H_2-CO_2 固体高分子形燃料電池における発電特性：Pt/C カソード性能

Power Generation Characteristics of H_2-CO_2 Polymer Electrolyte Fuel Cell: Pt/C Cathode Performance

佐藤　和生、鴉田　昂、佐藤　雅利、白仁田　沙代子、梅田　実
Kazutaka Sato, Ko Karasuda, Masatoshi Sato, Sayoko Shironita, Minoru Umeda
長岡技術科学大学工学部
Faculty of Engineering, Nagaoka University of Technology

概　要： 参照電極付き固体高分子形燃料電池単セルを用いて CO_2 の電極反応、反応生成物、H_2-CO_2 を供給した燃料電池発電性能を検討した。作用極に CO_2、対極に H_2 を流し、サイクリックボルタモグラムを測定すると、0.6 V vs. DHE 付近に CO_2 還元物の再酸化ピークが現れた。その酸化ピークの電荷量は、初期保持電位が 0.4 V vs. DHE よりも卑な電位から増加し、0.2 V vs. DHE よりも卑な電位で一定となった。ガスクロマトグラフィーや質量分析により、CO_2 還元反応の中間体もしくは反応物の一つがメタノールであることが示唆された。単セルを用いて、燃料電池としての発電特性試験を行ったところ、H_2-CO_2 燃料電池は発電が可能であり、さらにセル温度の上昇にともない最高出力密度が増加することを見出した。

Abstract: We investigated a CO_2 electrode reaction using a polymer electrolyte fuel cell having Pt/C-based anode and cathode, and a reference electrode. Products of the CO_2 electrode reaction were analyzed by gas chromatography and mass spectroscopy. As a result, a little amount of methanol was detected. Moreover, the single cell performance was characterized using a membrane electrode assembly during H_2 and CO_2 feeding for an anode and a cathode, respectively. It is found that H_2-CO_2 fuel cell generated electric power and the power density increases with increasing the cell temperature.

***Key Words*:** CO_2 Reduction, Polymer electrolyte fuel cell (PEFC), Membrane electrode assembly (MEA), Pt/C, Single cell performance.

1．はじめに

現在、CO_2 などの温室効果ガスの増加により世界規模で地球温暖化が問題となっている。これまで CO_2 を削減するために、世界的に様々な取り組みがなされてきた。代表例として、高温化学還元法や地殻固定化法[1]などである。この中でも、より低エネルギー、低コストで CO_2 ガスを有用物質へ改質する方法として、触媒による CO_2 の水素化法[2)-4)]や、電解還元法が精力的に研究されてきた。先駆的な研究として、平板電極をはじめとする、Cu電極を用いたものが、高収率を示すと報告されている。[5)-10)]

しかしながら、これらの CO_2 還元法では、水溶液に溶解させた CO_2 を還元させるため、1 V以上の高い過電圧を要し、かつ、水から H_2 が発生するよりも卑電位である[11)]。また、乾燥 CO_2 を用いた報告もあるが、これも過電圧が非常に大きい[12)]。

そこで我々は、ガスを直接酸化もしくは還元することができる膜電極接合体に注目した。膜電極接合体は、固体高分子電解質膜を触媒層とガス拡散層で挟み込んだ構造から成っている[13)]。この膜電極接合体を用いることにより、CO_2 の直接還元、さらに高濃度 CO_2 供給により電流値の向上が期待される。触媒層には、燃料電池用の電極触媒として広く使用されているPt担持カーボン（Pt/C）を用いることとした。本研究では、固体高分子形燃料電池単セルを用いて、Pt/C作用極上の CO_2 の電気化学的な反応を研究し、同時に CO_2 燃料電池としての発電性能の可能性を検討することを目的とした。

2．実験方法

2.1　膜電極接合体（MEA）の作製[13)]

電解質膜であるNafion®117（5 × 5 cm、DuPont社）を0.5

mol dm^{-3} H_2SO_4水溶液中で１時間煮沸し、続いて蒸留水中で１時間煮沸を２回行った。45.7 wt% 白金担持カーボン（Pt/C、田中貴金属工業、TEC 10E50E）にMilli-Q水を２、３滴加え、約５min間ボールミルで攪拌混合した。これにアルコール水溶液（メタノール（WAKO特級）：２-プロパノール（WAKO特級）：Milli-Q水＝１：１：１（重量比））を加えた。その後重量比（固形分：Nafion®）＝６：１となるように５wt% Nafion®117溶液（WAKO）を加えて一昼夜ボールミルで分散混合し、Pt/C電極触媒散布液とした。これを、撥水処理済みカーボンペーパー（2.3×2.3 cm、東レ、TGP-H060）に塗布し、前処理したNafion®117膜の両面に触媒面がNafion®117膜に接するように挟み、参照極がDHEのものは触媒散布液を1.5 μl滴下した後に、加熱加圧成形器（東洋マテリアル、WHP-２-150）を用いてホットプレス（140℃、4.5 kN、10 min）を行い、MEAとした。これを参照極として、ダイナミック水素電極（DHE）付単セル（ElectroChem社）、またはAg/Ag_2SO_4付きの単セルに組み込んだ。電極電位は、測定後に全てDHEに換算した。

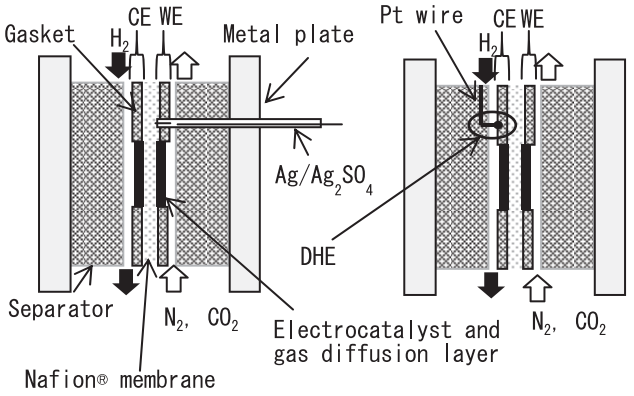

図１　参照電極（左：Ag/Ag_2SO_4、右：DHE）付単セル
Fig. 1　Schematic of single cell equipped with Ag/Ag_2SO_4 (left) and DHE (right) reference electrodes.

２.２　電気化学測定

セル温度を40℃に設定し、作用極に加湿したN_2（純度99.999%、流量50 cm^3 min^{-1}、0.1 MPa）、対極に加湿したH_2（純度99.999 %、流量50cm^3 min^{-1}、0.1 MPa）を供給した。この条件下でDHEを基準とする電位規制法で作用極の電位をボルタモグラムが一定となるまで連続電位掃引（掃引速度50 mV s^{-1}、掃引範囲0.06～1.40 V vs. DHE）を行った。続いて、作用極に加湿したN_2（同上）またはCO_2（99.995 %、50 cm^3 min^{-1}、0.1 MPa）を供給し、サイクリックボルタモグラム（掃引速度10 mV s^{-1}、掃引範囲0.06～1.40 V vs. DHE）を測定した。

さらに、作用極に加湿したCO_2を50 cm^3 min^{-1}（0.1 MPa）で流し、電位を0.060～0.400 V vs. DHEに５min間保持した後、貴方向走査から開始するサイクリックボルタモグラム（掃引速度10 mV s^{-1}、掃引範囲0.06～1.40 V vs. DHE）を測定した。

２.３　生成物分析

作用極に加湿CO_2（50 cm^3 min^{-1}、0.1 MPa）、対極に加湿H_2（50 cm^3 min^{-1}、0.1 MPa）を供給しながら電位を0.06 V vs. DHEで保持し、セル温度80、90、100°Cで長時間運転した。その後、作用極側の排ガスより、冷媒を液体窒素とし、トラップされた液体をガスクロマトグラフィー（6890 series Gas Chromatograph、Agilent Technologies Inc.）によって分析した。高極性ポリエチレングリコールのキャピラリーカラム（DB-WX123-7033、Agilent Technologies Inc.）を使用し、キャリアガスに3.0 cm^3 min^{-1}のHeを用いた。オーブンの初期温度は60℃、３min保持後、昇温速度10℃ min^{-1}、150℃で５min間保持した。インジェクターのヒーター温度は250℃、スプリット比は20：１とした。検出器にはH_2ボンベ（99.995%以上）をH_2源とした水素炎イオン化検出器（FID）を用いた。なお、サンプル注入量は５μlとした。

次に、セル温度40℃において、作用極に加湿CO_2、対極に加湿H_2を流量50 cm^3 min^{-1}（0.1 MPa）で供給しながら作用極の電位を0.051 V vs. DHEに保持し、その際に作用極から排出されたガスを四重極質量分析装置（Qmass：Quadrupole mass spectrometer、QME200、PFEIFFER）にて測定し、質量分析を行った。

COストリッピングおよびメタノールストリッピングは次の手順で行った。電位を0.10 V vs. DHEに保持し、作用極に加湿COを10 cm^3 min^{-1}（0.1 MPa）、対極に加湿H_2を50 cm^3 min^{-1}（0.1 MPa）の流量で10 min間供給した。メタノールストリッピングではメタノール（WAKO特級、純度99.95 %）中にN_2を50 cm^3 min^{-1}（0.1 MPa）の流量でバブリングし、10 min間供給した。その後、いずれも電位を保持したまま作用極に加湿N_2を50 cm^3 min^{-1}（0.1 MPa）の流量で１時間供給した。掃引速度10 mV s^{-1}、掃引範囲0.06～1.30 V vs. DHE、開始電位を保持電位とするボルタモグラムを２周測定した。

２.４　発電試験

アノードに加湿したH_2（50 cm^3 min^{-1}）、カソードに加湿したCO_2（50 cm^3 min^{-1}）を供給して測定した。開回路電圧からセル電圧約0.01 Vまで、ステップ電流５mA（１mA cm^{-2}）、ステップ時間をセル電圧が安定するまで

の条件で電流-電圧（I-V）特性曲線を測定した。これを発電特性試験とした。単セル発電試験に先立ち、単セルにはエイジング（エイジング条件; アノード：加湿H_2ガス、カソード：O_2ガス、セル温度：40℃）を、発電特性曲線が一定となるまで実施した。

さらに、アノードに加湿したH_2（50 cm^3 min^{-1}）、カソードに加湿したCO_2（50 cm^3 min^{-1}）を供給して、保持電位を0.051 V vs. DHEとし、24時間クロノアンペロメトリーを行った。

3. 結果と考察

3.1　CO_2通気下のCV

CO_2の電気化学的還元反応を探索するため、参照電極付単セルを用いて作用極におけるサイクリックボルタモグラムを測定した。その結果をFig.2に示す。N_2を実線、CO_2を破線で示す。まず、N_2雰囲気下では、0.06～0.3 V vs. DHEにプロトン吸脱着、0.8 V vs. DHE付近からPt表面上の酸化被膜の形成、0.7 V vs. DHE付近でPt酸化被膜の還元と、典型的なPtのサイクリックボルタモグラムが見られる。

次にCO_2雰囲気下では、N_2のときとは違い3つの特徴的なピーク電流が現れた。これらをそれぞれRegion 1、Region 2、Region 3とする。Region 1ではN_2とCO_2ともにほぼ同じくらいの大きさのピーク電流である。これは N_2雰囲気の結果では典型的なプロトン吸着由来のピークである。次に、Region 2では、N_2と比べてCO_2供給下の電流値が低くなっている。これは、カソード表面の吸着プロトンの脱離による電流変化であり、CO_2はN_2よりもプロトン吸着量が少ないことが示唆される。しかし、これではRegion 1の結果と矛盾する。そこで、Region 3を見てみると、Region 2とは逆にCO_2の電流ピークが大きく、N_2は全くピークがない。このことから、CO_2雰囲気下では、Region 1でプロトン吸着以外にCO_2還元が起こっており、Region 3でその還元反応生成物、または中間体が再酸化していると考えられる。

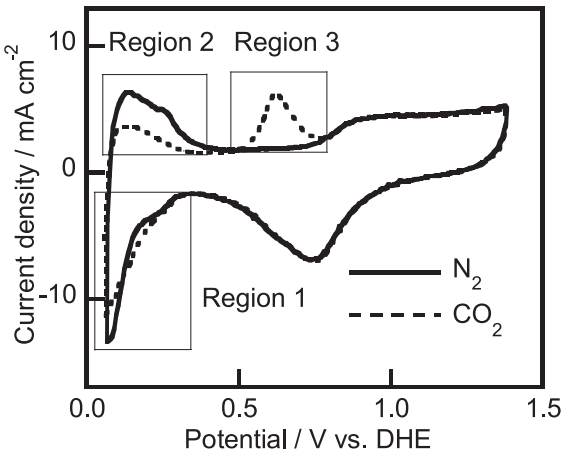

図2　作用極にN_2（実線）とCO_2（破線）、対極にH_2を用いた場合のボルタモグラム.セル温度: 40℃、掃引速度: 10 mV s^{-1}.

Fig. 2　Cyclic voltammograms obtained at N_2 (solid line) and CO_2 (dotted line) atmosphere for working and counter electrodes. Temperature: 40℃ , Scan rate: 10 mV s^{-1}.

3.2　CO_2存在下の還元電流と生成物再酸化のクーロン量

次に、Fig.2のRegion 3で起きた酸化ピークがCO_2の還元体の再酸化によるものであると仮定し、その還元がど

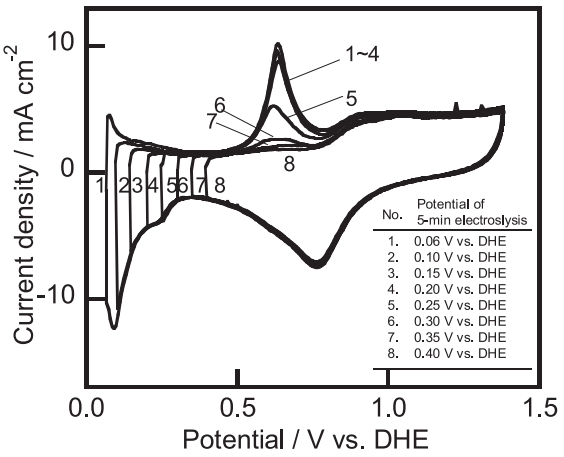

図3　5min間CO_2電解電位を変化させた際のサイクリックボルタモグラム.作用極：CO_2、対極：H_2、セル温度：40℃、掃引速度：10 mV s^{-1}.

Fig. 3　Cyclic voltammograms obtained at CO_2 atmosphere by changing 5-min electrolysis potential. Temperature: 40℃ , Scan rate: 10 mV s^{-1}.

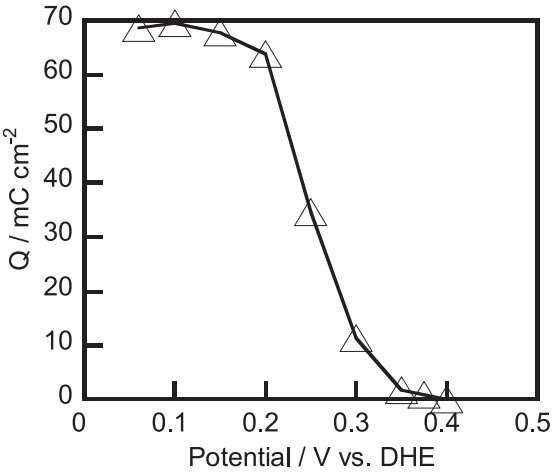

図4　図3における0.5～0.85 V vs. DHEのピーク電荷量Qの5min間CO_2電解電位の依存性.

Fig. 4　5-min electrolysis potential dependence of coulomb charges (Q) for the peak appeared between 0.5-0.85 V vs. DHE in Fig. 3. Plots are taken from Fig. 3.

の電位範囲で起きているか調べるため、様々な電位に保持し、その後サイクリックボルタモグラムを測定した。その結果をFig.3に示す。Fig.3から、初期保持電位が0.2 V vs. DHEより貴側になると0.5～0.8 V vs. DHEのRegion 3で現れるCO_2還元体の再酸化ピークが減少していることがわかる。Fig.4にFig.3で観測されたCO_2還元体の再酸化ピーク電荷量Qと初期保持電位の関係を示す。再酸化ピークの電荷量は0.4 V vs. DHEよりも卑な電位から増加し、0.2 V vs. DHEよりも卑な電位で電荷量が一定となる。これは、0.06～0.2 Vvs. DHEで生成する物質の吸着量が一定値に達することを示唆する。

3.3 生成物分析

以上のことから、Pt/C上でCO_2還元を生じていることが明らかになった。そこで、固体高分子形燃料電池単セルから排出される生成物の検出を試みた。

作用極に加湿CO_2を、また対極に加湿H_2を供給しながら0.06 V vs. DHE、80、90、100℃で長時間連続運転後、排ガスよりトラップされた液体をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、いずれの温度でも、微少量のメタノールが生成されていることがわかった。

次に、セル温度26℃において、作用極に加湿CO_2、対極に加湿H_2を流量50 cm^3 min^{-1}で供給しながら作用極の電位を0.051 V vs. DHEに保持し、その際に作用極側から排出されたガスを質量分析計にて測定した。その結果、m/z = 12、16、28、44のピークがメインとして現れた。これは、分解していないCO_2（m/z = 44）および分析管内でCO_2が分解して生成したCO（m/z = 28）、O（m/z = 16）、C（m/z = 12）由来のピークであると考えられる。メタノール（m/z = 32）のピークはごく微量ながら検出された。次に、電解を行った際に得られたマススペクトルから電解を行っていない条件のマススペクトルを差分した結果、CO_2、メタノール由来の上記の各イオン電流が時間経過とともに減少していくのに対し、m/z = 1、2のピークは増加した。この結果は、0.051 V vs. DHEで電解を行うことで作用極側に水素が生成していることを示す。また、COとメタノールは検出されなかった。

これらから、CO_2雰囲気下での作用極の排ガスは、メタノールがガスクロマトグラフィーによって検出され、COはガスクロマトグラフィー、質量分析どちらからも検出されなかった。

これらの結果に基づき、メタノールまたはCOが生成されていると仮定し次のストリッピング測定を行った。作用極にメタノールあるいはCOガスを通気してから、メタノールあるいはCOを含まない不活性ガス（N_2）を通気した。その後、電極電位をアノード掃引して、ボルタモグラムを測定した。

まず、COストリッピングの結果をFig.5に示す。図の実線が掃引1周目、破線が2周目を示す。2周目のボルタモグラムがN_2雰囲気のもの（Fig.2）と同様の形状であるため、COは掃引の一周目で完全に酸化されて脱着していることがわかる。この結果から、Pt/C上のCOは0.6 V vs. DHEの電位から酸化が開始し、0.65 V vs. DHEと0.8 V vs. DHEにおいてもさらなる2つの酸化ピークが見られる。これは、Pt表面上へのCO吸着形態が異なるため、ピークを有したと考えられる。[14)、15)]

次に、メタノールストリッピングの結果をFig. 6に示す。図の実線が掃引1周目、破線が2周目を示す。2週目のボルタモグラムがN_2雰囲気のもの（Fig.2）と同様の形状であるため、メタノールは掃引の一周目で完全に酸化されていることがわかる。この結果から、メタノールの酸化は0.6 V vs. DHEの電位にピークを有している。一方、COの酸化ピークは、0.65 V vs. DHEと0.8 V vs. DHEであったことに合わせて、Fig.3の再酸化ピークは0.6 V vs. DHE付近に出ている。さらに、ガスクロマトグラフィーや質量分析の結果も考慮すると再酸化ピークとして測定されたCO_2還元体はメタノールの可能性が極めて高いと考えられる。

3.4 標準酸化還元電位との比較

3.3からCO_2還元体がメタノールであることと仮定し、どの電位からメタノールへの反応が起こりやすいのか調べた。Fig.7に反応物がCO_2の標準電極電位のグラフを示す。電位が参照極DHEまたはSHEで大差ないと仮定

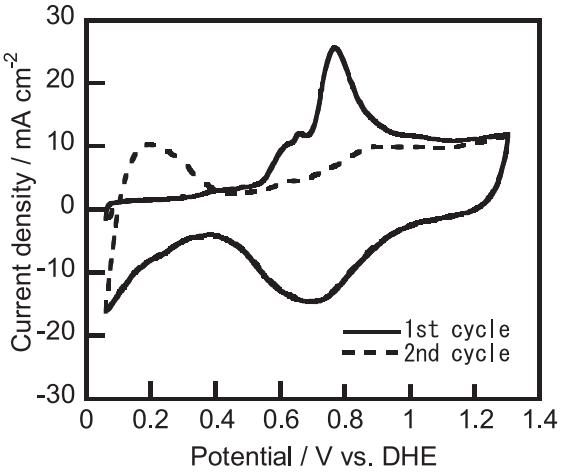

図5 COストリッピングのボルタモグラム. セル温度：40℃、対極：加湿H_2、掃引速度：10 mV s^{-1}

Fig. 5 CO-stripping voltammograms under N_2 atmosphere. Temperature: 40℃ , Scan rate: 10 mV s^{-1}.

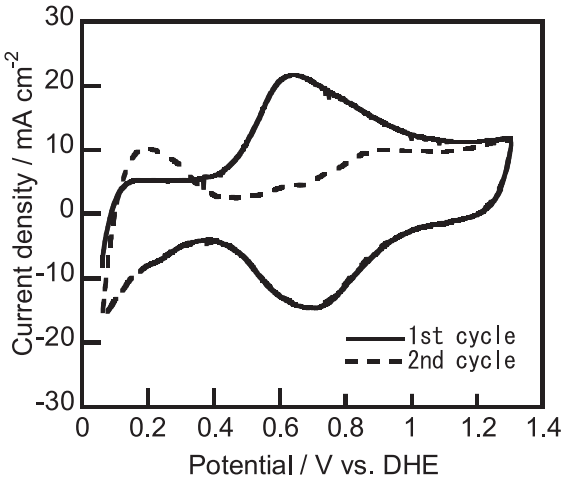

図６　メタノールストリッピングのボルタモグラム．セル温度：40℃、対極：加湿H_2、掃引速度：10 mV s^{-1}

Fig. 6　Methanol-stripping voltammograms under N_2 atmosphere. Temperature: 40℃ , Scan rate: 10 mV s^{-1}.

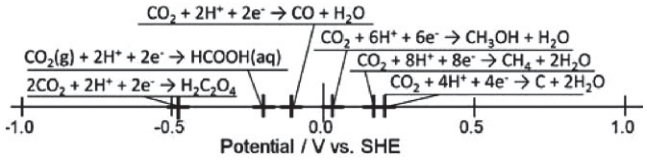

図７　CO_2反応の標準電極電位[18)]

Fig. 7　Standard electrode potentials of CO_2 reduction.

すると[16)]、CO_2からメタノールへの反応の標準電極電位は0.03 V vs. SHEである。標準電極電位は、半波電位にて議論され[17)]、この電位より貴側でも反応は起こる。つまり、CO_2からメタノールへの反応は0.03 V vs. DHEより貴側から始まり、Fig.4によると、CO_2からメタノールへの反応は0.4 V vs. DHEから始まっていることがわかる。よって、メタノールを効率よく生成させるには、0.2 V vs. DHEより卑な電位での電解が望ましいと考えられる。

３．５　H_2-CO_2燃料電池の発電特性

３．１、３．２から、0.4 V vs. DHEより卑側では酸化電流より還元電流が増加するため、H_2-CO_2燃料電池としての発電特性の可能性が高いことがわかる。そこで、アノードに加湿したH_2ガス、カソードに加湿したCO_2ガスを供給した固体高分子形燃料電池の発電特性を調べた。Fig. 8から、いずれの温度においてもI-V曲線は、負荷電流密度をかけてもセル電圧が０以下にならず、負荷電流密度の増加とともに徐々にセル電圧が減少していく曲線を描いている。さらに、I-P曲線は負荷電流の増加とともに出力が向上し、ある点で最高出力密度を示している。これらの曲線は、H_2-O_2燃料電池で得られるものと同様の特徴を有し

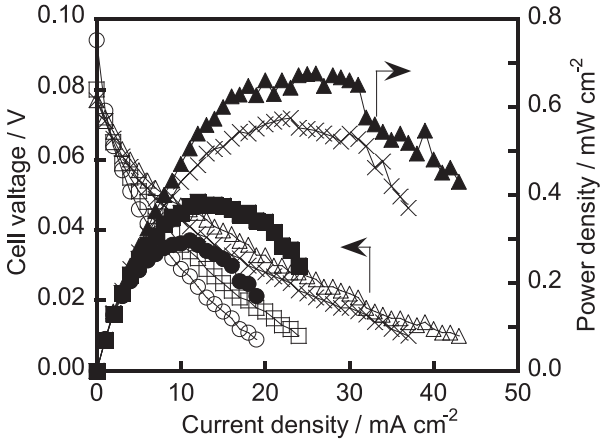

図８　燃料電池としての発電特性の温度依存性.セル温度；26℃：○, 40℃：□、60℃：×、80℃：△.

Fig. 8　Cell performances at various temperatures under supplying humidified CO_2 to the cathode. Cell temperature; 26℃ :○, 40℃ : □, 60℃ : × , 80℃ : △.

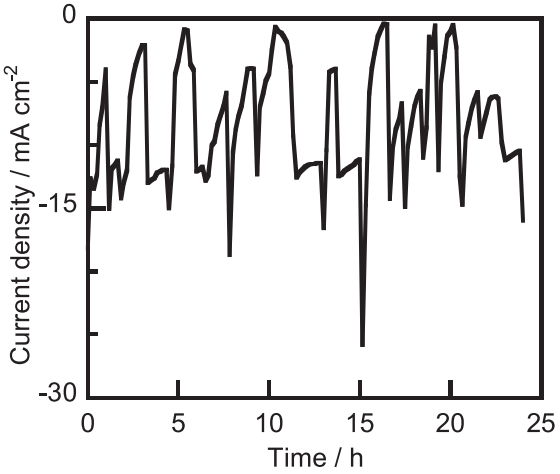

図９　24時間電解を行った場合の電流-時間曲線．セル温度：40℃、作用極電位：0.051 V vs. DHE.

Fig. 9　Current-time curve during CO_2 electrolysis for 24 h. Cell temperature: 40℃ . Working potential: 0.051 V vs. DHE.

ている。この結果より、固体高分子形燃料電池は、アノードに加湿H_2、カソードに加湿CO_2を供給しても発電することがわかる。次に、それぞれの電池の最高出力密度は温度が上昇するにつれて増加している。ここでの電極反応は、外部からの熱供給によって反応が加速されており、一般的な化学反応と同様に、吸熱反応だといえる。また、Fig.4で0.4 V vs. DHEから還元反応が起きるのに対して、Fig.８では、0.1 V vs. DHEから発電が始まっている。この矛盾は、Fig.８では何らかの物質の表面吸着により過電圧がかかっていることを示唆している。

次に、Fig.９に、作用極に加湿CO_2、対極に加湿H_2を供給し、作用極の電位を24時間、0.051 V vs. DHEに保持した時のクロノアンペログラムを示す。この図では、還元

電流がおよそ1.5時間周期で増加、減少を繰り返している。この電流値の減少は、被毒による活性サイトの減少、増加は吸着メタノールが外れることによる活性Ptサイトの増加だと考えられる。しかしながら、24時間にわたり、還元電流が観測され続けている。この結果は、CO_2雰囲気のPt電極上において最低24時間、還元反応が進行し続けるといえる。

4．まとめ

参照電極付き固体高分子形燃料電池単セルを用いてCO_2の電極反応、反応生成物、H_2-CO_2を供給した燃料電池発電性能を検討した。結果は次のとおりである。(1) CO_2の電気化学的還元が観測された。(2) CO_2の還元：0.4 V vs. DHEより卑な電位から始まる。0.06～0.2V vs. DHEの電位領域で還元生成物の電荷量が一定値を示した。(3) CO_2還元反応の中間体もしくは反応物の一つがメタノールであることが示唆された。(4) CO_2還元反応は、0.2V vs. DHEより卑な電位が望ましい。(5) H_2-CO_2燃料電池は発電が可能であり、温度上昇にともない最高出力密度が増加することを見出した。

謝辞

本研究の一部は、科研費 MEXT/JSPS（24651073）の助成を受けたものである。

参考文献

1）藤井康正：CO_2回収・貯留を考慮したエネルギーシナリオと対策技術の評価、CO_2の分離・回収と貯留・隔離技術、chap.2、31-58（2009）

2）X. Xiaoding, J. A. Moulijn：Mitigation of CO_2 by cemical cnversion：Plausible chemical reactions and promising products, *Energy Fuels*, **10**, 305-325（1996）

3）H. Arakawa, M. Aresta, J. N. Armor, M. A. Barteau, E. J. Beckman, A. T. Bell, J. E. Bercaw, C. Creutz, E. Dinjus, D. A. Dixon, K. Domen, D. L. DuBois, J. Eckert, E. Fujita, D. H. Gibson, W. A. Goddard, D. W. Goodman, J. Keller, G. J. Kubas, H. H. Kung, J. E. Lyons, L. E. Manzer, T. J. Marks, K. Morokuma, K. M. Nicholas, R. Periana, L. Que, J. Restrup-Nielson, W. M. H. Sachtler, L. D. Schmidt, A. Sen, G. A. Somorjai, P. C. Stair, B. R. Stults, W. Tumas：Catalysis research of relevance to carbon management：Progress, challenges, and opportunities, *Chem. Rev.*, **101**, 953-996（2001）

4）K. Hashimoto, M. Yamasaki, S. Meguro, T. Sasaki, H. Katagiri, K. Izumiya, N. Kumagai, H. Habazaki, E. Akiyama, K. Asami：Materials for global carbon dioxide recycling, *Corros. Sci.*, **44**, 371-386（2002）

5）Y. Hori, K. Kikuchi, S. Suzuki：Production of CO and CH_4 in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous hydrogencarbonate solution, *Chem. Lett.*, 1695-1698（1985）

6）G. Kyriacou, A. Anagnostopoulos：Electrochemical reduction of CO_2 at Cu + Au electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **328**, 233-243（1992）

7）Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga：Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO_2 at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta*, **39**, 1833-1839（1994）

8）Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi：Selective formation of C_2 compounds from electrochemical reduction of CO_2 at a series of copper single crystal electrodes, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 15-17（2002）

9）I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Y. Hori：Electrochemical reduction of CO_2 at copper single crystal Cu（S）-[n（111）×（111）] and Cu（S）-[n（110）×（100）] electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **533**, 135-143（2002）

10）M. Gattrell, N. Gupta, A. Co：A review of the aqueous electrochemical reduction of CO_2 to hydrocarbons at copper, *J. Electroanal. Chem.*, **594**, 1-19（2006）

11）P. G. Russell, N. Kovac, S. Srinivasan, M. Steinberg：The electrochemical reduction of carbon dioxide, formic acid, and formaldehyde, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 1329-1338（1977）

12）T. Yamamoto, D. A. Tryk, A. Fujishima, H. Ohta：Production of syngas plus oxygen from CO_2 in a gas-diffusion electrode-based electrolytic cell, *Electrochim. Acta*, **47**, 3327-3334（2002）

13）M. Umeda, T. Maruta, M. Inoue, A. Nakazawa：Cathode platinum degradation in membrane electrode assembly studies using a solid-state electrochemical cell, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 18098-18103（2008）

14）I. Esparbé, E. Brillas, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, C. Arias, P. -L Cabot：Struc-

ture and electrocatalytic performance of carbon-supported platinum nanoparticels, *J. Power Sources*, **190**, 201-209（2009）

15）P. Waszczuk, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, C. Lu, C. Rice, R.I. Masel：UHV and electrochemical studies of CO and methanol adsorbed at platinum/ruthenium surfaces, and reference to fuel cell catalysis, *Electrochim. Acta*, **47**, 3637-3652（2002）

16）M. Umeda, K. Sayama, T. Maruta, M. Inoue：Proton activity of Nafion 117 membrane measured from potential difference of hydrogen electrodes, *Ionics*（2012）, doi：10.1007/s 11581-012-0791-z

17）J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, M. G.-Aldeco：ELECTRIDUSC, *MODERN ELECTROCHEMISTRY*, chap. 7, 1239（2000）

18）A. J. Bard, R. Parsons, J. Jordan：Carbon, Silicon, Germanium, Tim, and Lead, *Standard potentials in aqueous solution*, chap. 8 , 189-200（1985）