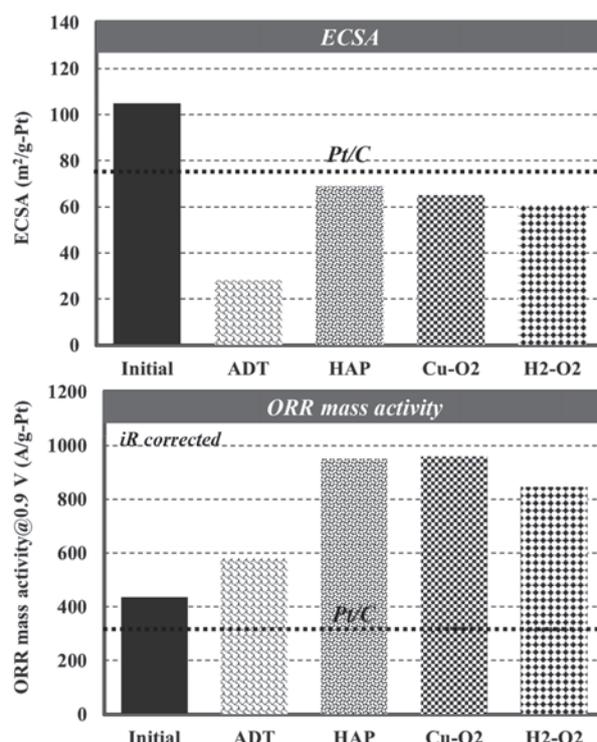


図 6 ADT, HAP, Cu-O₂ および H₂-O₂ 化学処理による Pt/Pd/C 触媒の ECSA と ORR 質量活性変化

GC 電極上の HAP を模倣し、量産化に適した Pt/Pd/C 触媒の高活性化法と考えている。

4. 量産化に適した Pt/Pd/C 触媒の合成法の開発

Pt/Pd/C 触媒を合成する方法として、電気化学的な銅原子のアンダーポテンシャル析出 (Cu Under Potential Deposition : Cu-UPD) を用いる Cu-UPD/Pt 置換法が一般的に用いられてきた¹⁶⁻¹⁸⁾。Cu-UPD 法は貴金属コア粒子表面に Pt シェルを形成する優れた方法であるが、Cu-UPD 法では GC 電極上の数十 μg のコア材料を電気化学的に精密に電位制御する必要があり、Pt/Pd/C 触媒の量産には適さない。我々は Pt シェル形成法として精密な電位制御を必要とせず量産に適した方法として、従来の Cu-UPD 法の原理をもとに改良型 Cu-UPD/Pt 置換法を開発した⁶⁾。改良型 Cu-UPD/Pt 置換法では、硫酸銅を含んだ硫酸水溶液中で金属 Cu シートの有する Cu/Cu²⁺ の平衡電位である約 0.3 V を用い、Pd コア粒子表面で Cu-UPD を生じさせることが特徴で、大量合成が可能な方法である。この改良型 Cu-UPD/Pt 置換法をプロジェクト内の石福金属興業に技術移転し、Pt/Pd/C 触媒を 100 g/バッチのスケールで合成可能なことが実証された。

しかし、改良型 Cu-UPD/Pt 置換法で合成した触媒では ORR 活性にバラツキがあり、また、酸素雰囲気中で Cu 板が異常消耗するなどの課題があった。我々はより簡便で量産に適した Pt/Pd/C 触媒の合成方法として、直接置換法 (Direct Displacement Reaction Method : DDR 法) を開発した⁹⁾。DDR 法では、不活性雰囲気下、Pd/C コアを硫酸水溶液に分散攪拌し、5°C で 1 ML 相当の Pt 前駆体を添加し、その後 70°C に昇温して攪拌することで Pd コアと Pt イオンの置換反応が進行し、Pt/Pd/C 触媒を合成することができる。図 7 に、改良型 Cu-UPD 法と DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の TEM 像を

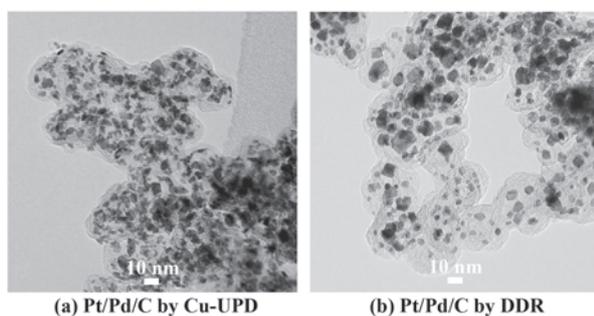


図 7 Pt/Pd/C 触媒の TEM 像

示す。改良型 Cu-UPD 法で合成した Pt/Pd/C 触媒では Pt シェルが Pd コア表面に均一成膜しておらず、部分的に樹枝状成長している。一方、DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒では、Pt シェルの不均一成膜が抑えられた。DDR 法では Pt と Pd の電位差 (0.27 V) が Pt と Cu の電位差 (0.85 V) より小さく、Pt シェルがゆっくり形成され、Pt シェルの被覆性が向上したと考えられる⁹⁾。

図 8 に、改良型 Cu-UPD 法と DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒を HAP で高活性化した際の ORR 質量活性の変化を示す。DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒の初期 ORR 質量活性は改良型 Cu-UPD 法の 2.6 倍、標準 Pt/C 触媒の 3.5 倍の高い値を示し、さらに HAP により 1,460 A/g-Pt と標準 Pt/C 触媒の 4.7 倍に向上した。DDR 法では図 7(b) に示したように、均一な Pt シェルが Pd コア粒子表面に形成されたためと考えられる。また、DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒は高い ADT 耐久性を示すことも確認された⁹⁾。

DDR 法で合成した Pt/Pd/C 触媒を用いて膜電極接合体 (MEA) を作製し、単セル特性を評価した。図 9 に、標準 Pt/C 触媒と比較した単セル特性を示

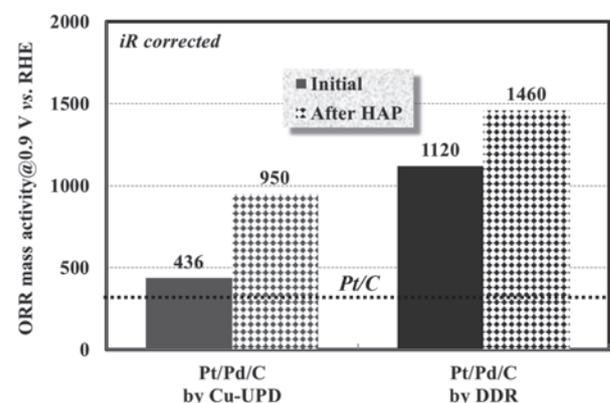


図 8 HAP による Pt/Pd/C 触媒の ORR 質量活性変化

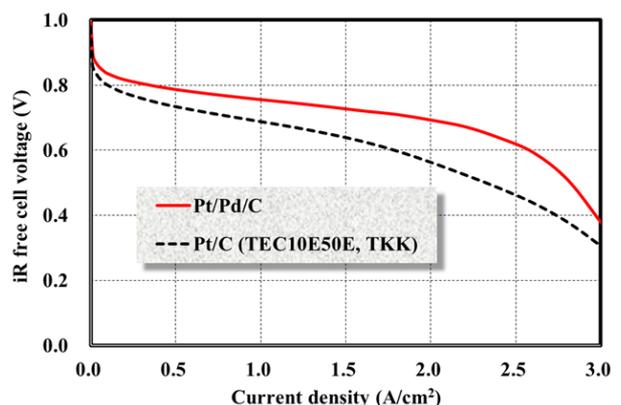


図 9 水素-空気供給した面積 1 cm² MEA の電池特性

す⁹⁾。カソード触媒層のPt目付量は両者とも0.1 mg/cm²である。電流密度1.0 A/cm²で同じセル電圧を得るためのPt目付量で比較すると、Pt/Pd/C触媒のORR質量活性は標準Pt/C触媒の2.4倍であり、Pd量を加えた総貴金属当たりでも1.6倍であった。

5. 有機物修飾による高活性化と高耐久性化

NEDO「先進低白金化技術」プロジェクトにおいて、Pt表面を特定の窒素含有有機化合物で修飾することにより、ORR活性が向上する現象が見いだされた¹⁰⁻¹⁵⁾。Pt(111)単結晶を用いた検討から、窒素を含有した有機物が弱く吸着することで、Pt(111)上のORRを阻害する吸着水のネットワーク構造が不安定化し、ORR活性が向上したと考えている。直接置換法で合成したPt/Pd/Cコアシェル触媒をメラミンで修飾し、そのORR質量活性変化を図10に示す¹⁵⁾。HAPで高活性化後、Pt/Pd/C触媒は標準Pt/C触媒の4.7倍ORR質量活性(1,460 A/g-Pt)を示し、さらにメラミン修飾により標準Pt/C触媒の11倍(3,625 A/g-Pt)の極めて高いORR質量活性を示した。このPt/Pd/C触媒の重量組成比はPt:Pd:C = 18:21:61 (wt.%)であり、総貴金属ベース(PMG)で計算しても1,673 A/g-PGM (Pt/C触媒の5.2倍)の高いORR質量活性である。

以上の結果から、Pt/Pd/Cコアシェル触媒による電子的効果と窒素含有した有機物修飾による吸着水の排除効果が相乗的に作用し、極めて高いORR質量活性が得られることが示された¹⁵⁾。表面有機物修飾法はこれまでに例を見ない全く新規なPt系触媒の高活性化手法であり、現在の「革新的低白金化技術」プロジェクトでも引き続いて検討を進めている。

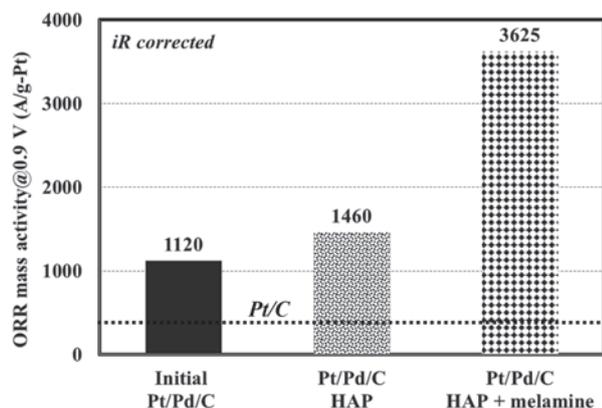


図10 HAPとメラミンによるPt/Pd/C触媒のORR活性向上

る。

図11に、メラミンを微量(10 μM)添加した0.1 M HClO₄中で測定した標準Pt/C触媒のサイクリックボルタモグラム(CV)を示す²⁷⁾。メラミンがPt触媒表面に吸着することで電位範囲0.05-0.4 Vの水素吸脱着波が減少すると同時に、0.7 V以上の高電位でPt酸化物種の形成が抑制されていることがわかる。高電位でPt酸化物の形成が抑制された結果、ORR質量活性は541 A/g-Ptから928 A/g-Ptに向上した。メラミン添加により高電位でPt酸化物種の形成が抑制されるのであれば、電位変動によるPtの溶解/再析出が緩和され、ADT耐久性が高まる可能性がある。

図12に、ADTによるPt/C触媒の形態変化を示す。10 μMのメラミンを0.1 M HClO₄に添加してADTを行った場合、Pt触媒粒子の粗大化と粒子密度の減少が抑えられ、ADTによるECSA減少は67%から24%に緩和された。この結果、ORR質量

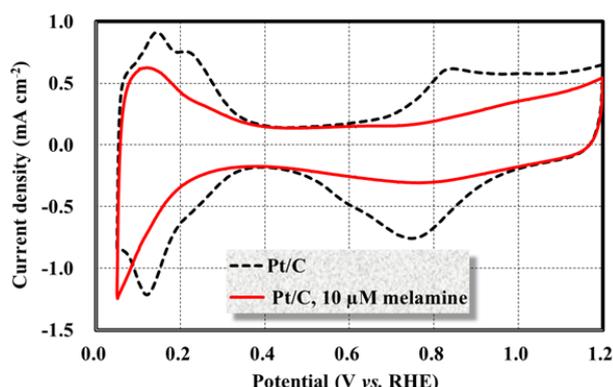


図11 メラミン添加によるPt/C触媒のCV変化

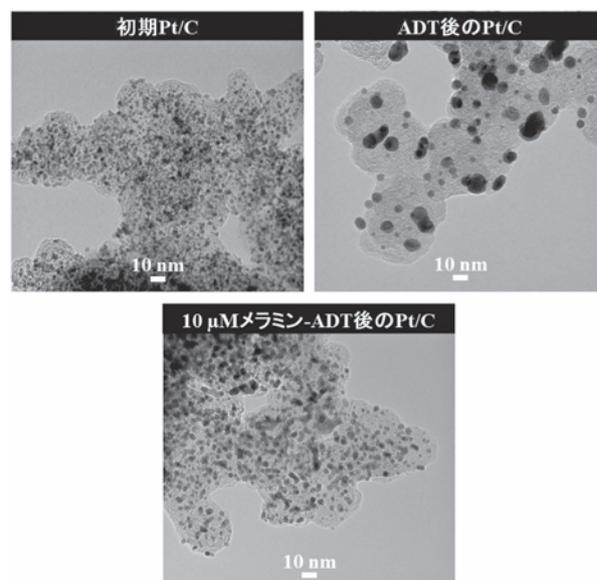


図12 ADTによるPt/C触媒の形態変化

活性は 468 A/g-Pt を維持し（メラミン未添加では 191 A/g-Pt に減少）、ADT 耐久性の向上が確認された²⁷⁾。メラミン添加による ADT 耐久性向上は高活性 PtCo/C 合金触媒についても確認されており、PtCo 合金触媒の高い ORR 面積比活性を担っている Co の酸化溶出が抑制された²⁷⁾。

6. 高酸素拡散性を有する MPC 担体

図 9 に示したように、従来の炭素担体（Ketjen Black）を用いた Pt/Pd/C 触媒は高い触媒活性を有しているが、2 A/cm² 以上の高電流密度領域で電池電圧が低下している、このため、2030 年のターゲットを達成するには高い酸素拡散性を有する炭素担体を使用し、物質拡散抵抗を低下させる必要がある。NEDO「革新的低白金化技術」プロジェクトでは連結孔を有し、高い酸素拡散性が期待される新規炭素担体としてメソポーラスカーボン（MPC）に着目した。現在、MPC 担体として東洋炭素製の CNovel MH-18 を選択し、検討を進めている。窒素吸着等温線の解析から CNovel MH-18 は中心孔径 4 nm のメソ孔を有し、比表面積が 1,334 m²/g と大きいことから、Pt 系触媒を高担持率（≧ 50 wt.%）で担持できる担体と判断した。

CNovel MH-18 担体の一次粒径は約 2 μm と大きいため、今後は粉碎による微粒子化が必要であるが今回はそのまま使用し、DDR 法で Pt/Pd/CNovel MH-18 コアシェル触媒を合成した。図 13 に、カソード Pt 目付量約 0.1 mg/cm² で作製した有効面積 1 cm² の MEA の電池特性を示す。図 9 と比較し、Pt/C 触媒においても高電流密度領域で電池電圧の低下が抑制されている。これは、図 13 の電池特性評価ではガス拡散層（GDL）に高電流密度仕様の材料（22BB, SGL Carbon 製）を使用しており、GDL のガス拡散抵抗が減少したためである。Pt/Pd/

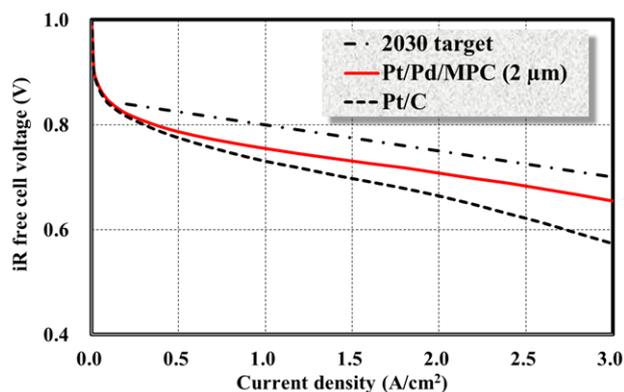


図 13 水素-空気供給した面積 1cm² MEA の電池特性

CNovel MH-18 コアシェル触媒は低電流密度領域から 3 A/cm² の高電流密度領域まで高い電池電圧を示した。ミクロンサイズの炭素担体を用いた場合、その内部に存在する Pt 触媒は高電流密度領域で ORR に寄与できないと考えるのがこれまでの常識である。一次粒径約 2 μm の CNovel MH-18 担体を使用した Pt コアシェル触媒が、高電流密度領域まで標準 Pt/C 触媒を上回る電池電圧を示したことは驚きである²⁸⁾。

未粉碎の CNovel MH-18 担体を使用した Pt コアシェル触媒が高電流密度領域で高い電池電圧を示したことは、この担体が高い酸素拡散性を有していることを示しており、我々は電子顕微鏡を用いて CNovel MH-18 担体の細孔構造を調査した。図 14 に、炭素担体の三次元 TEM 像を示す。この三次元 TEM 像では、連結した孔径 2~6 nm のメソ孔を緑線で示してある。従来の Ketjen Black EC-600JD (KB-600JD) 担体と比較し、CNovel MH-18 担体には連結したメソ孔が高密度で存在していることがわかる。

図 15 に、Pt/Pd/CNovel MH-18 コアシェルカソード触媒層の断面 SEM 像と SEM-EDX 分析結果を示す。断面 SEM 像から、CNovel MH-18 担体には孔径 ~4 nm のメソ孔に加え、これより大きい孔径のメソ孔とマクロ孔が存在していることがわかる。さらに SEM-EDX 分析から、CNovel MH-18 担体の内部にもイオノマーを構成するフッ素（赤色）の存在が確認された。これらの分析から、CNovel MH-18 担体には高い連通性を有するメソ孔と孔径が大きいマクロ孔が共存していることが示された。したがって、未粉碎の CNovel MH-18 を用いた場合においても高い酸素拡散性が得られイオノマーも担体内部に存在するため、高電流密度領域で高い電池電圧を示したと考えられる²⁸⁾。

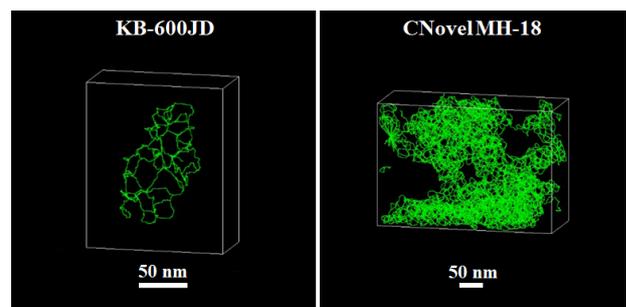


図 14 炭素担体に存在する連通したメソ孔（2～6nm）

7. おわりに

本解説では、同志社大学で行ってきたPtコアシェル触媒の開発と現プロジェクトでの新たな試みのうち、MPC担体を用いたPtコアシェル触媒について概説した。MPC担体の使用により、高電流密度領域で酸素拡散性が向上することが示されたが、低電流領域の活性に関しては2030年ターゲットである0.84 V@0.2 A/cm²が到達されておらず、表面有機物修飾などの新しい高活性化法との組み合わせが必要と考えられる。また、Pt/Pd/Cコアシェル触媒の高活性、高耐久性は魅力的であるが、近年のPd高騰を鑑み、PtCo合金に代表されるPt合金触媒も今後の開発対象である。さらに、2030年ターゲットの一つである「100℃以上の運転」を可能にするには低湿度環境での運転が必須と考えられ、低湿度環境でのプロトン伝導性付与を目的に、MPC担体にプロトン伝導性イオン液体を含浸する検討も進めている²⁹⁾。

謝辞

本研究はNEDOの委託研究として行われた。研

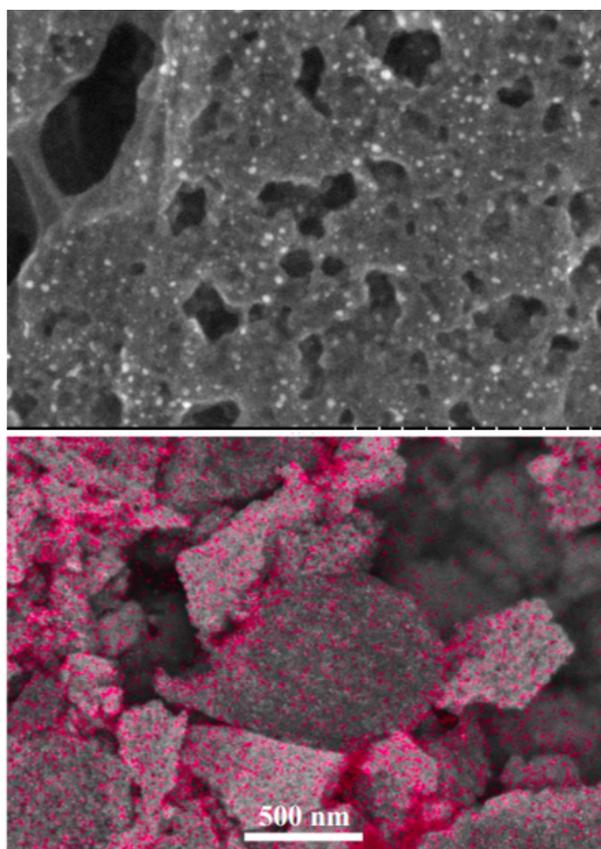


図15 Pt/Pd/MPC触媒層の断面SEM像とEDX分析

究を進めるにあたり、貴重な御助言をいただいたプロジェクトメンバーに感謝する。MEA評価はNEDOプラットフォーム(山梨県産業技術センター)で行われ、電子顕微鏡観察をして頂いたNEDOプラットフォームと日立ハイテクに感謝の意を表す。

参考文献

- 1) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ. https://www.nedo.go.jp/library/battery_hydrogen.html
- 2) 大門英夫, 稲葉 稔, コアシェル触媒による燃料電池の白金使用量低減, 触媒, **54**, 190-196 (2012).
- 3) 大門英夫, 稲葉 稔, 燃料電池用電極触媒へのコアシェル金属ナノ粒子の適用, *Electrochem.*, **81**, 641-645 (2013).
- 4) 大門英夫, 稲葉 稔, 高活性白金触媒の活性と耐久性 合金系触媒 vs. コアシェル触媒, 触媒, **56**, 161-166 (2014).
- 5) M. Inaba, H. Daimon, Development of Highly Active and Durable Platinum Core-Shell Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Jpn. Petroleum Institute*, **8**, 55-63 (2015).
- 6) N. Aoki H. Inoue T. Okawa Y. Ikehara A. Shirai H. Daimon T. Doi Y. Oriyasa Y. Uchimoto H. Jinnai S. Inamoto Y. Otsuka, M. Inaba, Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst on a Potential Cycling Accelerated Durability Test, *Electrocatal.*, **9**, 125-138 (2018).
- 7) N. Aoki, H. Inoue, A. Shirai, S. Higuchi, Y. Matsui, H. Daimon, T. Doi, M. Inaba, Electrochemical and Chemical Treatment Methods for Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity of Pt Shell-Pd Core Structured Catalyst, *Electrochim. Acta*, **244**, 146-153 (2017).
- 8) N. Aoki H. Inoue H. Kawasaki H. Daimon T. Doi, M. Inaba, Durability Improvement of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst by Porous SiO₂ Coating, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F737-F747 (2018).
- 9) N. Aoki, H. Inoue, R. Yoshiura, Y. Hasegawa, S. Miyazaki, A. Suzuki, H. Daimon, T. Doi, M.

- Inaba, K. Higashi, T. Uruga, Y. Iwasawa, H. Tanida, Q. Yuan, N. Takao, H. Imai, T. Mikami, A. Daimaru, Electrochemical Properties and Single Cell Performance of Pd Core-Pt Shell Structured Catalyst Synthesized by a Simple Direct Displacement Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 44513 (2020).
- 10) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, Effect of hydrophobic cations on the oxygen reduction reaction on single-crystal platinum electrodes, *Nat. Commun.*, **9**, 4378 (2018).
- 11) N. Hoshi, K. Saikawa, M. Nakamura, Structural effects on water molecules on the low index planes of Pt modified with alkyl amines and the correlation with the activity of the oxygen reduction reaction, *Electrochem. Commun.*, **106**, 106536 (2019).
- 12) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, Facile Approach to Enhance Oxygen Reduction Activity by Modification of Platinum Nanoparticles by Melamine-Formaldehyde Polymer, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F498-F505 (2019).
- 13) S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, Promotion of oxygen reduction on a porphyrazine-modified Pt catalyst surface, *Electrochim. Acta*, **297**, 725-734 (2019).
- 14) S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, T. Ioroi, Electrochemical analysis of the porphyrazine-induced enhancement of ORR activity of Pt catalysts for the development of porphyrazine adsorbed Pt catalysts, *J. Electroanal. Chem.*, **848**, 113321 (2019).
- 15) S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, T. Ioroi, Y. Kishimoto, H. Daimon, M. Inaba, K. Koga, Y. Kurose, H. Inoue, Creation of a Highly Active Pt/Pd/C Core-Shell-Structured Catalyst by Synergistic Combination of Intrinsically High Activity and Surface Decoration with Melamine or Tetra-(*tert*-butyl)-tetraazaporphyrin, *ACS Catal.*, **10**, 14567-14580 (2020).
- 16) 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).
- 17) J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Ye 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).
- 18) A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic, M. Mavrikakis, Bimetallic and Ternary Alloys for Improved Oxygen Reduction Catalysis, *Top Catal.*, **46**, 276-284 (2007).
- 19) 大門英夫, 稲葉 稔, 科学と工業, 次世代高活性燃料電池電極触媒, **85**, 340-346 (2011).
- 20) 大門英夫, 稲葉 稔, コアシェル触媒による燃料電池の白金使用量低減, 触媒, **54**, 190-196 (2012).
- 21) H. A. Gasteiger, S. S. Kocha, B. Sompalli, F. T. Wagner, Activity benchmarks and requirements for Pt, Pt-alloy, and non-Pt oxygen reduction catalysts for PEMFCs, *Appl. Catal. B Environ.*, **56**, 9-35 (2005).
- 22) M. Shao, A. Pele, K. Shoemaker, Electrocatalysis on Platinum Nanoparticles : Particle Size Effect on Oxygen Reduction Reaction Activity, *Nano Lett.*, **11**, 3714-3719 (2011).
- 23) M. Mavrikakis, B. Hammer, J. K. Nørskov, Effect of Strain on the Reactivity of Metal Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2819-2822 (1998).
- 24) B. Hammer, J. K. Nørskov, Theoretical Surface Science and Catalysis-Calculations and Concepts, *Adv. Catal.*, **45**, 71-129 (2000).
- 25) J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen, Modification of the surface electronic and chemical properties of P (111) by subsurface 3d transition metals, *J. Chem. Phys.*, **120**, 10240-10246 (2004).
- 26) Q. Xu, E. Kreidler, D. O. Wipf, T. He, In Situ Electrochemical STM Study of Potential-Induced Coarsening and Corrosion of Platinum Nanocrystals, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B228-B231 (2008).
- 27) H. Daimon, S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, and M. Inaba, A Strategy for Drastic Improvement in the Durability of Pt/C and PtCo/C Alloy

Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction by Melamine Surface Modification, ACS Catal., **12**, 8976-8985 (2022).

- 28) 大門英夫, 宮田大世, 吉川天崇, 市側靖治, 西川翔真, 土井貴之, 井上秀男, 稲葉稔, Pt系触媒の電池特性に与える炭素担体の多孔性と細孔構造の影響, 第63回電池討論会, 1F05, 福岡, 2022年11月.
- 29) 西川翔, 宮田大世, 大門英夫, 土井貴之, 稲葉稔, メラミン誘導体塩で修飾したPt触媒のプロトン伝導性, 第63回電池討論会, 1F07, 福岡, 2022年11月.

著者略歴



大門 英夫 (だいもん ひでお)
同志社大学理工学部研究支援員
1984年, 関西学院大学大学院理学研究修士課程修了. 博士(工学).
1984-2010年, 日立マクセル株式会社.

2011年4月より同志社大学理工学部電気化学教室.
専門分野: 無機合成化学, 界面化学.

コメント: 様々な方法で貴金属ナノ粒子触媒を合成してその活性と耐久性を調べ, 実用触媒の開発を目指しています.

連絡先〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 (勤務先)

E-mail: rs-dh21@mail.doshisha.ac.jp



稲葉 稔 (いなば みのる)

同志社大学理工学部教授

1986年京都大学大学院理工学研究科修士課程修了. 博士(工学).

専門分野: 電気化学

コメント: 楽しみは, お酒を飲みながら燃料電池の未来を語らうことです.

連絡先〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷1-3 (勤務先)

E-mail: minaba@mail.doshisha.ac.jp