

固体高分子形燃料電池用電極触媒担体の性能と展望

Future prospective of the catalytic support particles for polymer electrolyte fuel cells

柿沼克良*

1. 緒言

脱炭素社会に向けて我が国では二酸化炭素の排出量を2050年までに実質0(=カーボンニュートラル)を目標に掲げている。運輸関係でのカーボン排出量は総量の約2割(@2022年)を占め、技術革新によりその排出量を3/4まで抑制(@2030年)させるには、植林等による炭素除去を含めても、太陽光・水素・合成燃料・バイオマスの各技術革新と電動化の発展が不可欠と思われる。その中核を担う技術の一つである固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)はグリーン水素を利用することで上記課題を解決でき、小型でありながら高出力の電力を供給するポテンシャルがあることから、長距離移動を伴う大型の移動体への応用が期待されている。欧米(FCH)・中国等ではバス、トラック、鉄道等に、米国(US DOE)ではclass 8レベルの商用車へPEFCの展開が検討されている。Passenger CarやLight-duty vehicles(LDV)にPEFCの導入が進みつつあるわが国でも、heavy-duty vehicles(大型商用車: HDV)への展開がプレスリリース(@2020年3月)されている。HDVの作動温度(=セル出口温度)はLDV等とほぼ同程度(60-80℃)であるものの、高負荷運転時には触媒近傍での温度は120℃程度まで上昇すると見込まれている。ラジエータでの冷却能力に技術的な限界点もあり、生成水の蒸発に伴う電解質膜の抵抗増加など大きな課題を生じている。現状では、セル内部圧力や水蒸気圧を上げるなど、現状技術での対応がなされると思われる。高温作動は高負荷運転時に生じることから、生成水による高湿度状態になることは避けられず、触媒層(Pt担持カーボン触媒)の加速的劣化が生じる。この課題を解決するには、1) 非カーボン代替担体¹⁾⁻⁵⁾、2) Pt触媒表面への修飾

物被覆が検討されている。本稿では耐久性と活性の向上を目指し、カーボンに代わる新しい担体“セラミックナノ粒子”に注目し、マルチスケールでの触媒設計と性能を説明する。

2. Pt触媒を担持したセラミックナノ粒子の構造

PEFCの電極は“ガス拡散電極”とも呼ばれ、触媒反応点となる触媒の担持、電気化学反応に必要な電子伝導経路、反応に寄与する物質(酸素、水等)の輸送経路の形成が不可欠である。触媒性能の向上には触媒粒子を多く担持する必要があり、担体には広い比表面積(高比表面積)が求められる。電子輸送特性も担体側が担う必要があり、担体粒子の電気伝導性に配慮しつつ、ネットワーク状に電子伝導経路を形成することが望ましい。その際、担体粒子間に大小様々な空隙が形成されて多孔体となり、酸素や水を輸送するための輸送経路も付与される。現在のところ高比表面積、高電気伝導性、多孔性を兼ね備えたカーボンブラックが利用しやすく、Pt及びPt合金の触媒粒子を担持したもの(Pt/C、Pt合金/C)が実用的にも適した触媒である。ここ数年での開発により、カーボンブラック粒子内部に連通孔が付与され、HDVの高出力化に必要な触媒活性の向上が図られている。カーボン担体の高機能化は好ましい方向であるが、背反としてカーボンブラックの結晶性の低下に伴い、二酸化炭素に酸化すると共に劣化(@高電位・高温)しやすい。カーボンの劣化は担持触媒粒子の脱落や担持触媒粒子の移動・凝集も引き起こし、触媒粒子の溶解・再析出(Ostwald熟成)も加速させる。電極触媒の活性を維持もしくは向上させつつ耐久性も両立させるには、1. でも

*山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター 特任教授

記載した通り化学的に安定で電気伝導性もあるカーボン代替担体の開発が解決策の一つである。燃料電池のカソードでは、発電条件下にて強酸性、酸化雰囲気、1.0V以上の高電位に保持される。その条件下にて化学的に安定なセラミックのひとつにルチル構造を有する酸化スズ (SnO_2) や酸化チタン (TiO_2) がある。両酸化物とも化学両論組成時には絶縁体であるが、異原子価もしくは混合価数をとる陽イオンを置換固溶すれば酸素と金属イオンが非化学両論組成になり、バンドギャップ内にドナー準位が形成され、伝導性が向上する。(ドナー準位から伝導帯への電子励起により伝導キャリアが増加して伝導性を発現) SnO_2 や TiO_2 に伝導性を付与するにはアンチモン (Sb), タングステン (W), バナジウム (V) 等の+5の陽イオンを置換固溶させるが、燃料電池の作動条件下での安定性を鑑み、本研究ではNbやTaを置換固溶 (Nb-SnO_2 , Ta-SnO_2) している。高比表面積を得るため酸化物をできる限り小さくするが通例であるが、量子サイズ効果によるバンドギャップの拡大を避ける必要もある。触媒担体として応用するには、得られる酸化物の粒子径を10-20 nm程度にすることがポイントである (図1a)^{6-17, 21)}。非化学両論組成の酸化物には、その表面には格子欠陥が多く存在し、大気中の酸素や水が吸着しやすい特徴がある。吸着した酸素や水は電気伝導性を担う伝導電子を局在化して、絶縁性の表面空乏層を形成する。この性質は半導体センサーに応用されるごく一般的な性質であるが、電極触媒に酸化物担体を応用する際の最も大きな課題となる。Pt触媒と酸化物の界面にも着目すると、金属/半導体界面あることからショットキー障壁を形成しやすく、界面での電荷移動を抑制することも懸念される。これらの課題を克服するため、本研究では、 Nb-SnO_2 上にPt触媒を配向担持させている (図1c)⁶⁻⁸⁾。配向担持させる際にPtと Nb-SnO_2 の間で構成元素の相

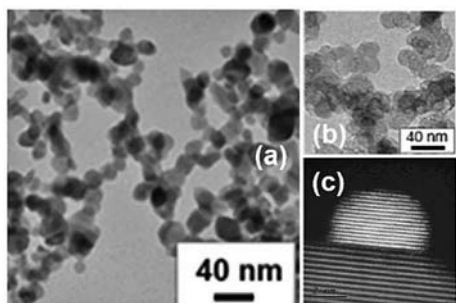


図1 Nb-SnO₂(a), カーボン(b), Pt/Nb-SnO₂触媒(c)の電子顕微鏡像。

互拡散を生じる点がポイントである。相互拡散したイオンによりショットキー障壁内に欠陥順位が形成される。PtからNb-SnO₂に電子が供与(電子ドネーション)されて空乏層の形成が抑制されると考えている。その触媒の電気伝導度を測定すると、Ptの担持量が10wt%以上にてカーボンの電気伝導度に、30wt%以上で半金属レベルの電気伝導度に達する(図2)。なお、PtがNb-SnO₂に対し配向担持していることから、双方は強固な共有結合もしくはイオン結合を形成して発電環境下にて移動・凝集が抑制され、触媒の耐久性が向上することも期待される。この各酸化物の電子顕微鏡像からわかるように、各酸化物ナノ粒子は部分的に融着結合し、カーボン(図1b)と類似した三次元的なネットワーク構造(連珠構造)を形成している(図1a)。粒子界面での空乏層による接触抵抗が緩和すると共に、ネットワーク構造自体が電子輸送経路となる。そのネットワーク構造内には多くの空隙を有する多孔体であり、ガス輸送経路も付与されている¹²⁻¹⁶⁾。

3. Pt 担持セラミック触媒の性能

Ptを担持したNb-SnO₂触媒(Pt/Nb-SnO₂)の酸素還元反応(ORR)をリニアスイープボルタノメトリ(LSV: 0.1 M-HClO₄, O₂飽和)で評価した。Ptを10wt%より多く担持することで、その比活性及び質量活性(0.85V)は市販Pt担持カーボンブラック(Pt/CB)を超える。Nb-SnO₂の比重はCBの3.4倍なので、CBにPtを34wt%程度担持した触媒と同等の担持量になる。PtCo合金を担持することで、比活性及び質量活性の初期値は市販Pt/CBの3倍程度まで向上するものの、Coの溶出により耐久性を両立するまでは至っていない^{18,19)}。更なるORR活性と耐久性の向上には、Ptへの遷移金属添加等とは別のアプローチが必要である。修飾物の利用も

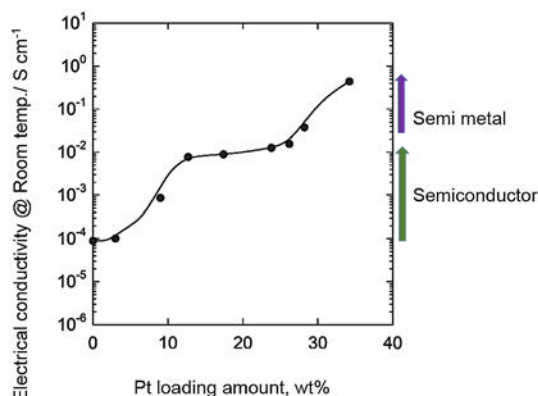


図2 Pt/Nb-SnO₂の電気伝導度 (@ 室温)。

一案であるが、本研究では Pt ナノ粒子の自己組織化を積極的に利用し、Nb-SnO₂ 表面上に Pt ナノロッドを形成させている (図 3a)。この触媒の特徴は Pt 担持量を 30wt% 以上にする事で Pt (111) 面に帰属する XRD ピークが大きくなることである (図 3b)。その触媒の比活性及び質量活性は (Pt 単身で) 市販 Pt/CB の 3 倍まで向上している (図 4a)²⁰。Pt (110) エッジを含めた Pt (111) 面の成長に伴い ORR 活性は向上する。サイクリックボルタモグラム (CV) をみると、ORR 反応の律速段階である OH の吸着脱離ピークが Pt 担持量を 30wt% 以上になると縮小することも確認している (図 4b)。つまり、カーボンブラックと異なり、Nb-SnO₂ の最表面の高結晶性が Pt ナノロッドの形成と ORR 活性の高い Pt (111) 面の成長を促し、触媒活性の向上 (= ORR の律速段階が促進) に寄与したことになる。

なお、Nb-SnO₂ に対する Pt の担持量 (担体上に担持する Pt 量) が増えても、燃料電池における Pt の目付量 (電極触媒層に使用する Pt 量) の目標値 (0.1-0.2 mg cm⁻²) は据え置かれる。電極触媒の厚みも薄くなるため、抵抗過電圧と濃度過電圧の低減があり、高い ORR 活性と共に発電性能が向上することを申し添える。

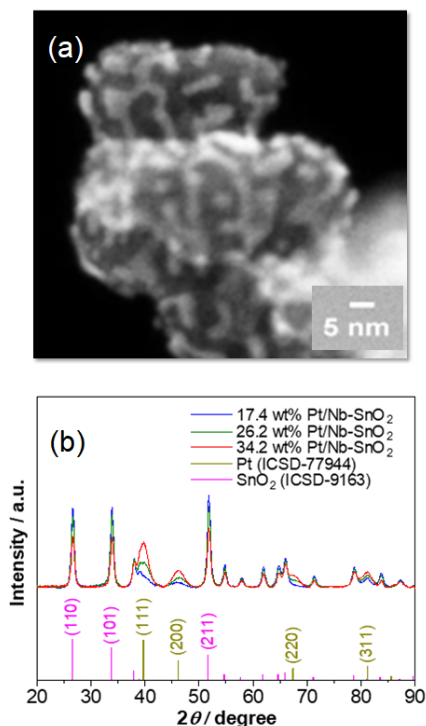


図 3 Pt/Nb-SnO₂ (Pt:34wt%) の電子顕微鏡像 (a) と Pt/Nb-SnO₂ の XRD 回折パターン (b)

4. Pt 担持セラミック触媒層の設計

本研究では三次元のネットワーク構造 (連珠構造) を有するセラミックナノ粒子を担体としている。この構造は CB と同じく一次粒子が融着したアグリゲート及びアグリゲートが凝集したアグロメレート (粒子) を有している。アグリゲート (粒子) で囲まれた小さい空隙 (一次孔) 及びアグロメレートで囲まれたより大きな空隙 (二次孔) がありガス輸送経路として機能する。ネットワークは電子輸送経路としても機能する。この微細構造が本研究のセラミックナノ粒子担体の特徴の一つでもある。Pt/Nb-SnO₂ の比表面積に対する一次孔体積や触媒層の空隙率の相関を図 5a に示す。ここで、比重の異なるグラファイト化カーボンブラック (GCB) と比較をするため、比表面積を体積基準で示す。連珠構造を有するセラミックナノ粒子担体 (Nb-SnO₂) の一次孔体積は GCB より大きいことを確認した。この担体で触媒層を作製した際の空隙率は最大で 76% に到達して多孔性を維持できる。触媒層中の空隙分布を X 線散乱測定 (SAXS) と DFT にて解析

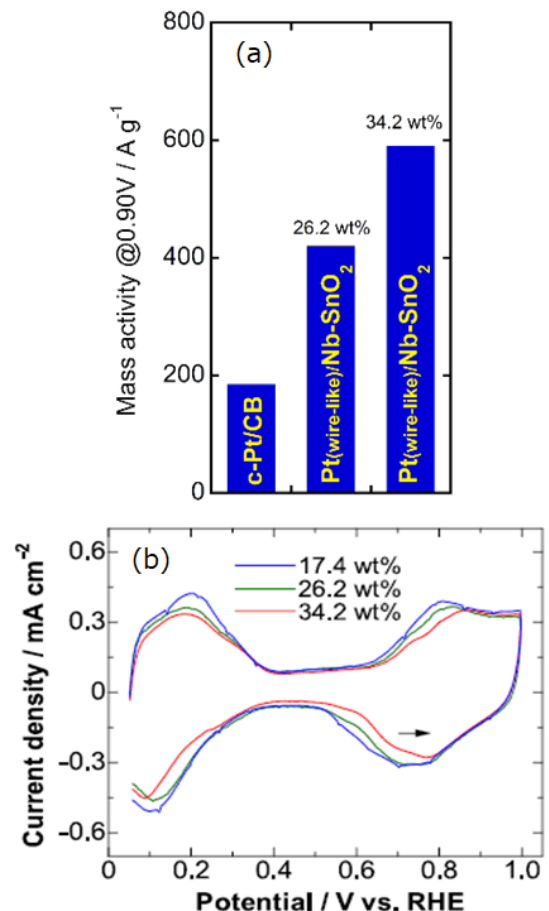


図 4 Pt/Nb-SnO₂ の質量活性 (a; @0.90 V, 室温) とサイクリックボルタモグラム (b)

すると三次元的に貫通孔が形成されていることも確認した(図5b 立体モデル). 空隙の増加・発達により触媒の電気伝導性の低下が懸念されるが, $300 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ までは触媒層の電気伝導度の低下は見られず(図5b), 連珠構造による電子伝導経路の効果も確認した.

Pt/Nb-SnO₂ 触媒層におけるアイオノマーの被覆もセル性能に大きく影響する. Pt/Nb-SnO₂ 触媒層表面を低加速透過電子顕微鏡で観察したところ, アイオノマー(ナフィオン)の被覆状態を均一に被覆されていることを確認した(図6a). GCBのような疎水性表面においてはアイオノマーの被覆は不均一(図6b)であり, Nb-SnO₂ 表面の親水性によりアイオノマーは均一に被覆しやすいと思われる. アイオノマーの添加量と被覆厚の関係を計算すると, Nb-SnO₂ の粒子径が40 nmの場合, アイオノマーと担体との混合比(I/S)が0.2以下にてアイオノマーの厚みが1.5 nm以下になる.(図6c) Pt触媒はNb-SnO₂ 上に半球状で高分散しており, 約3 nmの直径を有するPtの場合, Nb-SnO₂ 表面からPt触媒の頂点までの距離が1.5 nm程度となる. つまり, I/S < 0.2以下において, Pt・アイオノマー・気相による三相界面が形成されやすく, Pt/Nb-SnO₂ 触媒

層を用いた単セルの性能が向上する(図7b).

5. Pt 担持セラミック触媒層を用いたセル性能

Pt/Nb-SnO₂ カソード触媒層(Pt 目付量 0.05 mg cm^{-2})を塗布した高分子電解質膜(NRE212)の単セルにおける発電性能(@120°C)を図7aに示す²²⁾. Pt/CBカソード触媒層(Pt 目付量 0.05 mg cm^{-2})を塗布した高分子電解質膜(NRE212)の単セルにおける同条件の発電試験結果も比較で示す. 高効率な発電領域(@0.85 V), 高出力な発電領域(@0.60 V)共にPt/Nb-SnO₂カソード触媒層を用いた方の電流密度が高いことが確認された. Pt/Nb-SnO₂ではPtの自己組織化を積極的に利用し, 活性面の拡大と触媒の電気伝導性の向上に成功しており, この点が高効率な発電領域(@0.85 V)での性能向上に寄与していると考えられる.²⁰⁾ アイオノマーの添加量は双方の触媒層の最適値を採用し(Pt/

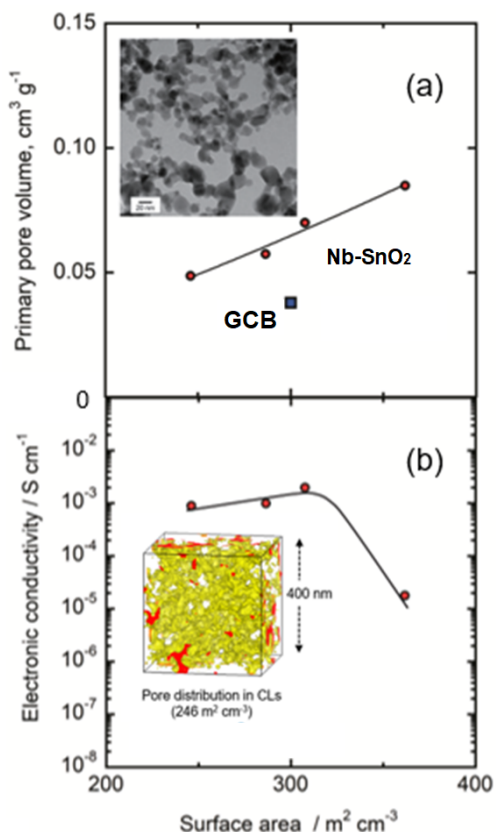


図5 Nb-SnO₂の比表面積に対する一次孔体積(a)と電気伝導度(b: @室温).

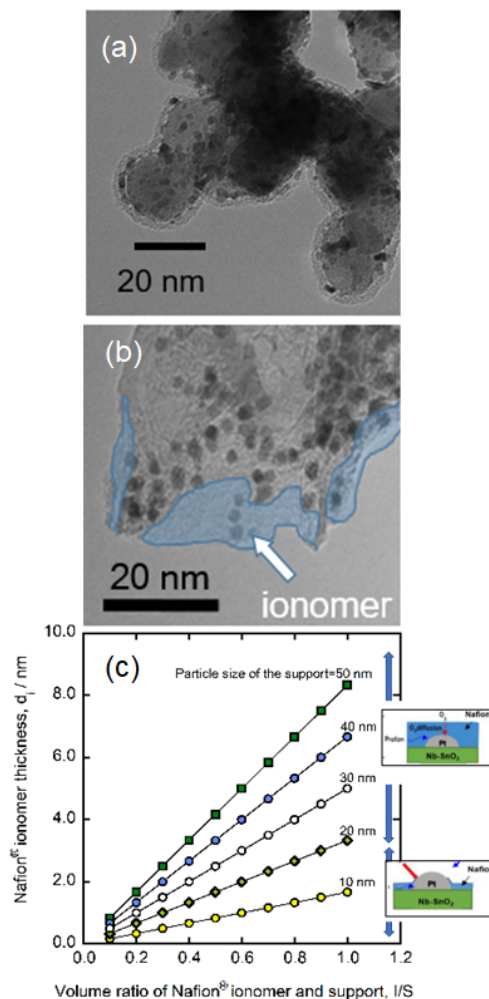


図6 アイオノマーで被覆されたPt/Nb-SnO₂(a)とPt/CB(b)の電子顕微鏡像及び均一に被覆したことを仮定した際のアイオノマーの厚みとアイオノマー/担体体積比(I/S)の関係(c).

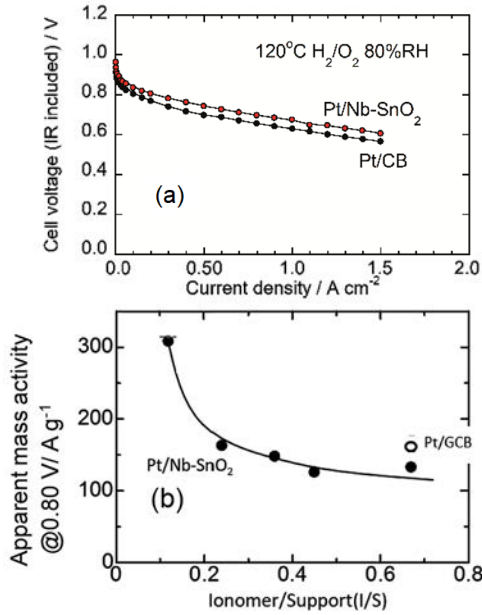


図7 Pt/Nb-SnO₂ 及び Pt/GCB カソード触媒層を用いた単セルでの発電性能 (a: 120°C) 及び見かけの質量活性 (@0.80V) のアイオノマー/担体体積比 (I/S) の関係 (b).

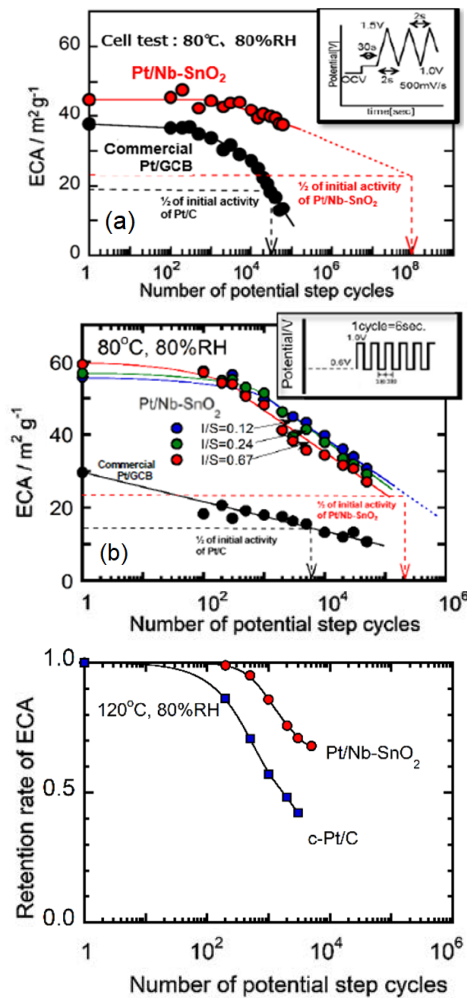


図8 Pt/Nb-SnO₂ 触媒層の起動停止 (a:@80°C) 及び負荷変動 (b: @80°C, c: @120°C) 耐久性. Pt/CB もしくは Pt/GCB を比較として掲載.

Nb-SnO₂ カソード触媒層にて I/S : 0.24, Pt/CB カソード触媒層にて I/C : 0.70), Pt/Nb-SnO₂ の一次孔及び二次孔体積は CB より大きいことから物質輸送 (濃度過電圧) の観点で Pt/CB より有利と考えられる. 高出力な発電領域 (@0.60 V) の性能向上に関係すると予想している. さらに, アイオノマーの添加量と単セルの見かけの質量活性 (@0.80 V) は向上した (図 7b). 特に, I/S < 0.20 にて質量活性は急激に増加し市販 Pt/GCB に比べ, I/S = 0.12 にて 2 倍まで向上した. I/S < 0.20 にてアイオノマーの被覆厚は Pt の粒子径 (3nm) より小さく, Pt/アイオノマー/気相の三相界面が形成しやすい. カソード触媒層にて気相とアイオノマー界面での酸素拡散に伴う過電圧が大きい, I/S < 0.20 にてその過電圧が抑制されている可能性がある. また, アイオノマーの添加量が減少しているため, Pt へのスルホン酸基の特異吸着の影響も抑制している可能性もある¹⁴⁾.

Pt/Nb-SnO₂ 触媒の加速耐久試験を燃料電池実用化推進協議会 (FCCJ) 推奨のサイクル試験にて実施した. 起動停止を模擬したサイクル試験 (1.0 V ⇄ 1.5 V, 3sec.) にて, Pt/Nb-SnO₂ のサイクル寿命 (電気化学活性表面積 (ECA) が初期値の半分になるサイクル数で定義) は市販 Pt/GCB 触媒の 3000 倍以上となり, Pt/Nb-SnO₂ 触媒の大幅な起動停止耐久性の向上を明らかにした (図 8a). 起動停止を模擬したサイクル試験後の Pt/GCB 触媒層では Pt の著しい凝集が生じるものの, Pt/Nb-SnO₂ 触媒層 (初期値 : 3.0 ± 0.6 nm) での Pt の粒子径は 4.9 ± 0.8 nm と凝集は抑制されており, Nb-SnO₂ の安定性が証明された. Pt/Nb-SnO₂ 触媒層の負荷変動を模擬したサイクル試験 (0.6 V-1.0 V, 6 sec.) でも Pt/Nb-SnO₂ のサイクル寿命は市販 Pt/GCB 触媒の 30 倍以上となり, 高耐久であることを確認した (図 8b). また, 120°C における負荷変動耐久性も高いことも確認している (図 8c). 負荷変動試験後の触媒層及び高分子電解質膜の断面を STEM で観察すると, Pt/GCB 触媒層では高分子電解質膜内部に Pt バンドが形成するが, Pt を担持した酸化スズ触媒層では明瞭な Pt バンドは形成されなかった (図 9). 双方の触媒層にて Ostwald 熟成は生じるが, Pt/Nb-SnO₂ における Pt の粒子径が均一であるため, その影響は Pt/GCB より抑制されると考えられる¹²⁻¹⁵⁾.

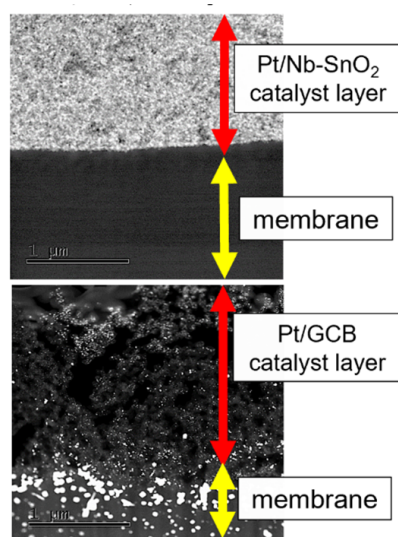


図9 起動停止耐久試験後のPt/Nb-SnO₂触媒層及びPt/GCB触媒層の断面画像

6. 結言

高活性・高耐久性を両立させるためPtをセラミックナノ粒子に担持したカソード用触媒を設計し、その触媒層の設計コンセプトと発電性能と耐久性をまとめた。化学的に安定かつ活性の高い触媒にするには、セラミックナノ粒子の選定のみならずその微細構造を“連珠構造”にすることが重要である。これは、触媒層内の電気伝導経路・物質輸送経路、プロトン輸送経路の設計と、セル性能の向上に関係する。セラミックナノ粒子の表面の物性と結晶性を積極的に利用することで、Ptの自己組織化やアイオノマーとの相互作用が生じ、その触媒活性の大幅な向上につながる。今後、産官学の協力による燃料電池自動車への実装に向け、そのアセンブリを含めた技術開発が必要と思われる。

謝辞

本内容の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「広温湿度作動PEFCを実現する先端的材料コンセプトの創出事業」「エネルギー・環境新技術先導研究プログラム」及び科研費基盤研究（B24350093）で行われた。関係各位に感謝する。

参考文献

1) T. Ioroi, Z. Siroma, N. Fujiwara, S.I. Yamazaki, K. Yasuda, Sub-stoichiometric titanium oxide-supported platinum electrocatalyst for polymer

electrolyte fuel cells. *Electrochem. Commun.*, **7**, 183-188 (2005).

- 2) T. Ioroi, H. Senoh, S. Yamazaki, Z. Siroma, N. Fujiwara, K. Yasuda, Stability of corrosion-resistant Magnéli-phase Ti₄O₇-supported PEMFC catalysts at high potentials, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, B321-B326 (2008).
- 3) A. Masao, S. Noda, F. Takasaki, K. Ito, K. Sasaki, Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, B119-122 (2009).
- 4) F. Takasaki, S. Matsuie, Y. Takabatake, Z. Noda, A. Hayashi, K. Ito, K. Sasaki, Carbon-Free Pt Electrocatalysts Supported on SnO₂ for Polymer Electrolyte Fuel Cells : Electrocatalytic Activity and Durability, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, B1270-B1275 (2011).
- 5) E. Fabbri, A. Rabis, R. Kötz, T. J. Schmidt, Advanced Cathode Materials for Polymer Electrolyte Fuel Cells Based on Pt/Metal Oxides : From Model Electrodes to Catalyst Systems. *Chimia*, **68**, 217-220 (2014).
- 6) K. Kakinuma, Y. Wakasugi, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, Preparation of titanium nitride-supported platinum catalysts with well controlled morphology and their properties relevant to polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta* **77**, 279-284 (2012).
- 7) K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, M. Watanabe, Synthesis and electrochemical characterization of Pt catalyst supported on Sn_{0.96}Sb_{0.04}O_{2-δ} with a network structure, *Electrochim. Acta* **56**, 2881-2887 (2011).
- 8) K. Kakinuma, Y. Chino, Y. Senoo, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, Characterization of Pt catalysts on Nb-doped and Sb-doped SnO_{2-δ} support materials with aggregated structure by rotating disk electrode and fuel cell measurements, *Electrochim. Acta* **110**, 316-324 (2013).
- 9) Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, Improvements in Electrical and Electrochemical Properties of Nb-doped SnO_{2-δ} Supports for Fuel Cell Cathodes Due to

- Aggregation and Pt Loading. *RSC Adv.* **4**, 32180-32188 (2014).
- 10) Y. Senoo, K. Taniguchi, K. Kakinuma, M. Uchida, H. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, Cathodic performance and high potential durability of Ta-SnO_{2-δ}-supported Pt catalysts for PEFC cathodes, *Electrochem. Commun.* **51**, 37-40 (2015).
 - 11) M. Chiwata, K. Kakinuma, M. Wakisaka, M. Uchida, S. Deki, M. Watanabe, H. Uchida, Oxygen reduction reaction activity and durability of Pt catalysts supported on titanium carbide, *Catalysts* **5**, 966-980 (2015).
 - 12) Y. Chino, Y. Senoo, K. Kakinuma, M. Hara, M. Watanabe, M. Uchida, J. Electrochem. Soc., Effect of added graphitized CB on both performance and durability of Pt/Nb-SnO₂ cathodes for PEFCs, **162**, F736-F743 (2015).
 - 13) Y. Chino, K. Kakinuma, D.A. Tryk, M. Watanabe, M. Uchida, J. Electrochem. Soc., Influence of Pt Loading and Cell Potential on the HF Ohmic Resistance of an Nb-Doped SnO₂-Supported Pt Cathode for PEFCs, *J. Electrochem. Soc.* **163**, F97-F105 (2016).
 - 14) K. Kakinuma, R. Kobayashi, A. Iiyama, M. Uchida, Influence of ionomer content on both cell performance and load cycle durability for polymer electrolyte fuel cells using Pt/Nb-SnO₂ cathode catalyst layers, *J. Electrochem. Soc.* **165**, J3083-J3089 (2018).
 - 15) C. Takei, R. Kobayashi, Y. Mizushita, Y. Hiramitsu, K. Kakinuma, M. Uchida, Platinum anti-dissolution mechanism of Pt/Nb-SnO₂ cathode catalyst layer during load cycling in the presence of oxygen for polymer electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* **165**, F1300-F1311 (2018).
 - 16) H. Shintani, Y. Kojima, K. Kakinuma, M. Watanabe, M. Uchida, Performance of practical-sized membrane-electrode assemblies using titanium nitride-supported platinum catalysts mixed with acetylene black as the cathode catalyst layer, *J. Power Sources*, **280**, 593-599 (2015).
 - 17) K. Kakinuma, K. Suda, R. Kobayashi, T. Tano, C. Arata, I. Amemiya, S. Watanabe, M. Matsumoto, H. Imai, A. Iiyama, M. Uchida, Electronic states and transport phenomena of Pt nanoparticle catalysts supported on Nb-doped SnO₂ for polymer electrolyte fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 34957-34963 (2019).
 - 18) K. Kakinuma, M. Hayashi, T. Hashimoto, A. Iiyama, M. Uchida, Enhancement of the catalytic activity and load cycle durability of a PtCo alloy cathode catalyst supported on Ta-doped SnO₂ with a unique fused aggregated network microstructure for polymer electrolyte fuel cells, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 6922-6928 (2020).
 - 19) G. Shi, T. Hashimoto, D.A. Tryk, T. Tano, A. Iiyama, M. Uchida, K. Kakinuma, Enhanced oxygen reduction electrocatalysis on PtCoSn alloy nanocatalyst mediated by Ta-doped SnO₂ support for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochim. Acta* **390**, 138894-138903 (2021).
 - 20) G. Shi, T. Tano, D.A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida, K. Kakinuma, Temperature dependence of oxygen reduction activity at Pt/Nb-doped SnO₂ catalysts with varied Pt loading, *ACS Catal.* **11**, 5222-5230 (2021).
 - 21) G. Shi, T. Tano, D.A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida, Y. Kuwauchi, A. Masuda, K. Kakinuma, Pt nanorods oriented on Gd-doped ceria polyhedra enable superior oxygen reduction catalysis for fuel cells, *J. Catal.* **407**, 300-311 (2022).
 - 22) K. Kakinuma, H. Taniguchi, T. Asakawa, T. Miyao, M. Uchida, Y. Aoki, T. Akiyama, A. Masuda, N. Sato, A. Iiyama, The Possibility of Intermediate -Temperature (120°C) - Operated Polymer Electrolyte Fuel Cells using Perfluorosulfonic Acid Polymer Membranes, *J. Electrochem. Soc.* **169**, 044522-044531 (2022).

著者略歴



柿沼克良 (カキヌマ カツヨシ)

1998年3月東京理科大学理工学研究科工業化学専攻博士後期課程修了 博士(工学)取得。2010年4月山梨大学燃料電池ナノ材料研究センター特任教授。2020年10月山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センターセラミック部門長 固体高分子形燃料電池材料の創製と評価・セル性能評価に携わる