

Pt 電極を用いた酸性水溶液中における CO₂還元挙動の電気化学測定

Electrochemical Measurements of CO₂ Reduction at Pt Electrode in Acidic Solution

山下 慶倫*¹、板屋 隼人*¹、白仁田 沙代子*¹、梅田 実*^{1,*2}

Yoshinori Yamashita *¹, Hayato Itaya *¹, Sayoko Shironita *¹, Minoru Umeda *^{1,*2}

*¹長岡技術科学大学 大学院工学研究科 物質・材料系

Department of Materials Science and Technology, Graduate School of Engineering, Nagaoka University of Technology

*²JST ACT-C

Department of Research Projects (ACT-C)

概要：膜電極接合体 (MEA) を用いて Pt/C 電極触媒で観測された CO₂ 電極反応を、Pt 電極を使用して酸性水溶液中の CO₂ 電極反応と比較した。電気化学的な CO₂ 還元挙動は、サイクリックボルタンメトリーにて観測した。Pt 電極上で吸着種を伴う CO₂ 還元反応は、0.35 V vs. RHE より卑電位で起こることが明らかになった。水溶液中では、プロトン吸着反応と CO₂ 還元反応が競争的に起っていることがわかった。ストリッピングボルタンメトリーの比較から、CO₂ 還元生成物はメタノールであることが示唆された。MEA を用いた CO₂ 還元反応は水溶液中よりも高いクーロン比で起こり、MEA を用いて観測された CO₂ 電極反応の方が CO₂ 還元により有利であることが明らかになった。結果的に、MEA 中の少ない H₂O の存在が CO₂ 還元により有利に作用すると考察された。

Abstract: CO₂ electroreduction was assessed at a Pt/C electrocatalyst of a membrane electrode assembly (MEA) and a Pt electrode in 0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄ solution. The CO₂ electroreduction behavior was evaluated by cyclic voltammetry. As a result, the CO₂ electroreduction occurred to create adsorbed species on the Pt at the electrode potential < 0.35 V vs. RHE. Under the condition, an H-adsorption reaction and the CO₂ electroreduction reaction were found to occur competitively. In addition, the results of CO⁻ and methanol-stripping voltammograms imply one of the adsorbed species on the Pt is methanol. When the coulombic ratios of the adsorbed species per CO₂ electroreduction were compared in the MEA and the aqueous solution, the CO₂ electroreduction is known to predominately occur in the MEA.

Key Words: CO₂ reduction, Direct Methanol Fuel Cell (DMFC), Membrane Electrode Assembly (MEA), Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), Pt electrode, Reversible Fuel Cell (RFC)

1. はじめに

長期間の蓄電と低い自己放電を特徴とする再生型燃料電池^{1)~5)}は、固体高分子形燃料電池 (PEFC) と水の電解部からなり、魅力的な電力貯蔵システムである。水素/酸素再生型燃料電池は、宇宙での利用の可能性や二次電池の代替物になり得るとの報告がある^{6)~11)}。しかしながら、これらの燃料電池は、安全性や長期的な保管の面において、技術的な難点があり、H₂の高圧使用および保管によって制限されてしまう。従って、高圧を必要としない液体燃料の使用は再生型燃料電池にとって魅力的といえる。

現在、燃料電池に用いる液体燃料として研究されているものの一つにアルコールがある。代表的なアルコール燃料電池として、直接メタノール形燃料電池 (DMFC) が挙げられる^{12)~15)}。これは発電の際、図 1 (a) に示すようにアノードに液体のメタノール水溶液を供給するもので、実用化に至っている。DMFC での発電時に起こる酸化反応と還元反応をそれぞれ以下に示す。



酸化反応 (1) 式の主生成物である CO₂ は化学的に安定で、その還元は難しいことが経験的に知られている。従

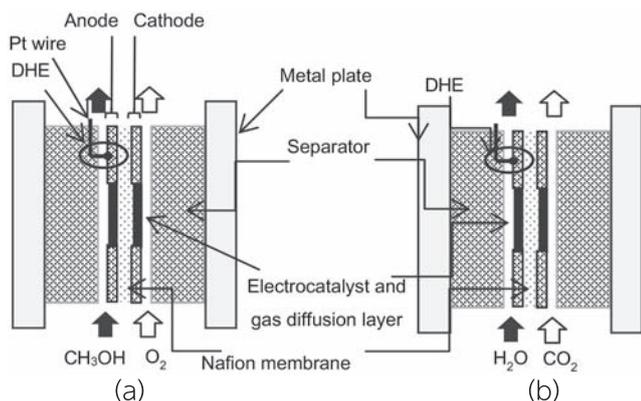


図1 直接メタノール形燃料電池単セル(a)、H₂-CO₂燃料電池単セル(b)
Fig. 1 Schematic illustrations of DMFC single cell (a) and CO₂ reduction electrolyzer (b).

来の研究では、水溶液中のCO₂還元には1 V以上の高い過電圧を必要とし、その生成物はギ酸もしくはメタン等であると報告されている^{16)~26)}。このように、CO₂を生成するメタノールの電気化学的酸化は容易に進行するが、その逆反応はほとんど起こらないと考えられている。(1)、(2)式の逆反応を利用するメタノール再生型燃料電池を実現するためには、(1)式について研究を進めることが重要であると考えられる。最近、いくつかの論文でPEFC中ではCO₂還元が起こるが、生成物は特定できていないとの報告がある^{23),24)}。一方、我々は単セル中で膜電極接合体(MEA)のPt/C触媒におけるCO₂還元の挙動を報告した²⁷⁾。その反応の主生成物はメタノールであると推測し、反応によるセル内クーロン効率は40%と予測された。しかし、単セルから排気されたメタノールの収率は10⁻²%であった。この大きな違いは還元体のほとんどすべてがPt電極表面に吸着し、脱離が起こらなかったためであると説明できる。

我々は反応性ガスを直接酸化もしくは還元が可能なMEAに注目し、固体高分子形電解セルを用いてPt/C作用極上のCO₂の電気化学的な反応を研究している(図1(b))。その結果、CO₂は比較的低過電圧で還元されることを見出した^{27),28)}。この事実は、従来の研究報告^{16)~26)}と異なっている。従来の水溶液中のCO₂還元^{16)~26)}と、MEAを用いるCO₂還元^{27),28)}との違いを検討するため、本研究では、0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄水溶液を用い、Ptフラグ電極上のCO₂還元挙動を精査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

MEA作製方法の詳細は、すでに報告済みである²⁸⁾。電解質膜としてNafion[®] 117 (5 × 5 cm, DuPont社)、電

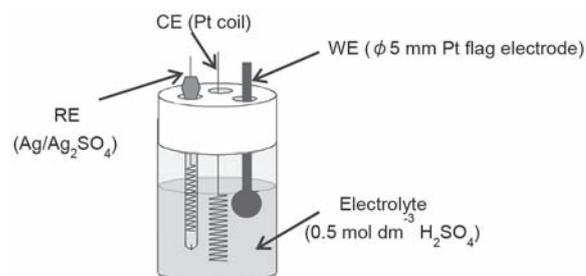


図2 硫酸水溶液中の三電極セル
Fig. 2 Schematic of the three-electrode electrochemical cell for aqueous solution.

極触媒として白金担持カーボン(Pt/C、田中貴金属工業、TEC 10 E 50 E)を用いてMEAを作製した。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)^{29),30)}に組み込んだ。

2.2 電気化学測定

MEAを用いた測定方法は、すでに報告済みである²⁸⁾。水溶液中では、作用極にφ5 mm Ptフラグ電極、対極にPt線、参照極にAg/Ag₂SO₄電極を用いた三電極セルを構成した。まず、電解液である0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄に30 min間Arバブリングを行った。その後Ar雰囲気下でレストポテンシャルから貴側へ電位掃引し、Pt作用極のクリーニングを行った。条件は掃引速度50 mV s⁻¹、掃引範囲0.06~1.40 V vs. 可逆水素電極(RHE)で100サイクルである。測定は、電解液に0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄を用い、ArまたはCO₂雰囲気下でサイクリックボルタモグラムを2周測定した。条件は、掃引速度10 mV s⁻¹、掃引範囲0.06~1.40 V vs. RHEである。測定装置はファンクションジェネレーター(HB-104, HOKUTO DENKO)、ポテンシオスタット(HA-501, HOKUTO DENKO)、データロガー(GL 200, GRAPHTEC)を用いた。

2.3 生成物の電気化学的分析

MEAを用いたストリッピングボルタモグラムの測定方法の詳細はすでに報告済みである²⁸⁾。

水溶液中のCOストリッピングは、次の手順で行った。3つのセルを用意し1つはCO吸着用、1つはPt電極表面の余分なCOの洗浄用、1つは測定用とした。COストリッピングは0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄中にCOガスを30 min間バブリングし、0.1 V vs. RHEに10 min間電位保持した。その後、30 min間Arバブリングした0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄で満たした洗浄用のセルにPtフラグ電極を移し2~3 s軽くすすいだ。そして、Arバブリングした0.5 mol dm⁻³ H₂SO₄で満たした測定用のセルに移し、掃引速度10 mV s⁻¹、掃引範囲0.06~1.40 V vs. RHE、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。メタノールストリッピングでは、30 min 間 Ar バブリングした $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{OH}$ 中で、Pt フラグ電極を 0.1 V vs. RHE に 10 min 間電位保持した。その後、30 min 間 Ar バブリングした $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ で満たした洗浄用のセルに Pt フラグ電極を移し 2~3 s 軽くすすいだ。そして、Ar バブリングした $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ で満たした測定用のセルに移し、掃引速度 10 mV s^{-1} 、掃引範囲 $0.06 \sim 1.40 \text{ V vs. RHE}$ 、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。水溶液中の電極電位は、測定後に可逆水素電極 (RHE) 基準に換算した。

3. 結果と考察

3.1 CO_2 雰囲気下におけるサイクリックボルタモグラム

水溶液中の CO_2 還元と MEA を用いる CO_2 還元と差異があるか調査するため、MEA を組み込んだ PEFC 単セルと硫酸水溶液中の Pt フラグ電極を用いて不活性ガス雰囲気と CO_2 雰囲気におけるサイクリックボルタモグラムを測定した。その結果を図3に示す。不活性ガス雰囲気を破線、 CO_2 ガス雰囲気を実線で示す。まず、図3 (a) に示す N_2 ガス雰囲気下の MEA を組み込んだ単セルでは、卑方向掃引時の $0.06 \sim 0.3 \text{ V vs. DHE}$ にプロトン吸着、貴方向掃引時の $0.06 \sim 0.3 \text{ V vs. DHE}$ にプロトン脱離、貴方向掃引時の 0.8 V vs. DHE 付近から Pt 表面上の酸化被膜の形成、卑方向掃引時の 0.7 V vs. DHE 付近で Pt 酸化被膜の還元由来する電流が確認でき、典型的な Pt のサイクリックボルタモグラムが見られる。次に図3 (a) に示す CO_2 ガス雰囲気下の MEA では、 N_2 ガス雰囲気下とは違い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。MEA における Region 1 では N_2 ガス雰囲気下と CO_2 ガス雰囲気下と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 ガス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、貴方向掃引時の Region 2 では、 N_2 ガスと比べて CO_2 ガス供給下の電流値が減少している。これは、Pt 電極表面の吸着プロトンの脱離による電流変化であり、 CO_2 ガス雰囲気下では N_2 ガス雰囲気下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、これでは卑方向掃引時の Region 1 の結果と矛盾する。そこで、貴方向掃引時の Region 3 を見てみると、Region 2 とは逆に CO_2 ガス雰囲気下での電流ピークが大きく、 N_2 ガス雰囲気下では全くピークがない。このことから、 CO_2 ガス雰囲気下では、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 CO_2 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3 (b) に示す Ar ガス雰囲気下の水溶液中では、卑側掃引時の $0.06 \sim 0.3 \text{ V vs. RHE}$ にプロトン吸着、貴側掃引時の $0.06 \sim 0.3 \text{ V vs. RHE}$ にプロトン脱離、貴側掃引時の 0.8 V vs. RHE 付近から Pt 表面上の酸化被膜の形成、卑側掃引時の 0.7 V vs. RHE 付近で Pt 酸化被膜の還元由来する電流が確認でき、典型的な Pt のサイクリックボルタモグラムが見られる。次に図3 (b) に示す CO_2 ガス雰囲気下の水溶液中では、Ar ガス雰囲気下とは違い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。水溶液中の Region 1 では Ar ガス雰囲気下と CO_2 ガス雰囲気下とにもほぼ同じくらいの大きさのピーク電流である。これは Ar ガス

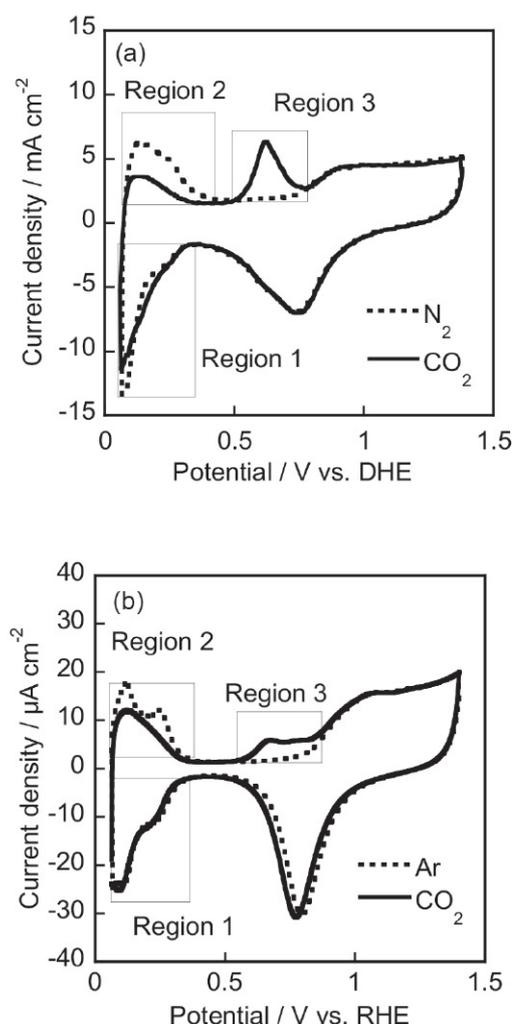


図3 MEAを組み込んだ単セル(a)および硫酸水溶液中のPt電極(b)の不活性ガスと CO_2 雰囲気下で得られたサイクリックボルタモグラム、掃引速度： 10 mV s^{-1}

Fig. 3 Cyclic voltammograms obtained by supplying inactive gas (dotted line) and CO_2 gas (solid line) at the Pt/C of the MEA (a) and the Pt electrode in the H_2SO_4 solution (b). Scan rate: 10 mV s^{-1} .

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、Arと比べてCO₂ガス供給下の電流値が低くなっている。これは、Pt電極表面の吸着プロトンの脱離による電流変化であり、CO₂ガス雰囲気下ではArガス雰囲気下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CO₂ガス雰囲気下での電流ピークが大きく、Arガス雰囲気下では全くピークがない。このことから、CO₂ガス雰囲気下では、Region 1でプロトン吸着以外にCO₂還元が起こっており、Region 3でCO₂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。なお、水溶液中における結果はRHE、MEAを用いた結果はDHEを基準とした。RHEとDHEの電極電位はほぼ等しいことを確認

している²⁹⁾。

3.2 CO₂雰囲気下における還元電流と再酸化クーロン量

3.2(1) 電位依存性

図3(a)、(b)のRegion 3で起きた酸化ピークがCO₂の還元体の再酸化によるものと仮定し、その還元がどの電位範囲で起きているか調べるため、様々な電位に5 min間保持し、その後サイクリックボルタモグラムを測定した。その結果を図4に示す。図4(a)に示すMEAを組み込んだ単セルでは、初期保持電位が0.2 V vs. DHEより貴側になると、Region 3の0.5~0.8 V vs. DHEに現れているCO₂還元体の再酸化ピークが減少していることがわかる。これは、図4(b)に示す水溶液中でも同様に、初期保持電位が0.2 V vs. RHEより貴側になると、Region 3の0.5~0.8 V vs. RHEに現れているCO₂還元

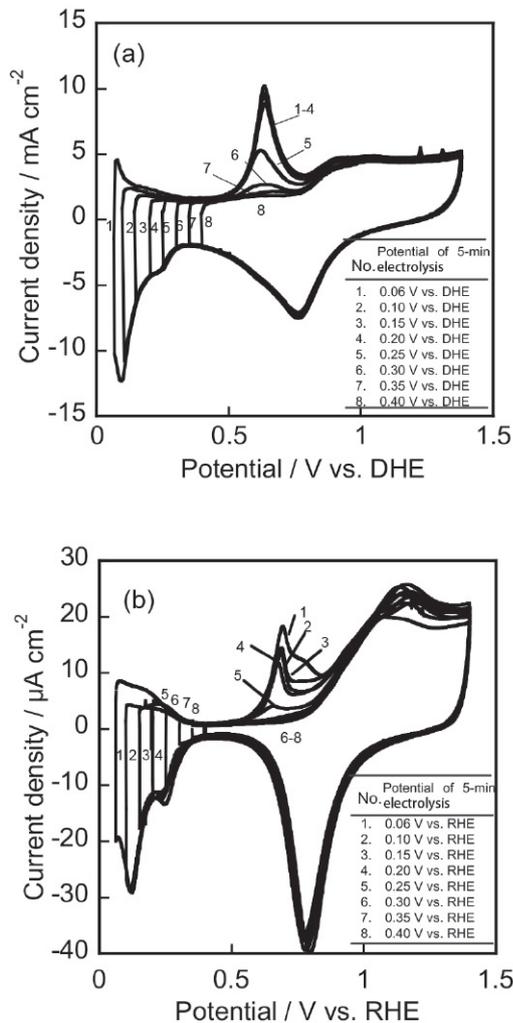


図4 MEAを組み込んだ単セル(a)と硫酸水溶液中のPt電極(b)を用いて5 min間CO₂電解電位を変化させた際のサイクリックボルタモグラム、掃引速度: 10 mV s⁻¹

Fig. 4 Cyclic voltammograms obtained by supplying CO₂ gas at the Pt/C of the MEA (a) and the Pt electrode in the H₂SO₄ solution (b) as a function of 5-min electrolysis potential. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

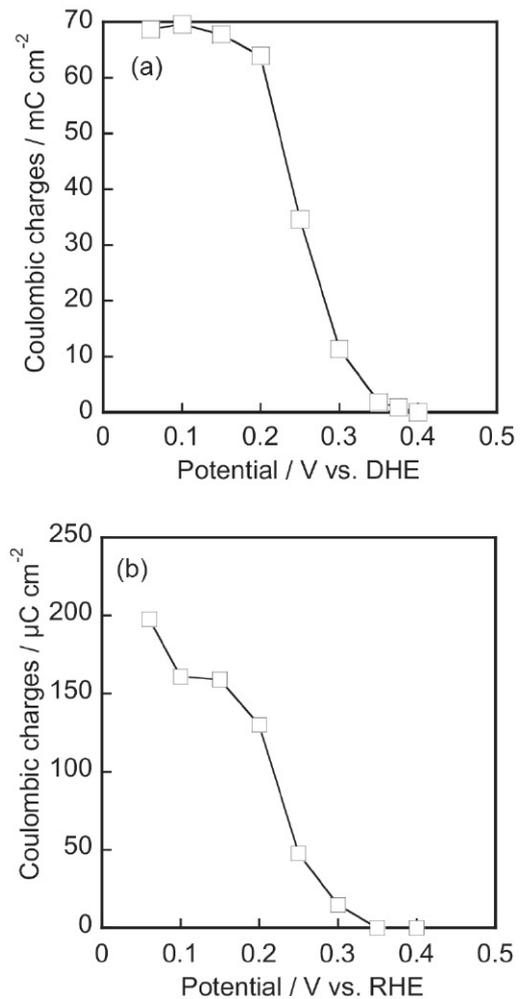


図5 図4で観察されたMEAを組み込んだ単セル(a)と硫酸水溶液中のPt電極(b)におけるCO₂再酸化ピーク電荷量の電位依存性

Fig. 5 5-min electrolysis potential dependence of coulombic charges at the re-oxidation current appeared in Fig. 4.

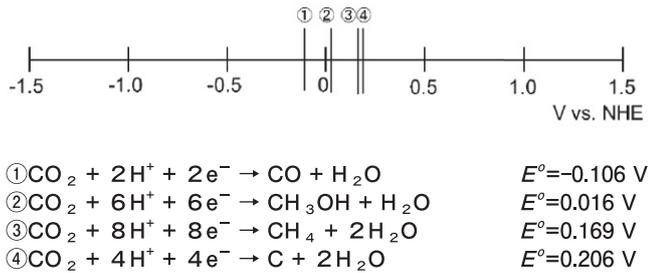


図6 CO₂反応の標準電極電位
Fig. 6 Standard electrode potentials of CO₂ reduction.

体の再酸化ピークが減少していることがわかる。

図5 (a)、(b)に図4 (a)、(b)で観測されたCO₂還元体の再酸化ピーク電荷量と初期保持電位の関係を示す。図5 (b)より、水溶液中におけるCO₂還元体の再酸化ピークの電荷量は0.4 V vs. RHEよりも卑な電位から増加し、0.2 V vs. RHEよりも卑な電位で電荷量の増加は緩やかになる。これは、0.06~0.2 V vs. RHE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。図5 (a)のMEAの結果も同様な傾向であることがわかる。

図4、図5でCO₂還元が0.2 V vs. RHE程度で優位に起こることが示唆された。図6にCO₂還元反応における理論的な標準電極電位を示す。①~④の生成物が考えられるが、これについては後ほど3.4 CO・メタノールストリップングで定性的に議論する。

3.2(2) 時間依存性

Pt電極上でCO₂還元が起こる電位は3.2.1 電位依存性により明らかとなった。次にCO₂還元の時間依存性について調べるため、初期電位を0.06 V vs. RHE (DHE)に保ち、保持時間を0、10 s、1、2、5、10 minと変更してボルタモグラムを測定した。そのときの約0.7 V vs. RHE (DHE)付近に現れるCO₂還元体の再酸化ピークの面積にあたる電荷量と初期電位の保持時間についてプロットした結果を図7に示す。MEA、水溶液中ともに2 minまではCO₂還元体の再酸化ピーク電荷量が増大し、その後一定になっていることがわかる。つまりCO₂が還元され、その還元体の吸着が2 minで飽和に達していることが示唆された。

3.3 CO₂還元におけるクーロン比

次に、すべてのCO₂還元体が吸着しているとは限らないため、吸着プロトンおよびCO₂還元体の生成におけるクーロン比 (r_{H} と r_{C}) を、還元時の電荷量と酸化時の電荷量の比を求めることで検討した。吸着プロトン生成とCO₂還元体のクーロン比をそれぞれ(3)式、(4)式を用

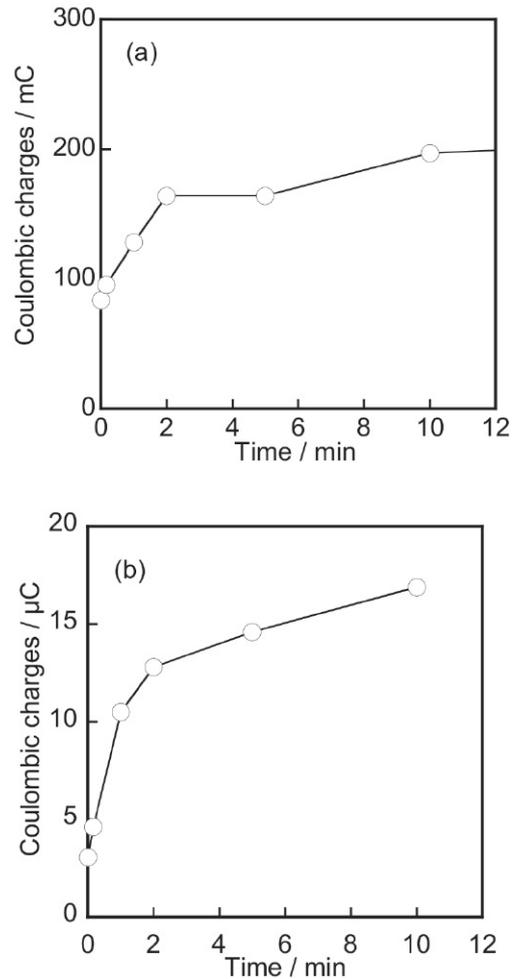


図7 MEAを組み込んだ単セル(a)と硫酸水溶液中のPt電極(b)におけるCO₂再酸化ピーク電荷量の時間依存性、保持電位: 0.06 V vs. DHE (a)、0.06 V vs. RHE (b)

Fig. 7 Holding time dependence of the coulombic charges (Q) at the CO₂ re-oxidation current peak. Holding potential: 0.06 V vs. DHE (a), 0.06 V vs. RHE (b).

いて算出し、卑側折り返し電位に対してプロットしたのを図8に示す。

$$r_{\text{H}} = Q_{\text{des}}(\text{H}) / Q_{\text{abs}} \quad (3)$$

$$r_{\text{C}} = Q_{\text{des}}(\text{Red}) / Q_{\text{abs}} \quad (4)$$

ここで、 $Q_{\text{des}}(\text{H})$ はプロトン脱離の電荷量 (Region 2)、 $Q_{\text{des}}(\text{Red})$ は約0.7 V vs. RHE付近に現れるCO₂還元体の再酸化ピークの電荷量 (Region 3)、 Q_{abs} は卑方向掃引時にプロトン吸着域で得られた電荷量 (Region 1)を表す。図8 (b)より、水溶液中では最大0.27の比率でCO₂還元体が生成していることがわかる。水溶液中での吸着プロトン生成とCO₂還元体のクーロン比を比較すると、全ての電位範囲において、吸着プロトン生成のクーロン比がCO₂還元体の場合を上回っている。これは、水溶液中では吸着プロトン生成がCO₂還元よりも優先的に起っていることを示唆している。

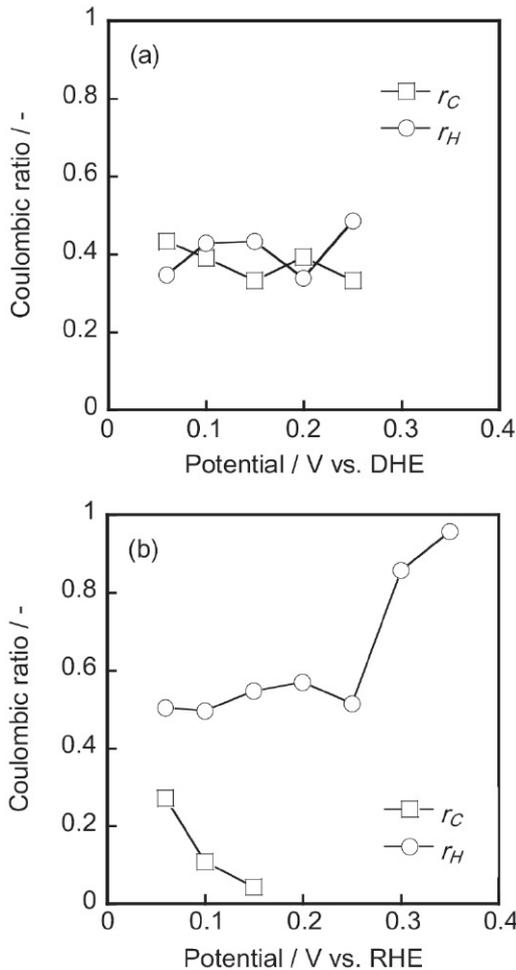


図8 MEAを組み込んだ単セル(a)と硫酸水溶液中のPt電極(b)におけるプロトン吸着(r_H)とCO₂還元体(r_C)のクーロン比
 Fig. 8 The coulombic ratio of H adsorption (r_H) and CO₂ reductant (r_C) at the Pt/C of the MEA (a) and the Pt electrode in the H₂SO₄ solution (b). The r_H and r_C were calculated using Eqs. (1) and (2), respectively.

一方、MEAでは図8(a)に示すように、卑側折り返し電位を変更しても0.4前後の高い比率でCO₂還元体が生成していることがわかる。図8(b)と比較すると、水溶液中よりもMEAを用いた方が、CO₂還元反応は高いクーロン比で起こり、CO₂電極反応はMEAの方が有利であることが明らかになった。

3.4 CO・メタノールストリッピング

ここまで、PtによるCO₂還元について議論してきた。次にCO₂還元による生成物について調べるため、COおよびメタノールのストリッピングボルタモグラムの測定した。

図9にCOストリッピングの結果を示す。実線が掃引1周目、破線が2周目を示している。図9(a)に示すMEAを組み込んだ単セルでは、2周目のボルタモグラムが図

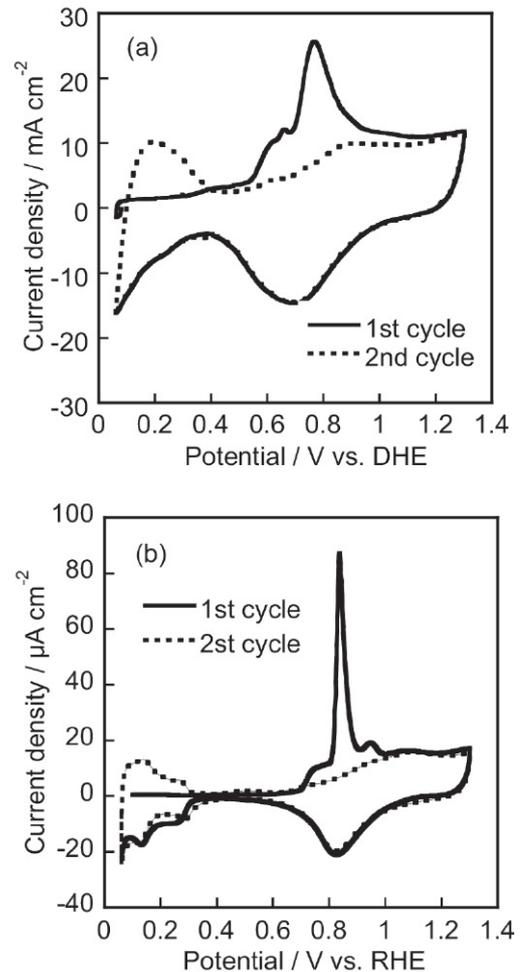


図9 N₂雰囲気下におけるMEAを組み込んだ単セル(a)と硫酸水溶液中のPt電極(b)のCOストリッピングボルタモグラム、掃引速度: 10 mV s⁻¹
 Fig. 9 CO-stripping voltammograms at the Pt/C of the MEA (a) and the Pt electrode in the H₂SO₄ solution (b) under N₂ atmosphere. Scan rate: 10 mV s⁻¹.

3(a)のN₂雰囲気でのボルタモグラムと同様の形状であるため、COは掃引1周目で完全に酸化されて電極上から脱離していることがわかる。この結果から、Pt電極上のCOは0.6 V vs. DHEから酸化が開始し、さらに、0.65 V vs. DHEと0.8 V vs. DHEの電位においても酸化されていることがわかる。これは、Pt表面上へのCO吸着形態が異なり、複数のピークを有していると考えられる。

図9(b)に示す水溶液中では、2周目のボルタモグラムが図3(b)のAr雰囲気でのボルタモグラムと同様の形状であるため、COは掃引1周目で完全に酸化されて電極上から脱離していることがわかる。この結果から、Pt電極上のCOは0.7 V vs. RHEから酸化が開始し、さらに、0.85 V vs. RHEと0.95 V vs. RHEにおいて2つの酸化ピークが観察されている。これは、Pt表面上へのCO吸着形態が異なり、複数のピークを有していると考えられる。

次に、メタノールストリッピングの結果を図10に示す。実線が掃引1周目、破線が掃引2周目を示している。図10(a)に示すMEAを組み込んだ単セルでは、2周目のボルタモグラムが図3(a)の N_2 ガス雰囲気中のボルタモグラムと同様の形状であるため、メタノールは掃引1周目で完全に酸化されて電極上から脱離していることがわかる。この結果から、メタノールの酸化は0.7 V vs. DHEの電位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であったが、図3(a)の CO_2 雰囲気中のボルタモグラムでは0.7 V vs. DHE付近に再酸化ピークが現れた。

図10(b)に示す水溶液中では、2周目のボルタモグラムが図3(b)のAr雰囲気中のボルタモグラムと同様の形状であるため、メタノールは掃引1周目で完全に酸化されて電極上から脱離していることがわかる。この結果から、メ

タノールの酸化は0.7 V vs. RHEの電位ピークを有している。一方、COの酸化ピークは0.85 V vs. RHEと0.95 V vs. RHEであったが、図3(b)の CO_2 雰囲気中のボルタモグラムでは0.7 V vs. RHE付近に再酸化ピークが現れた。

以上の結果から、図3(a)、(b)に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。Pt/Cを用いたMEAの CO_2 還元における我々の過去の研究では、生成物がメタノールであることをガスクロマトグラフィーによる分析で確認している²⁸⁾。つまり、これらの結果を考慮すると、 CO_2 還元でPt上に強吸着したメタノールの一部が脱離しているためにピークを有していると考えられる。

4. まとめ

MEAを用いてPt/C電極触媒で観測された CO_2 電極反応を、Pt電極を使用した水溶液中の CO_2 電極反応と比較した。その結果、共通した挙動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 の還元は0.35 V vs. RHEより卑な電位で生ずる。(3) CO_2 還元反応の中間体もしくは反応生成物はメタノールであることが示唆された。(4) MEAを用いてPt/C電極触媒で観測された CO_2 電極反応を、Pt電極を使用して水溶液中の CO_2 電極反応と比較した結果、水溶液中における CO_2 還元は吸着プロトン生成が優性反応となった。そしてMEAを用いると CO_2 還元反応は、水溶液中より高いクーロン比で起こる。すなわちMEAを用いて観測された CO_2 電極反応の方が CO_2 還元により有利であることが明らかになった。結果的にMEA中の少ない H_2O が CO_2 還元により作用すると考えられる。

謝 辞

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

参考文献

- 1) A.B. LaConti, L. Swette, W. Vielstich, A. Lamm, H.A. Gasteiger (Eds.): *Handbook of fuel cells*, 4 John Wiley and Sons Ltd, England, 745-761 (2003)
- 2) T. Ioroi, T. Oku, K. Yasuda, N. Kumagai, Y. Miyazaki: Influence of PTFE coating on gas diffusion backing for unitized regenerative polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, **124**, 385-389 (2003)
- 3) C.M. Hwang, M. Ishida, H. Ito, T. Maeda, A. Na-

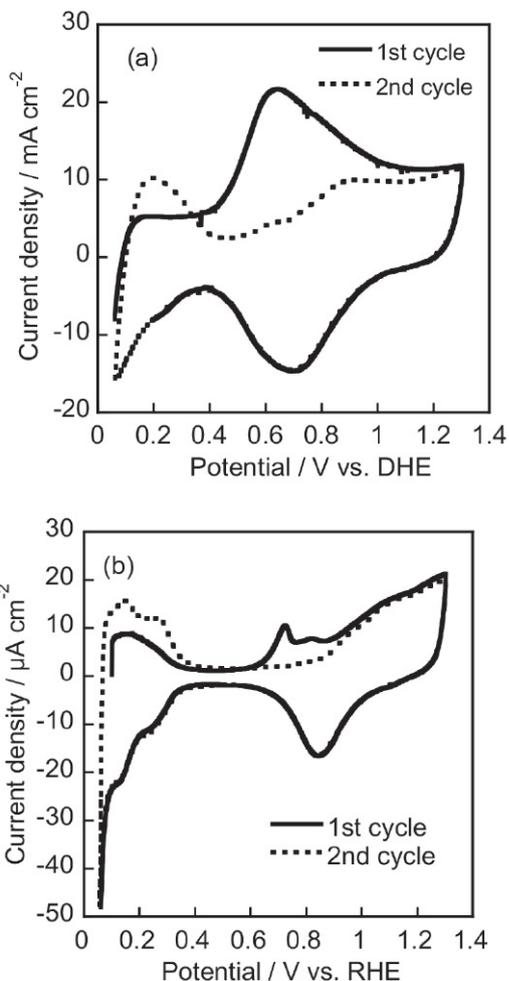


図10 N_2 雰囲気下におけるMEAを組み込んだ単セル(a)と硫酸水溶液中のPt電極(b)のメタノールストリッピングボルタモグラム、掃引速度: 10 mV s^{-1}

Fig. 10 Methanol-stripping voltammograms at the Pt/C of the MEA (a) and the Pt electrode in the H_2SO_4 solution (b) under N_2 atmosphere. Scan rate: 10 mV s^{-1} .

- kano, A. Kato, T. Yoshida : Effect oftitanium powder loading in gas diffusion layer of a polymer electrolyte unitized reversible fuel cell, *J. Power Sources*, **202**, 108-113 (2012)
- 4) S.A. Grigoriev, P. Millet, V.I. Poremsky, V.N. Fateev : Development and preliminary testing of a unitized regenerative fuel cell based on PEM technology, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 4164-4168 (2011)
 - 5) P. Millet, R. Ngameni, S.A. Grigoriev, V.N. Fateev : Scientific and engineering issues related to PEM technology : Water electrolyzers, fuel cells and unitized regenerative systems, *Int. J. Hydrogen Energy*, **36**, 4156-4163 (2011)
 - 6) C.C. Badcock : Aerospace America, **22**, 68-72 (1984)
 - 7) D.W. Sheibley : *NASA Conference Publications* 23-38 (1984)
 - 8) G.M. Reppucci, A.A. Sorensen : Proceedings of the intersociety energy conversion engineering conference, *Intersociety Energy Conversion Engineering Conference*, **20**, 66-73 (1985)
 - 9) A.J. Appleby : Regenerative fuel cells for space applications, *J. Power Sources*, **22**, 377-385 (1988)
 - 10) Y. Sone : A 100-Wclass regenerative fuel cell system for lunar and planetary missions, *J. Power Sources*, **196**, 9076-9080 (2011)
 - 11) J. Giner, A. LaConti, V. Barsukov, F. Beck (Eds.) : New Promising Electrochemical Systems for Rechargeable Batteries, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, 215-232 (1996)
 - 12) R. Dillon, S. Srinivasan, A.S. Aricò, V. Antonucci, N. Brandon, D. Thompsett (Eds.) : *Fuel Cells Compendium*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 167-187 (2005)
 - 13) D.C. Dunwoody, H. Chung, L. Haverhals, J. Leddy, S. Minteer (Ed.) : *Alcoholic Fuels*, Taylor & Francis, 155-189 (2006)
 - 14) S. Prakash, W.E. Mustain, P.A. Kohl, T.S. Zhao (Ed.) : *Micro Fuel Cells : Principles and Applications*, Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1-50 (2009)
 - 15) J. Kawaji, S. Suzuki, Y. Takamori, M. Morishima : Decreasing resistances of membrane-electrode assemblies containing hydrocarbon-based ionomers for improving their anodic performance, *Electrochim. Acta*, **55**, 8018-8022 (2010)
 - 16) 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)
 - 17) M. Watanabe, M. Shibata, A. Katoh : Design of alloy electrocatalysts for CO₂ reduction. Improved energy efficiency, selectivity, and reaction rate for the CO₂ electroreduction on Cu alloy electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **305**, 319-328 (1991)
 - 18) G. Kyriacou, A. Anagnostopoulos : Electroreduction of CO₂ on differently prepared copper electrodes. The influence of electrode treatment on the current efficiencies, *J. Electroanal. Chem.*, **322**, 233-246 (1992)
 - 19) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, O. Koga : Electrocatalytic process of CO selectivity in electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in aqueous media, *Electrochim. Acta*, **39**, 1833-1839 (1994)
 - 20) T. Yamamoto, D.A. Tryk, A. Fujishima, H. Ohta : Production of syngas plus oxygen from CO₂ in a gas-diffusion electrode-based electrolytic cell, *Electrochim. Acta*, **47**, 3327-3334 (2002)
 - 21) Y. Hori, I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi : Selective formation of C2 compounds from electrochemical reduction of CO₂ at a series of copper single crystal electrodes, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 15-17 (2002)
 - 22) I. Takahashi, O. Koga, N. Hoshi, Y. Hori : Electrochemical reduction of CO₂ at copper single crystal Cu (S)-[n (111)/(111)] and Cu (S)-[n (110)/(100)] electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **533**, 135-143 (2002)
 - 23) J. Liu, H. Yan, K. Wang, E. Wang : Electroreduction-oxidation and quantitative determination of CO₂ on a new SPE-based system, *J. Appl. Electrochem.*, **34**, 757-762 (2004)
 - 24) T. Smolinka, M. Heinen, Y.X. Chen, Z. Jusys, W. Lehnert, R.J. Behm : CO₂ reduction on Pt electrocatalysts and its impact on H₂ oxidation in CO₂ containing fuel cell feed gas - A combined in situ infrared spectroscopy, mass spectrometry and fuel cell performance study, *Electrochim. Acta*, **50**, 5189-5199 (2005)

- 25) M. Gattrell, N. Gupta, A. Co : Electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons to store renewable electrical energy and upgrade biogas, *Energy Convers. Manage.*, **48**, 1255-1265 (2007)
- 26) J. Christophe, T. Doneux, C. Buess-Herman : Electroreduction of Carbon Dioxide on Copper-Based Electrodes: Activity of Copper Single Crystals and Copper-Gold Alloys, *Electrocatalysis*, **3**, 139-146 (2012)
- 27) S. Shironita, K. Karasuda, M. Sato, M. Umeda : Feasibility investigation of methanol generation by CO₂ reduction using Pt/C-based membrane electrode assembly for a reversible fuel cell, *J. Power Sources*, **228**, 68-74 (2013)
- 28) 佐藤和生、鴉田昂、佐藤雅利、白仁田沙代子、梅田実 : H₂-CO₂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、燃料電池、**12-2**、99-105 (2012)
- 29) B. Seger, K. Vinodgopal, P.V. Kamat : Proton Activity in Nafion Films: Probing Exchangeable Protons with Methylene Blue, *Langmuir*, **23**, 5471-5476 (2007)
- 30) M. Umeda, K. Sayama, T. Maruta, M. Inoue : Proton activity of Nafion 117 membrane measured from potential difference of hydrogen electrodes, *Ironics*, **19**, 623-627 (2013)