

## イオン液体修飾 Pt 単結晶電極上の酸素還元反応

## Oxygen Reduction Reaction on Single Crystal Electrodes of Pt Modified with Ionic Liquid

鈴木 琉斐\*、中村 将志\*、星 永宏\*

Rui Suzuki\*, Masashi Nakamura\*, Nagahiro Hoshi\*

\*千葉大学大学院 工学研究院 共生応用化学コース

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Chiba University

**概要：**イオン液体で修飾した Pt 基本指数面と高指数面上の酸素還元反応 (ORR) を調査した。[MTBD] [beti] 修飾により Pt (111) は 3.1 倍に ORR 活性が向上し、Pt (100) では約半分に ORR 活性が低下した。[MTBD] [beti] は  $n$  (111)-(111) 系列 ( $n = 2-9$ ) の Pt 高指数面の ORR 活性をわずかに高めた。これらの結果は、[MTBD] [beti] 修飾による Pt 単結晶電極の ORR 活性の顕著な上昇には、より広い (111) テラスが不可欠であることを示している。また、活性の増加率は Pt (111) より低いものの、Pt (331) = 3 (111)-(111) が [MTBD] [beti] 修飾後に最も高い ORR 活性を示した。次に、[MTBD] と [beti] の効果を個別に検討した。[MTBD] は ORR 活性の上昇に寄与し、 $2.0-3.5 \times 10^{-5}$  M の濃度で ORR 活性が最大となったが、[beti] は ORR 活性に影響を与えなかった。同じくプロトン性イオン液体である [dema] [TfO] を Pt 基本指数面に修飾し ORR を測定したが、いずれの面においても ORR 活性は向上しなかった。また非プロトン性イオン液体の  $[C_nC_1im]$   $[NTf_2]$  ( $n = 2, 4, 6, 10$ ) を Pt (111) および Pt (110) に修飾し ORR 測定を行なった。Pt (111) ではいずれのイオン液体を修飾しても ORR 活性の向上は見られなかった。Pt (110) では  $[C_{10}C_1im]$   $[NTf_2]$  を修飾したときのみ bare の 2 倍に ORR 活性向上した。

**Abstract :** The oxygen reduction reaction (ORR) was studied on the low and high-index planes of Pt modified with ionic liquids. [MTBD][beti] ([7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo (4.4.0) dec-5-ene][bis (pentafluoroethylsulfonyl) imide] increased the ORR activity of Pt (111) by a factor of 3.1, whereas it deactivated Pt (100) markedly. [MTBD] [beti] slightly enhanced the ORR activity of  $n$  (111)-(111) series of Pt ( $n=2-9$ ). These results show that wide (111) terrace is necessary for the marked increase of the ORR activity of Pt electrodes by [MTBD] [beti]. Pt (331) = 3 (111)-(111) gave the highest ORR activity after [MTBD][beti] modification, although the increase ratio was low. The effects of [MTBD] and [beti] were examined separately. [MTBD] increased the ORR activity of Pt (111), and the ORR gave the maxima at concentrations of  $2.0-3.5 \times 10^{-5}$  M, while [beti] had almost no effect on the ORR activity. Modification with protonic [dema] [TfO] did not activate the ORR on the low index planes of Pt. Aprotic  $[C_nC_1im]$   $[NTf_2]$  ( $n=2, 4, 6, 10$ ) did not activate Pt (111), whereas the ORR activity of Pt (110) modified with  $[C_{10}C_1im]$   $[NTf_2]$  was twice as high as that without modification.

**Key Words :** Pt single crystal electrodes, Protonic ionic liquids, [MTBD] [beti], Aprotic ionic liquid, Oxygen reduction reaction

## 1. はじめに

燃料電池の空気極の反応である酸素還元反応 (ORR) の過電圧が大きいため、十分な電力を得るためには電極触媒に多量の Pt が必要である。そのため、高い ORR 活性を有する電極触媒を開発し、Pt 担持量を低減することが重要である<sup>1)</sup>。

ORR 活性を高める戦略の一つとして表面の原子配列を

制御することが挙げられる。Yeager らは 0.1M HClO<sub>4</sub> 中の Pt 基本指数面の ORR 活性が以下の順序で増大することを報告している：Pt (100) < Pt (111) < Pt (110)<sup>2)</sup>。Feliu らはこの研究を高指数面に展開し、ステップ構造が  $n$ (111)-(111) および  $n$ (111)-(100) 系列の ORR 活性を高めることを示した<sup>3), 4)</sup>。また、Hoshi らは  $n$ (111)-(111)、 $n$ (111)-(100)、 $n$ (100)-(111)、 $n$ (100)-(110) 系列の Pt 高指数面を用い、(111) テラスエッジが Pt 電極の ORR

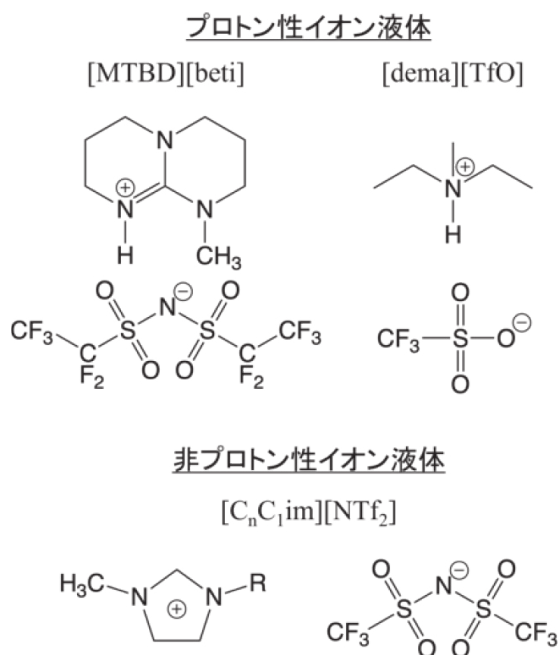


図1 イオン液体の構造式  
Fig. 1 Structural formula of ionic liquids.

活性を向上させる構造であることを明らかにした<sup>5), 6)</sup>。

密度汎関数理論 (DFT) 計算は、(111) テラスエッジが水の構造を変化させ、ORR 阻害種である PtOH が不安定化することで ORR 活性が増大すると予測している<sup>7)</sup>。疎水性物質も水の構造を変化させることから、疎水性物質の修飾により ORR 活性が向上することが期待される。実際に、長鎖アルキルアミンは Pt 電極の ORR 活性と耐久性を向上させる<sup>8)~11)</sup>。メラミンや四級アンモニウムカチオンのテトラ-n-ヘキシルアンモニウムカチオン (THA<sup>+</sup>) も Pt ナノ粒子や Pt 単結晶電極上での ORR を活性化する<sup>12)~14)</sup>。

疎水性物質であるイオン液体 (IL) は高温耐性があり、水よりも高い酸素親和力を有している。これらの特性は高温での運転を想定した次世代の燃料電池に適している。IL が ORR 活性に及ぼす効果は Pt および Pt 合金電極上で広く研究されている<sup>15)~20)</sup>。Snyder らは、プロトン性 IL [7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo (4.4.0) dec-5-ene][bis (pentafluoroethylsulfonate) imide] ([MTBD][beti]) の修飾により、Pt ナノ微粒子と Pt (111) 単結晶電極の ORR 活性が向上することを報告している<sup>21), 22)</sup>。

[MTBD][beti] と同じプロトン性イオン液体である [N,N-dimethylethylammonium][trifluoromethanesulfonate] ([dema][TfO]) は液体で存在する温度範囲が広く、イオン伝導度も高い<sup>23)</sup>。100% イオン液体中の Pt 多結晶電極の ORR で [dema][TfO] は最も高い ORR 活性を示した<sup>24)</sup>。Pt 単結晶電極に修飾することでも ORR の活性化が

期待できる。

また、Zhang らは非プロトン性イオン液体である [1-C<sub>n</sub>-3-methylimidazolium][bis (trifluoromethane) sulfonimide] ([C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im] [NTf<sub>2</sub>]) (n=2, 4, 6, 10) を Pt/C 電極に修飾することで ORR 活性が向上することを報告した<sup>25)</sup>。なかでも n=4 の [C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im] [NTf<sub>2</sub>] は Pt 酸化物生成電流量を半減させ、面積比活性と質量活性ともに未修飾の3倍以上に増大させた。

しかし、[MTBD][beti]、[dema][TfO] および [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im] [NTf<sub>2</sub>] 修飾により、ORR を活性化する表面構造に関する系統的な報告はない。本研究では、これらの IL 修飾によって ORR 活性が向上する Pt 単結晶電極の表面構造を室温で明らかにし、高温での Pt 電極活性化の基礎となる知見を得ることを目的とした。

実験で使用したイオン液体の構造式を図1に示す。

## 2. 実験方法

[MTBD] (> 95.0%)、Li [beti] (> 98.0%)、[C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>im] (> 98.0%) および [C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>im] (> 98.0%) は東京化学工業株から、HClO<sub>4</sub> (60%) (ultra pure) は関東化学株から購入した。[TfO] (> 98.0%) および [C<sub>10</sub>C<sub>1</sub>im] (> 92.0%) は富士フィルム和光純薬株製、[dema] (> 97.0%)、[C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>im] (> 98.0%) および [NTf<sub>2</sub>] (> 99.0%) はシグマアルドリッチ製である。電解液は、Milli-Q Advantage A10 (Millipore 社製) で処理した超純水を用いて調製した。

Pt 単結晶は Clavilier 法<sup>26)</sup> を用いて自作した。Pt 単結晶表面に現れる (111) ファセットと (100) ファセットからの He-Ne レーザーの反射光を用いて面方位を合わせた<sup>27)</sup>。ダイヤモンドスラリーを用いて Pt 単結晶を鏡面になるまで機械研磨し、その後 H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 炎を用いて約 1300℃ でアニーリングして研磨歪を取り除いた。その後、Ar または Ar/H<sub>2</sub> (95/5 体積比) 雰囲気中で冷却して原子レベルで表面構造を規整した単結晶電極を得た。電気化学測定は Pt 単結晶表面を超純水で保護しながら電気化学セルに移動させて行った。実験に使用した Pt 単結晶面の剛体球モデルを図2に示す。Pt 高指数面は n (hkl)-(mno) と記述され、n はテラス原子列数、(hkl) はテラスのミラー指数、(mno) はステップのミラー指数をそれぞれ表す。

[MTBD][beti] 修飾は Snyder らの方法によって行なった<sup>21)</sup>。Pt 単結晶電極を 0.1M Li [beti] 水溶液に 0.55V (vs. RHE) で電位保持しながら 20 分間浸した。その電極を超純水中で 300rpm で 30 秒間回転させ余分な Li [beti] を除去した後、0.05M MTBD の水溶液に 20 分間

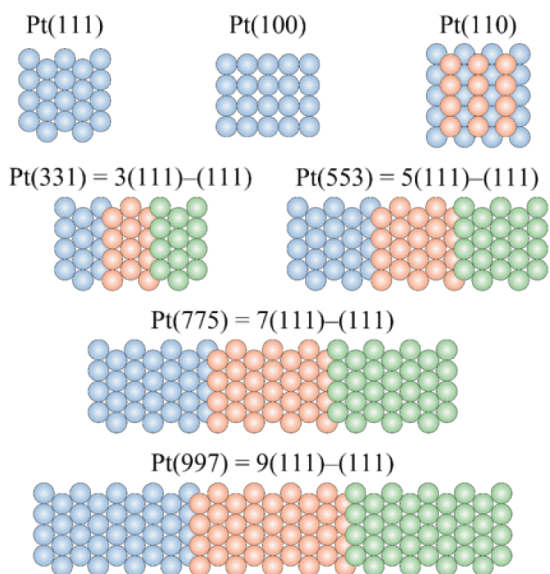


図2 Pt基本指数面と高指数面の剛体球モデル  
Fig. 2 Hard-sphere models of the low and high-index planes of Pt.

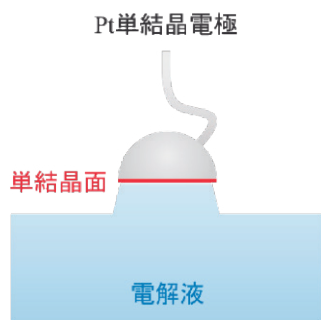


図3 ハンギングメニスカス法の模式図  
Fig. 3 Hanging meniscus configuration.

浸漬した。最後に超純水中で単結晶電極を 300rpm で 10 分間回転させて過剰な [MTBD][beti] を除去した。[dema][TfO] および  $[C_nC_1im][NTf_2]$  も同様の方法で Pt 単結晶電極に修飾した。

電気化学アナライザー (ALS : 701CH) および回転リングディスク電極装置 (BAS : RRDE-3) を用いて、室温の  $0.1M HClO_4$  中でボルタモグラムおよびリニアスイープボルタモグラム (LSV) を測定した。すべての電気化学測定は単結晶電極の結晶面のみを電解液に接触させるハンギングメニスカス法で行なった (図 3)。ボルタモグラム測定では  $0.05$  から  $0.9V$  (RHE) まで  $0.050V s^{-1}$  で電位走査し、LSV 測定では  $0.05$  から  $1.0V$  (RHE) まで電位走査速度  $0.010V s^{-1}$ 、回転速度  $1600rpm$  で正方向走査した。ORR 活性は  $0.90V$  (RHE) での面積比活性  $j_K$  を用いて評価した。 $j_K$  は Koutecky-Levich 式 :

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L}$$

を用いて算出した。ここで、 $j$  と  $j_L$  はそれぞれ全電流密度と限界電流密度である。

アニール後の Pt 単結晶面は原子レベルで平滑なので Pt 単結晶の平面部分の幾何学面積が ECSA となる。

### 3. 結果・考察

図 4 は [MTBD][beti] 修飾前後のボルタモグラムである。[MTBD][beti] 修飾後、吸着水素領域の電気量  $Q_H$  と酸化物生成電気量  $Q_{OX}$  はすべての単結晶面で減少している。

$n(111)-(111)$  系列の  $0.12V$  (RHE) の鋭い酸化還元ピークは (110) 構造における水素の吸着と脱離に由来する<sup>28)</sup>。これらの酸化還元ピークが [MTBD][beti] 修飾後に消失したことから、[MTBD][beti] は  $n(111)-(111)$  面の (111) テラスではなく、(110) ステップに優先的に吸着することが分かる。吸着した水素の脱離電気量と Pt

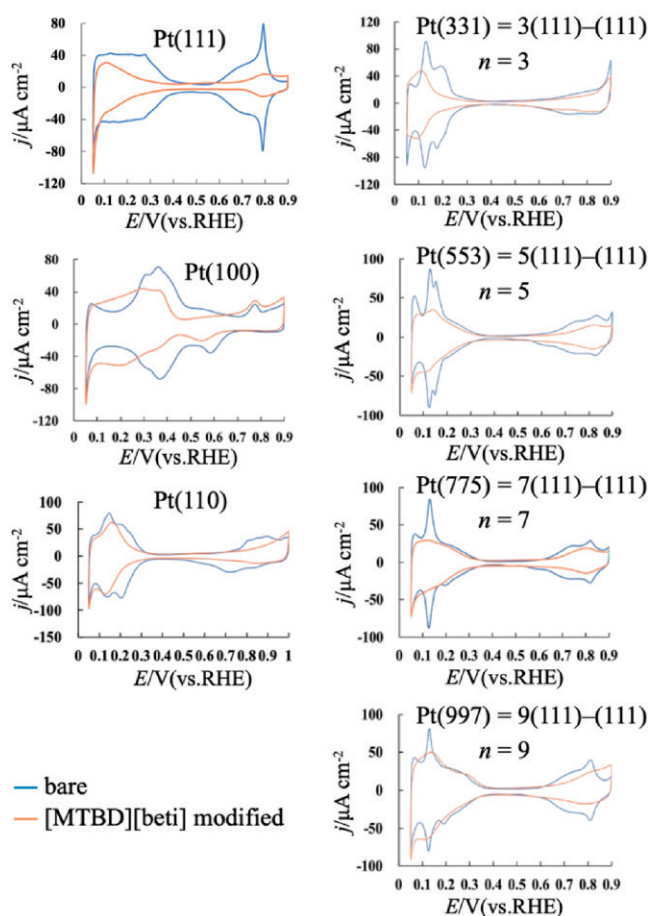


図4 Ar飽和 $0.1M HClO_4$ 中Pt基本指数面と高指数面の [MTBD][beti] 修飾前後のボルタモグラム。電位走査速度 :  $0.050V s^{-1}$   
Fig. 4 Voltammograms of the low index planes and  $n(111)-(111)$  series of Pt before and after modifying with [MTBD][beti] in Ar saturated  $0.1M HClO_4$ . Scanning rate :  $0.050V s^{-1}$ .

表1 Pt基本指数面、 $n(111)-(111)$  系列のPt高指数面の $Q_{H, bare}$ 、 $Q_{H, IL, modified}$  および $\theta$ の値  
 Table 1 Values of  $Q_{H, bare}$ ,  $Q_{H, IL, modified}$  and  $\theta$  on the low and high index planes of Pt.

| Surface        | $Q_{H, bare} / \mu C cm^{-2}$ | $Q_{H, IL, modified} / \mu C cm^{-2}$ | $\theta$ |
|----------------|-------------------------------|---------------------------------------|----------|
| Pt (111)       | 161                           | 62                                    | 0.62     |
| Pt (100)       | 288                           | 205                                   | 0.29     |
| Pt (110)       | 237                           | 160                                   | 0.33     |
| Pt (331) $n=3$ | 156                           | 100                                   | 0.36     |
| Pt (553) $n=5$ | 173                           | 105                                   | 0.39     |
| Pt (775) $n=7$ | 158                           | 96                                    | 0.39     |
| Pt (997) $n=9$ | 173                           | 154                                   | 0.11     |

酸化物生成電気をそれぞれ $Q_H$ と $Q_{OX}$ とする。 $Q_{OX}$ の減少は吸着した [MTBD][beti] がPt酸化物の生成を抑制していることを示す。[MTBD][beti] の被覆率 $\theta$ は次式から算出した：

$$\theta = 1 - \frac{Q_{H, IL, modified}}{Q_{H, bare}}$$

$Q_{H, bare}$  および  $Q_{H, IL, modified}$  は、それぞれイオン液体修飾なし、イオン液体修飾ありの $Q_H$ である。 $Q_{H, bare}$ 、 $Q_{H, IL, modified}$  および $\theta$ の値を表1にまとめた。

図5は $O_2$ を飽和させた0.1M  $HClO_4$ 中における [MTBD][beti] 修飾前後のPt基本指数面および $n(111)-(111)$ 面のLSVを示す。[MTBD][beti]修飾後、Pt(111)電極の高電位での活性支配電流は著しく増加している。0.05から0.3V間の過酸化水素生成によるカソード電流の減少は抑制されており、[MTBD][beti]が過酸化水素の生成を抑えていることが分かる。一方、[MTBD][beti]修飾によりPt(100)のORR活性は低下している。また、Pt(111)以外の結晶面では、[MTBD][beti]修飾により、0.05から0.3Vの間の電流変化は小さい。よってPt(111)は、他の面よりも [MTBD][beti]修飾によるORR活性の増加だけでなく、過酸化水素生成の抑制効果も大きいことがわかる。

図6に [MTBD][beti]修飾前後の $j_k$ 値をまとめた。[MTBD][beti]修飾によりPt(111)の $j_k$ が3.1倍向上している。一方、Pt(100)は失活し、 $j_k$ は半減している。(111)テラス原子列数 $n$ が2から9原子列の $n(111)-(111)$ 系列のPt高指数面では、[MTBD][beti]修飾によりORR活性はほとんど変化していない。このことから、[MTBD][beti]によるORR活性向上にはテラス原子列数 $n$ が9より大きい(111)テラスが必要であることが分かる。よって実用化には広い(111)面を含んだPt/C電極に [MTBD][beti]を修飾した触媒設計が望ましい。

MTBDとbetiのどちらがORR活性の向上に寄与し

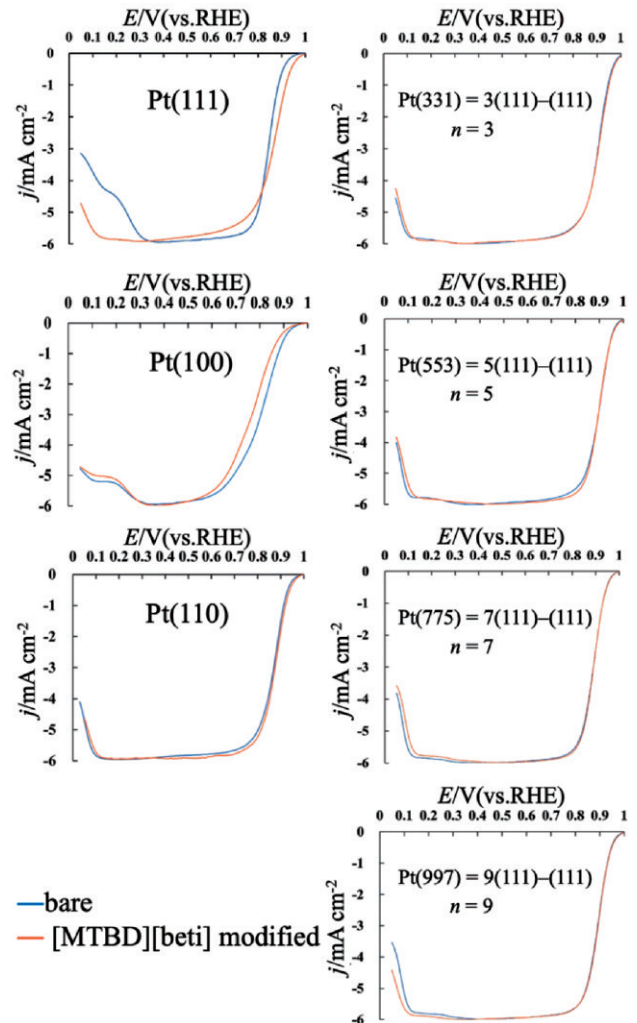


図5  $O_2$ 飽和0.1M  $HClO_4$ 中Pt基本指数面と高指数面の [MTBD][beti] 修飾前(青線)と修飾後(赤線)のLSV。電位走査速度:  $0.010V s^{-1}$ 、電極回転速度: 1600rpm

Fig. 5 LSVs before (blue lines) and after (red lines) modification using [MTBD][beti] on the low index planes and  $n(111)-(111)$  surfaces of Pt in  $O_2$  saturated 0.1M perchloric acid solution. Scanning rate:  $0.010V s^{-1}$ . Rotation rate: 1600rpm.

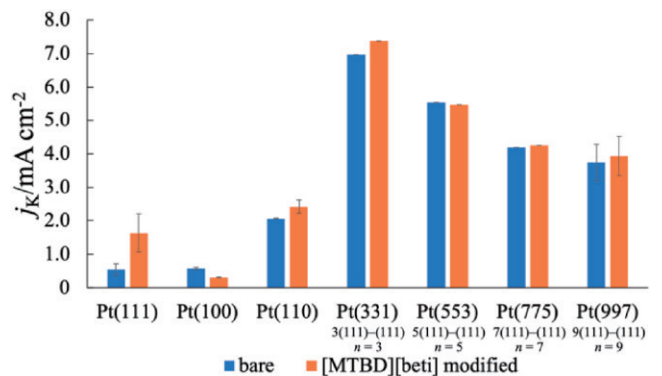


図6 0.1M  $HClO_4$ 中Pt基本指数面と $n(111)-(111)$ 系列Pt高指数面の [MTBD][beti] 修飾前(青)と修飾後(赤)の $0.90V$ での $j_k$

Fig. 6 Values of  $j_k$  at  $0.90V$  before (blue bars) and after (red bars) modifying with [MTBD][beti] on the low and high index planes of Pt in 0.1M  $HClO_4$  solution.

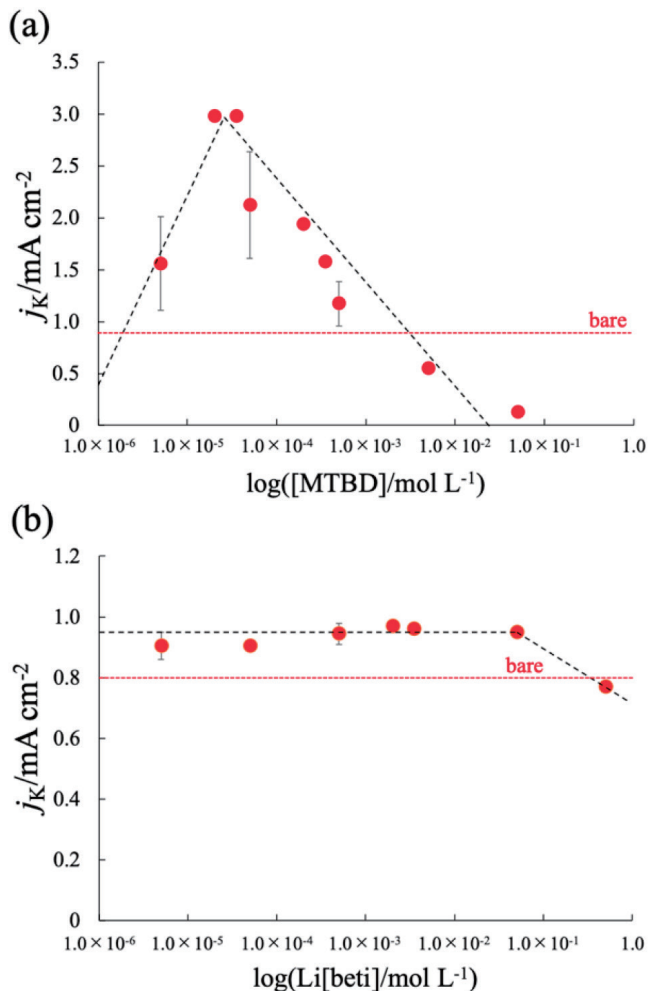


図7 0.1M HClO<sub>4</sub>中のPt (111) の $j_K$  vs. (a)  $\log$  [MTBD] (b)  $\log$  [beti] プロット  
 Fig. 7 Values of  $j_K$  on Pt (111) in 0.1M HClO<sub>4</sub> solution plotted against (a)  $\log$  [MTBD] and (b)  $\log$  Li [beti].

ているのかを調べるため、0.1M HClO<sub>4</sub>にMTBDとLi [beti]を別々に添加してORR活性を評価した。結晶面にはORR活性が最も向上したPt (111)を用いた。 $j_K$ は $\log$  [MTBD]に対して火山型の形状になり(図7(a))、 $2.0\text{--}3.5 \times 10^{-5}\text{M}$ での $j_K$ はbareの3.2倍になる。Li [beti]を添加した場合、 $j_K$ は $5 \times 10^{-2}\text{M}$ まで変化せず、それより高濃度で減少している。betiによる活性向上率はbareの1.2倍にとどまっている。これらの結果より、[MTBD][beti]修飾ではMTBDが主に活性向上に寄与しており、[beti]の効果は既報と同様に小さいことが分かる<sup>18)</sup>。

Ar飽和溶液中に[MTBD]を添加すると、ボルタモグラムの吸着水素領域と酸化物生成領域が縮小し、[MTBD]がPt (111)に吸着していることが示唆された。一方、Li [beti]を添加した電解液では、 $5.0 \times 10^{-2}\text{M}$ までほとんどボルタモグラムは変化しなかった。この結果は、Pt (111)に[beti]は吸着していないことを示す。

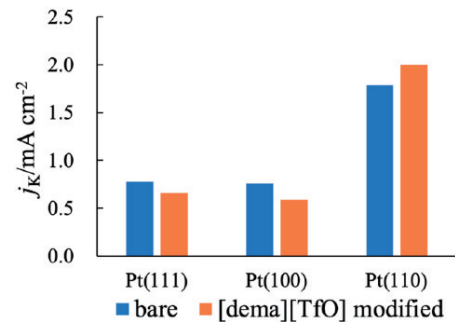


図8 0.1M HClO<sub>4</sub>中Pt基本指数面の[dema][TfO]修飾前(青)と修飾後(赤)の0.90Vでの $j_K$

Fig. 8 Values of  $j_K$  at 0.90 V before (blue bars) and after (red bars) modifying with [dema][TfO] on the low index planes of Pt in 0.1M HClO<sub>4</sub>.

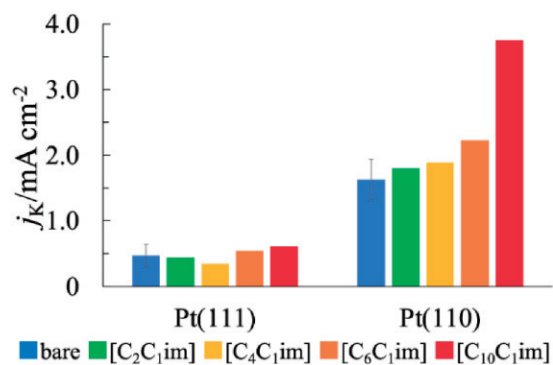


図9 0.1M HClO<sub>4</sub>中Pt (111)とPt (110)の[C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]修飾前後の0.90VでのORR活性

Fig. 9 The ORR activity at 0.90V before and after modifying with [C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>] on Pt (111) and Pt (110) in 0.1M HClO<sub>4</sub>.

[MTBD][beti]と同じプロトン性イオン液体である[dema][TfO]を用いてPt基本指数面上でORR活性を評価した。Ar飽和した0.1M HClO<sub>4</sub>中のボルタモグラムでは、[dema][TfO]修飾によりすべてのPt基本指数面でPt酸化物生成電気量が減少した。一方、Pt (111)とPt (100)の水素脱離電気量は減少したが、Pt (110)では変化しなかった。[dema][TfO]修飾前後のPt基本指数面の $j_K$ を図8に示す。どのPt基本指数面上でも[dema][TfO]修飾によりほとんど $j_K$ が変化していない。よって[dema][TfO]でPt電極を修飾することによるORR活性の向上は期待できない。

非プロトン性イオン液体である[C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]で修飾すると、Pt (111)およびPt (110)のPt酸化物生成および水素脱離電気量は減少した。 $j_K$ の測定結果を図9に示す。どの[C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]で修飾してもPt (111)のORR活性は向上しない。Pt (110)では[C<sub>10</sub>C<sub>1</sub>im][NTf<sub>2</sub>]を修飾したときのみORR活性がbareの2倍に向上したが、その他の非プロトン性イオン液体修飾ではORR活性

は微増にとどまった。

今回調べた3種類のイオン液体の中では、[MTBD][beti]がPt(111)のORR活性を3.1倍向上させており、他のイオン液体よりも有用であることが分かった。

## 4. 結論

[MTBD][beti]はPt(111)のORR活性をbareの3.1倍に向上させるが、Pt(100)を失活させた。[MTBD][beti]修飾により $n(111)-(111)$ 系列のPt高指数面のORR活性はほとんど変化しない( $n=2-9$ )。[MTBD][beti]修飾による顕著なORR活性の向上には、テラス原子列数 $n$ が9より広い(111)テラスが必要である。Pt(331)=3(111)-(111)の[MTBD][beti]による活性増大率はPt(111)より低いものの、修飾後のORR活性の絶対値は最大である。ORR活性の向上にはMTBDが主に寄与し、betiの効果は小さい。

[dema][TfO]修飾により、Pt基本指数面のいずれの面においてもORR活性の向上は見られなかった。

$[C_nC_1im][NTf_2]$  ( $n=2, 4, 6, 10$ )をPt(111)に修飾した場合、ORR活性は不変であった。 $[C_{10}C_1im][NTf_2]$ 修飾したPt(110)のORR活性は、未修飾の2倍に向上した。

### 謝辞

本研究の一部は、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) 20001187-0の助成を受けて実施された。

### 参考文献

- 1) S. Hussaina, H. Erikson, N. Kongi, A. Sarapuu, J. Solla-Gullón, G. Maia, A. M. Kannan, N. Alonso-Vante, K. Tammeveski: Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 21775-31797 (2020)
- 2) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, 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)
- 3) M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero, J. M. Feliu: On the kinetics of oxygen reduction on platinum stepped surfaces in acidic media, *J. Electroanal. Chem.*, **564**, 141-150 (2004)
- 4) A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu: Oxygen reduction on stepped platinum surfaces in acidic media, *J. Electroanal. Chem.*, **599**, 333-343 (2007)
- 5) A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, 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)
- 6) N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi: Active sites for the oxygen reduction reaction on the high index planes of Pt, *Electrochim. Acta*, **112**, 899-904 (2013)
- 7) R. Jinnouchi, K. Kodama, Y. Morimoto: DFT calculations on H, OH and O adsorbate formations on Pt(111) and Pt(332) electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **716**, 21-44 (2014)
- 8) Y. -H. Chung, D. Y. Chung, N. Jung, Y. -E. Sung: Tailoring the electronic structure of nanoelectrocatalysts induced by a surface-capping organic molecule for the oxygen reduction reaction, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 1304-1309 (2013)
- 9) K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake: Platinum nanoparticles modified with alkylamine derivatives as an active and stable catalyst for oxygen reduction reaction, *Langmuir*, **30**, 2936-2942 (2014)
- 10) 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**, 106536-106541 (2019)
- 11) K. Saikawa, M. Nakamura, N. Hoshi: Structural effects on the enhancement of ORR activity on Pt single-crystal electrodes modified with alkylamines, *Electrochem. Commun.*, **87**, 5-8 (2018)
- 12) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi: Structural Effects on the Oxygen Reduction Reaction on Pt Single-Crystal Electrodes Modified with Melamine, *Electrocatalysis*, **11**, 275-281 (2020)
- 13) 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.*, **8**, F498-F506 (2019)
- 14) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura: Effect of hydrophobic cations on the oxy-

- gen reduction reaction on single-crystal platinum electrodes, *Nat. Commun.*, **9**, 4378–4384 (2018)
- 15) H. Nakamoto, M. Watanabe : Brønsted acid–base ionic liquids for fuel cell electrolytes, *Chem. Commun.*, **24**, 2539–2541 (2007)
  - 16) J. Snyder, T. Fujita, M. Chen, J. Erlebacher : Oxygen reduction in nanoporous metal–ionic liquid composite electrocatalysts, *Nat. Mater.*, **9**, 904–907 (2010)
  - 17) Zhang, G. ; E. Benn, H. Uvegi, J. Erlebacher : Characterization of Nanoporous Metal–Ionic Liquid Composites for the Electrochemical Oxygen Reduction Reaction, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, H759–H766 (2015)
  - 18) G. -R. Zhang, M. Munoz, B. J. M. Etzold : Accelerating Oxygen–Reduction Catalysts through Preventing Poisoning with Non–Reactive Species by Using Hydrophobic Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 2257–2261 (2016)
  - 19) K. Huang, T. Song, O. Morales–Collazo, H. Jia, J. F. Brennecke : Enhancing Pt/C Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction with Protic Ionic Liquids : The Effect of Anion Structure, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F1448–F1459 (2017)
  - 20) G. -R. Zhang, T. Wolker, D. J. S. Sandbeck, M. Munoz, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, B. J. M. Etzold : Tuning the Electrocatalytic Performance of Ionic Liquid Modified Pt Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction via Cationic Chain Engineering, *ACS Catal.*, **8**, 8244–8254 (2018)
  - 21) Y. Li, J. Hart, L. Proffitt, S. Intikhab, S. Chatterjee, M. Taheri, J. Snyder : Sequential Capacitive Deposition of Ionic Liquids for Conformal Thin Film Coatings on Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts, *ACS Catal.*, **9**, 9311–9316 (2019)
  - 22) J. Snyder, K. Livi, J. Erlebacher : Oxygen Reduction Reaction Performance of [MTBD][beti]–Encapsulated Nanoporous NiPt Alloy Nanoparticles, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 5494–5501 (2013)
  - 23) H. Nakamoto, M. Watanabe : Brønsted acid–base ionic liquids for fuel cell electrolytes, *Chem. Commun.*, **24**, 2539–2541 (2007)
  - 24) T. Yasuda, M. Watanabe : Applications of Ionic Liquids as Electrolyte for Energy Devices, *J. Ion Exchange*, **22**, 58–64 (2011)
  - 25) G.-R. Zhang, T. Wolker, D. J. S. Sandbeck, M. Munoz, K. J. J. Mayrhofer, S. Cherevko, B. J. M. Etzold: Tuning the Electrocatalytic Performance of Ionic Liquid Modified Pt Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction via Cationic Chain Engineering, *ACS catal.*, **8**, 8244–8254 (2018)
  - 26) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand : Preparation of monocrystalline Pt microelectrodes and electrochemical study of the plane surfaces cut in the direction of the {111} and {110} planes, *J. Electroanal. Chem.*, **107**, 205–209 (1980)
  - 27) N. Furuya, S. Koide : Hydrogen adsorption on platinum single crystal surfaces, *Surf. Sci.*, **220**, 18–28 (1989)
  - 28) J. Clavilier, K. El Achi, A. Rodes : In situ characterization of the Pt (S)–[ $n(111) \times (111)$ ] electrode surfaces using electroadsorbed hydrogen for probing terrace and step sites, *J. Electroanal. Chem.*, **272**, 253–261 (1989)