

# バイオマス由来燃料で発電するダイレクト燃料電池

藤原 直子

独立行政法人産業技術総合研究所 ユビキタスエネルギー研究部門

〒563-8577 大阪府池田市緑丘1-8-31

## Direct Polymer Electrolyte Fuel Cells Using Biomass Fuels

Naoko FUJIWARA

Research Institute for Ubiquitous Energy Devices,

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1-8-31 Midorigaoka, Ikeda, Osaka 563-8577, Japan

**Abstract:** Direct fuel cells using a polymer electrolyte membrane are promising power sources for portable electric appliances due to their suitability for miniaturization and rapid start-stop operation. The electrochemical oxidation of fuel compounds was investigated on several electrodes to identify novel fuels for use in direct fuel cells alternative to methanol. Biomass fuels, including L-ascorbic acid, ethanol and D-glucose, were studied as fuels in two-types of direct fuel cells with a cation-exchange membrane (CEM) or an anion-exchange membrane (AEM). A direct L-ascorbic acid fuel cell could be operated even without an anode catalyst. The maximum power density of direct ethanol and glucose fuel cells was significantly increased by the use of an AEM.

**Keywords:** polymer electrolyte fuel cell, direct fuel cell, biomass fuel, anion-exchange membrane

### 1. 緒言

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) は電解質としてイオン伝導性の高分子薄膜を用いた全固体型の燃料電池であり、低温 (室温から100 °C程度) での作動が可能であることを特徴としている。このPEFCは高効率な発電システムとして、地球環境・エネルギー問題の観点から本格的な実用化と普及が期待されている。その応用分野は、定置型家庭用発電機、燃料電池自動車、モバイル電子機器用電源など幅広く、それぞれの用途に応じて適切な燃料が使い分けられている。2009年に「エネファーム」の商品名で発売が開始された定置型家庭用発電機は、都市ガス (メタン) の水蒸気改質反応を経て得られる水素を主成分とする改質ガスを燃料として発電し、電気とお湯とを同時に供給するコジェネレーションシステムである。燃料電池自動車には、水

素を充填した高圧ボンベが搭載され、純水素で発電するPEFCが採用されている。水素はPEFCにとって非常に望ましい燃料であるが、水素を簡便にかつ安全に貯蔵・運搬する技術開発のハードルが依然として高いため、携帯電話やノートパソコンをはじめとするモバイル電子機器の電源に水素燃料のPEFCを応用する試みは少ない。これらの小型化を要する電源には、燃料の運搬性に優れること、改質器が不要なため、負荷変動や起動停止に対する応答が速くコンパクトな設計が可能であることなどの観点から、水素以外の燃料溶液を用い、電極上で直接酸化して発電するダイレクト燃料電池方式が主として採用されている。その代表例がメタノール水溶液を燃料とするダイレクトメタノール燃料電池 (Direct Methanol Fuel Cell: DMFC) であり、携帯電話の充電器として既に国内でも販売が開始されている。

DMFCをはじめとするダイレクト燃料電池は、充電に

時間を費やすことなく燃料を供給するだけで発電できるという二次電池にない魅力を備えているが、依然として解決すべき課題も残されている。例えばDMFCでは、メタノールの電極酸化反応は理論的には水素と同程度の低電位で進行するはずであるが、実際には過電圧が大きく、高活性なアノード触媒の開発が急務となっている。通常、電極触媒には白金 (Pt) 系触媒が使用されているが、そのコストや資源量も憂慮される。また、メタノールは電解質膜を極めて透過し易く、膜透過したメタノールによりカソード電位と燃料利用率が低下するクロスオーバーの問題が深刻であることが指摘されている。

これらの問題を解決し、ダイレクト燃料電池をさらに広く普及させるためには、様々な観点からの取り組みが必要と考えられる。発電性能そのものの向上には、燃料の酸化過電圧低減のための触媒開発や、クロスオーバー抑制のための材料開発が必須である。電極触媒の脱・省貴金属化をはじめ、各種構成材料のコスト低減も重要である。さらに、燃料のエネルギー密度、省エネルギー性、コスト、燃料と生成物の安全性にも着目しなければならない。これらの課題を総合的に解決することができれば、ダイレクト燃料電池をユビキタス(いつでも、どこでも、誰にでも)に対応した電源として提供できる可能性が広がると考えられる。例えば、モバイル電子機器本体の高機能化に対応した高出力・高容量の電源や、非常時に利用可能なバックアップ電源などのニーズは既に顕在化している。一方、可燃性で劇物のメタノールに代わって安全な燃料を利用することにより、ダイレクト燃料電池の新たな応用分野が広がる可能性も期待できる。

メタノール以外にも様々な燃料を用いたダイレクト発電の可能性があり、エタノール、エチレングリコール、2-プロパノール、ギ酸、水素化ホウ素塩、ヒドラジンなどを用いたダイレクト燃料電池の研究例が既に報告されている [1]。我々は新たなエネルギー媒体の可能性を検討する目的で、2002年よりダイレクト燃料電池に使用する燃料の多様化の研究に取り組んでいる。メタノール以外の燃料の可能性を検討するため、種々の燃料化合物の電気化学的酸化反応を調べ、燃料と電極触媒をはじめとする電池構成材料との適切な組み合わせを探索した。本稿では、その取り組みについて述べるとともに、燃料の例としてバイオ由来燃料のエタノール、L-アスコルビン酸、D-グルコースを採り上げ、それらを燃料としたダイレクト燃料電池の発電特性を紹介する。

## 2. ダイレクト燃料電池用新燃料の探索

ダイレクト燃料電池の燃料探索には、各燃料化合物に応じた高活性電極触媒の開発が鍵となる。そこで、燃料化合物と電極触媒との適切な組み合わせを見つけるため、電解質溶液中において種々の電極上での燃料の電気化学的酸化反応について調べた。0.5 Mの燃料化合物を加えた0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>水溶液および0.5 M KOH水溶液中、Pt, Ru, Pt-Ru, Rh, Ir, Pd, Au, GC (グラッシーカーボン) 電極を用い、0.05 V~0.8 V vs. 可逆水素電極 (RHE) の電位範囲において20 mV・s<sup>-1</sup>、温度25℃でサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った。正方向の電位掃引において、燃料を含む電解液中の電流値から電解液中の電流値をバックグラウンドとして差し引いた値の最大値をピーク電流値とし、それぞれ図1 (a), (b)にまとめた[2]。

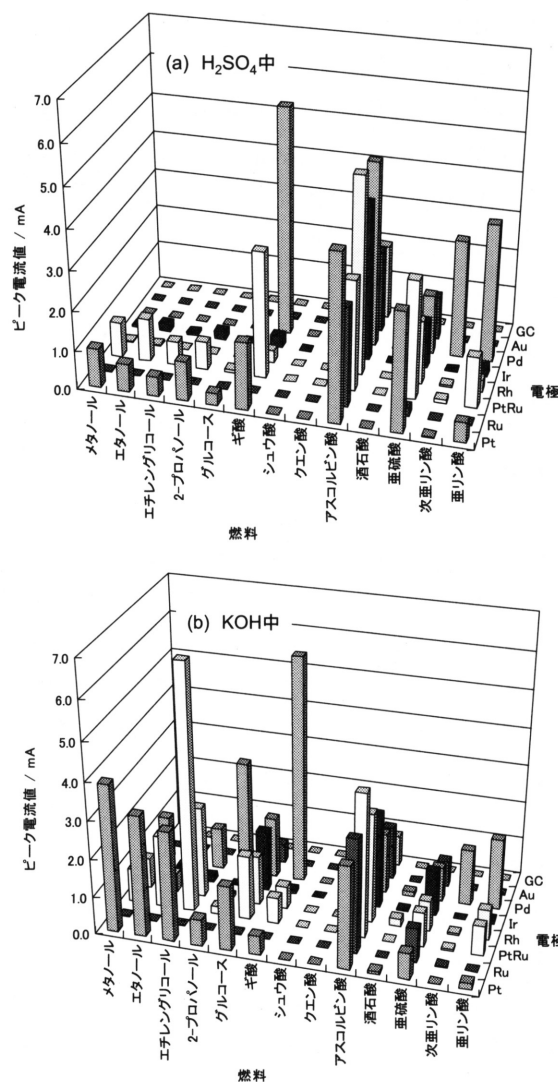


図1. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(a)、KOH (b) 電解液中、各電極上で得られた種々の燃料化合物の酸化電流のピーク値 (25℃)

図1(a)によると、メタノール、エタノール、エチレングリコール、2-プロパノール等のアルコール類やD-グルコースでは、PtまたはPt-Ru電極のみに十分な酸化能が認められたが、それ以外の燃料の中には、異なった挙動を示す例を見出すことができた。ギ酸、次亜リン酸、亜リン酸では、Pd電極上で極めて大きい酸化電流が観測された他、L-アスコルビン酸や亜硫酸はいくつもの電極上で酸化可能であることが示されている。一方、アルカリ電解液中における結果(図1(b))では、酸性電解液中での挙動との相違点がいくつか確認できた。メタノール、エタノール、エチレングリコール、2-プロパノールなどのアルコール類やD-グルコースの酸化電流がPtとPt-Ru以外にRh、Ir、Pdなどでも観測された上、同じPt系触媒上でも酸性電解液中に比べて数倍大きい電流値が得られた。L-アスコルビン酸や亜硫酸は酸性電解質中と同様、アルカリ電解質液中でも電極の種類を問わず酸化される傾向が見られたが、その電流値は酸性電解質中に比べて減少していた。これらの知見に基づいて燃料と触媒、電解質膜を選択し、ダイレクト燃料電池を作製することにした。

### 3. ダイレクト燃料電池の発電特性

本稿では、電解質膜にカチオン交換膜(Cation Exchange Membrane: CEM)とアニオン交換膜(Anion Exchange Membrane: AEM)を使用する2種類の方式のダイレクト燃料電池について検討した。発電原理を図2(a)、(b)にそれぞれ示す。通常のPEFCやDMFCでは、プロトン( $H^+$ )伝導性のフッ素系スルホン酸膜、言い換えればCEMを電解質に用いるのが一般的である。このCEM形燃料電池では、アノードに供給された燃料が酸化される際に $H^+$ と電子を生じ、生成した $H^+$ は膜中を通過してカソード側に移動し、酸素と反応して水になる。

これに対して、四級アンモニウム塩基を有する炭化水素系膜を水酸化イオン( $OH^-$ )伝導性のAEMとして利用する発電方式にも最近興味を持たれている。AEM形では、カソード側での酸素還元により生じた $OH^-$ が膜中を通過してアノード側に移動し、燃料と $OH^-$ が反応して酸化生成物と水が生成する。このとき外部回路を電子が流れて発電する。アルカリ電解液中では、低電位で電極上に $OH_{ad}$ などの吸着種が生成しアノード過電圧が低減されること、電極反応を阻害する特異吸着種が存在しないことが知られており、酸性電解液中に比べて燃料酸化反

応・酸素還元反応ともに、過電圧の低減が期待される[3]。 $OH^-$ 伝導性のAEMを電解質膜に用いると反応雰囲気はアルカリ性となり、アノード、カソード両極での過電圧低減により、発電性能の向上が期待される。また、電極触媒には酸性電解質の場合のような高い耐腐食性が不要となるため、非貴金属触媒利用の可能性が広がる。さらに、AEM形燃料電池では水の生成反応がアノード側で起こるため、CEM形燃料電池でしばしば問題となるカソード側での水の生成に起因するフラッド現象を回避できる可能性もある。

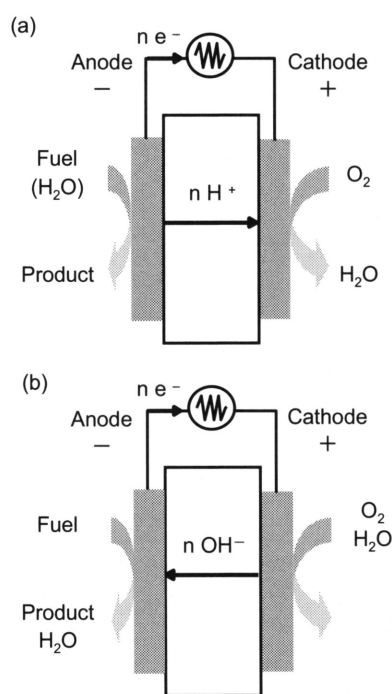


図2. CEM形(a)、AEM形(b)燃料電池の発電原理

本稿では、2.で検討した燃料化合物のうち、L-アスコルビン酸、エタノール、D-グルコースを例に挙げ、ダイレクト燃料電池に利用する試みについて述べる。農産物から直接得られるD-グルコース、その発酵や化学変換により合成されるエタノールやL-アスコルビン酸もはいずれもバイオマス由来燃料と位置付けることができる。これらのバイオマス由来燃料の活用は、再生可能な石油代替エネルギー利用の観点から意義深い上、高効率なエネルギー変換システムである燃料電池との組み合わせにより、 $CO_2$ の排出削減により一層の効果が期待できる。

図1(a)、(b)の結果はそれぞれ、CEM形、AEM形燃料電池における燃料と触媒の探索に対応している。2.で得られた知見を基に、CEM形アスコルビン酸燃料電池とAEM形エタノールおよびグルコース燃料電池を作製し、

それらの発電特性を検討した結果について、次に紹介する。

### 3.1 アスコルビン酸燃料電池

L-アスコルビン酸（ビタミンC）は食品添加物の酸化防止剤など、身近でよく用いられる化合物である。L-アスコルビン酸を燃料に使用することで、安全性に優れた燃料電池の実現が期待される。アノード触媒に各種金属黒、カソード触媒に撥水化処理を施したPt黒、電解質膜としてNafion® 117膜（Dupont製、膜厚180 μm、イオン交換容量0.91 mmol・g<sup>-1</sup>）を使用したCEM形アスコルビン酸燃料電池を作製し、発電特性を調べた。電極面積10 cm<sup>2</sup>のセルにおいてアノードに0.5 M L-アスコルビン酸を4 ml・min<sup>-1</sup>、カソードに加湿空気を100 ml・min<sup>-1</sup>で供給し、常温常圧において発電性能を評価した結果を図3に示す。図1の結果からも推測されるように、アノードにいずれの金属触媒を使用した場合にも発電できた。これは、DMFCなどには見られない興味深い特徴である [4]。アノード触媒がRh < Ir < Pt < Ru < Pt-Ru < Pdの順にセル電圧が高く、Pd触媒を用いた場合に最大出力密度7 mW・cm<sup>-2</sup>が得られた。

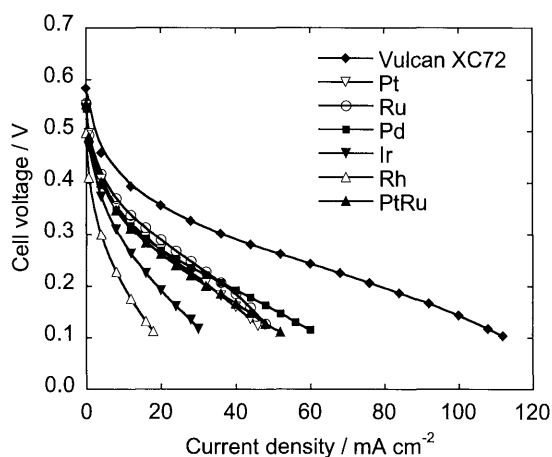


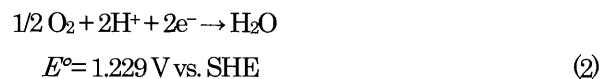
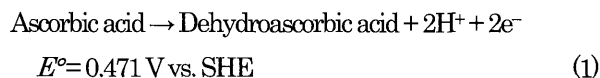
図3. CEM形アスコルビン酸燃料電池の常温常圧での電流密度-電圧特性（アノード：Pt, Ru, Pd, Ir, Rh, PtRu, Vulcan®XC72、カソード：Pt、膜：Nafion® 117）

また、図1(a)においてGC電極上でアスコルビン酸の酸化電流が確認されていることから、アノードには貴金属触媒を必要とせず、カーボン材料が使用可能であることが示唆される。4種類のカーボンブラックを電極とした硫酸水溶液中でのCV測定の結果から、アスコルビン酸の電極酸化反応の反応性は、カーボンブラックの電気化学的活性表面積に依存することがわかっている [5]。図3に

は、アノードに金属黒の代わりにカーボンブラックのVulcan®XC72を使用して得られた燃料電池の発電性能を合わせて示している。アノードにVulcan®XC72を用いると金属黒の場合に比べてセル電圧が上昇し、最大出力密度はPdアノードの約2倍の15 mW・cm<sup>-2</sup>が得られた。金属黒触媒とVulcan®XC72のBET表面積はそれぞれ254 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>、20 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>と大きく異なり、Vulcan®XC72をアノードとすることにより大きな電気化学的活性表面積が得られ、燃料電池性能の向上に寄与したと考えている。

比較としてPt-Ruをアノードに用いたCEM形燃料電池に1.0 Mメタノール水溶液を供給し、図3と同条件で性能評価を行ったところ、最大出力密度は38 mW・cm<sup>-2</sup>であった。Vulcan®XC72を使用したアスコルビン酸燃料電池の性能は、最大出力密度の比較で従来のDMFCの1/3~1/2程度とみなすことができる。

このアスコルビン酸燃料電池を一定電流密度で作動中にアノードから排出される液体を高速液体クロマトグラフィーにより分析したところ、アノード触媒の種類を問わず、未反応のアスコルビン酸の他、生成物としてデヒドロアスコルビン酸が検出された。これらの消費速度と生成速度から、アノード反応は(1)式のような2電子反応と考えられる [6]。カソードの酸素還元反応 (2)式と組み合わせると、全反応は(3)式となり、アスコルビン酸燃料電池の理論起電力は0.758 Vと算出できる。



この反応は、L-アスコルビン酸を摂取したときに体内で起こる代謝反応と同様であることから、アスコルビン酸燃料電池は燃料、生成物ともに安全・無害な燃料電池といえることができる。

また、アスコルビン酸のクロスオーバーはメタノールに比べて1/100程度であり、発電性能に影響を与える要因にはならないと考えられる。

### 3.2 エタノール燃料電池

エタノールはバイオマスからの発酵によって得られる代表的なバイオ燃料であり、自動車用燃料として既に活用されている。CO<sub>2</sub>への完全酸化に対応するエネルギー密度は8030 Wh・kg<sup>-1</sup>であり、メタノールの6100 Wh・kg<sup>-1</sup>

を上回る大きな値を有している。また、エタノールの酸化過程では副次的にアセトアルデヒドと酢酸の生成が予測されるが、これらはメタノールやその副生成物であるホルムアルデヒドとギ酸に比べて安全であることなどから、エタノールはメタノールの代替燃料として興味を持たれている [7]。

しかし、通常のDMFCのメタノールの代わりにエタノールを供給しただけでは十分な発電性能を得ることは難しい。電解質膜にNafion® 117、アノード触媒にPt-Ru黒、カソード触媒にPt黒を使用したCEM形燃料電池において、アノードに1.0 Mエタノール水溶液または1.0 Mメタノール水溶液を4 ml・min<sup>-1</sup>、カソードに加湿空気を100 ml・min<sup>-1</sup>で供給し、常温常圧において発電試験を行った結果を図4に示す。エタノールはメタノールに比べてクロスオーバーが小さいため、エタノール燃料電池では開回路電圧がやや大きくなるものの、最大出力密度は6 mW・cm<sup>-2</sup>と、メタノール燃料電池の38 mW・cm<sup>-2</sup>と比較して1/6程度にとどまっている。これは、エタノールの酸化過電圧が大きいことが主たる原因であり、高活性な電極触媒の開発が重要な研究開発要素となっている。本稿では、酸性電解液中に比べてアルカリ性電解液中でアルコール類の酸化活性が向上すること (図1 (b)) に着目し、AEM形の発電方式 (図2 (b)) の適用を試みた [8]。

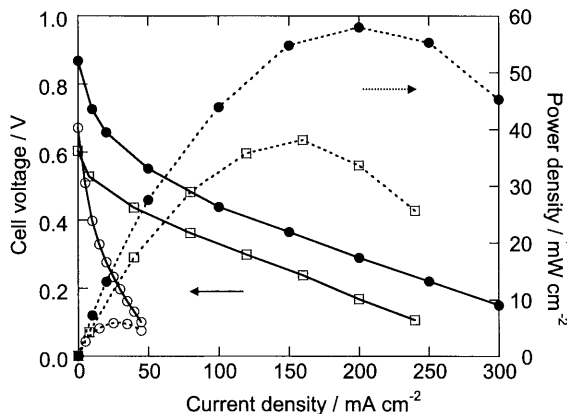


図4. AEM形エタノール燃料電池 (●)、CEM形エタノール燃料電池 (○)、CEM形DMFC (□) の常温常圧における電流密度-電圧特性および電流密度-出力密度特性 (アノード: Pt-Ru、カソード: Pt) [8]

電解質膜にAEM (株) トクヤマ製、膜厚28 μm、イオン交換容量1.8 mmol・g<sup>-1</sup>)、Pt-Ru黒、Pt黒をそれぞれアノード、カソード触媒として使用し、電極面積2 cm<sup>2</sup>の単セルを作製した。アノード側に1.0 Mエタノール溶液

を4 ml・min<sup>-1</sup>、カソード側には加湿空気を100 ml・min<sup>-1</sup>で供給し、常温常圧において発電試験を行った。CEM形と同様、燃料に1.0 Mエタノール水溶液を供給して発電試験を行ったところ、電流密度はわずか8 mA・cm<sup>-2</sup>にしか達しなかった。これは、AEMや電極触媒層内に使用したアニオン交換樹脂のイオン伝導度が十分でないためと考えられる。そこで1.0 Mエタノールにアルカリ電解液を混合して供給したところ、発電性能が大幅に向上した。高いOH<sup>-</sup>伝導性を有するAEMおよび樹脂材料を利用することができれば、電解液を混合することなく燃料水溶液の供給で同等の発電性能を得ることが可能と考えられるが、現状では、イオン伝導性を確保するため、0.5 M KOHを電解液として燃料溶液に混合する方法を採用している。

1.0 Mエタノール+0.5 M KOH溶液を供給して得られたAEM形エタノール燃料電池の発電性能を、図4に合わせて示す。エタノール燃料電池の発電性能は電解質膜をCEMからAEMに変えることにより飛躍的に向上し、最大出力密度は約10倍の58 mW・cm<sup>-2</sup>に達した。この発電性能は、ダイレクト燃料電池の代表例であるCEM形DMFCを上回るものである。図5では、AEM形およびCEM形エタノール燃料電池のアノード、カソード分極特性を比較した。AEM形ではCEM形と比較してアノード電位が低下し、カソード電位は上昇していることが明らかである。反応雰囲気アルカリ性とするにより、アノードでのエタノール酸化、カソードでの酸素還元の間反応とともに過電圧が低減し、発電性能の向上に寄与したと考えられる。

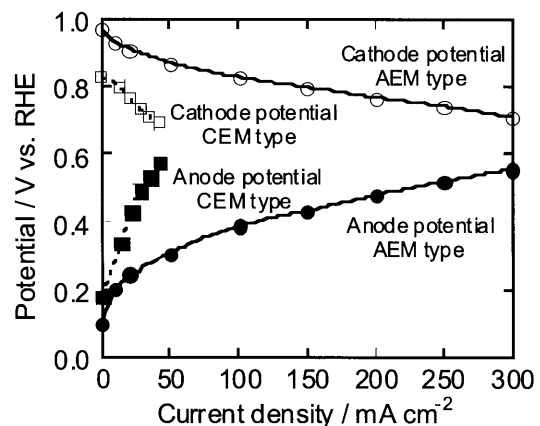
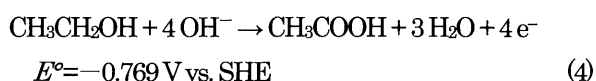


図5. エタノール燃料電池におけるアノード・カソード分極特性 (アノード: Pt-Ru、カソード: Pt、膜: AEM (●, ○) またはCEM (■, □) ) [8]

次に、エタノール燃料電池における反応生成物と燃料電池反応について考察した。AEM形エタノール燃料電池を一定電流密度下で作動し、アノード側からの排出液を中和した後、アセトアルデヒドと酢酸を酵素法により定量した[8]。AEM形では90%以上の酢酸と1%程度のアセトアルデヒドが検出されたのに対し、CEM形ではアセトアルデヒドと酢酸が1:1の割合で検出された。この生成物分析結果から、AEM形エタノール燃料電池の主たるアノード反応は、(4)式に示す4電子反応であることが明らかとなった。カソードの酸素還元反応((5)式)と組み合わせると、全反応は(6)式となり、AEM形エタノール燃料電池の理論起電力は1.172 Vと算出できる。



### 3.3 グルコース燃料電池

グルコースはバイオマスから直接得ることのできる糖類の代表であり、発酵などの過程を経ることなく直接グルコースを燃料として利用できれば、エネルギー変換過程全体の簡素化と省エネルギーに寄与できる。グルコースは毒性や可燃性などの安全上の問題が無い上、安価で取り扱いにも優れている。グルコースを燃料とするダイレクト発電は、酵素電極を使用するバイオ燃料電池を中心に検討されている[9]。これらのバイオ燃料電池では酵素反応の高い反応選択性を利用できるため、アノードとカソードを隔膜などで分ける必要がなく、小型化に優れている。そのため、生体内に存在するD-グルコースを利用する体内発電や、バイオセンサー、ペースメーカーなど医療用電源への応用が視野に入れられている[10]。バイオ燃料電池は当初、1 mW·cm<sup>2</sup>程度の低出力の例がほとんどであったが、近年メディエーターや電解液、電極構造などの検討により、最大出力密度10 mW·cm<sup>2</sup>以上の高性能化が達成されつつある[11]。

本稿では、アルカリ電解液中での非酵素反応に基づき、AEM形グルコース燃料電池を作製した[12]。アノードに0.5 M D-グルコース+0.5 M KOHを4 ml·min<sup>-1</sup>、カソードに加湿空気を100 ml·min<sup>-1</sup>で供給して得られたAEM形燃料電池の発電性能を、CEM形燃料電池において0.5 M D-

グルコース水溶液を供給した場合と比較して図6に示した。CEM形では開回路電圧0.86 V、最大出力密度1.5 mW·cm<sup>2</sup>であったが、AEM形ではそれぞれ0.97 V、20 mW·cm<sup>2</sup>と大幅に向上することが明らかとなった。アノード、カソード各々の分極特性を調べると、エタノール燃料電池の場合と同様、AEM形ではアノード反応、カソード反応ともに過電圧の低減が認められたが、特にアノード過電圧の低減がより顕著であった。

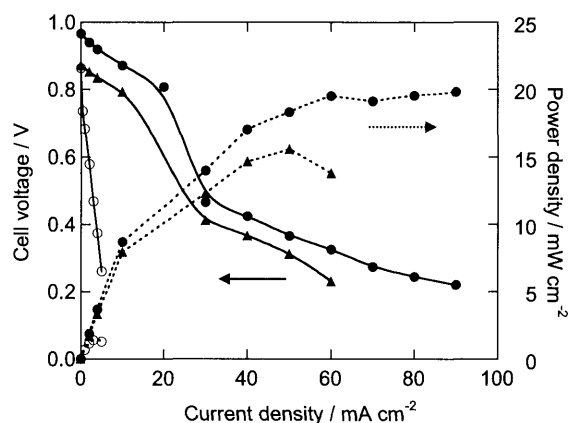
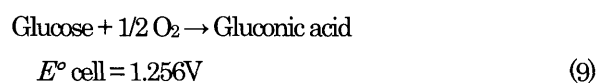
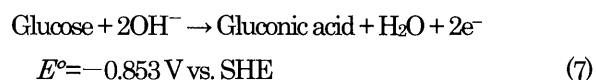


図6. グルコース燃料電池の常温常圧における電流密度-電圧特性および電流密度-出力密度特性(アノード: Pt-Ru、カソード: Pt、膜: AEM (●, ▲) またはCEM (○)、カソードガス: 加湿酸素100 ml·min<sup>-1</sup> (●, ○) または外気(自然拡散) (▲))

AEM形グルコース燃料電池の反応機構を推定するため、反応生成物の分析を行ったところ、アノード側から排出される主生成物はグルコン酸であった。従って、AEM形グルコース燃料電池のアノード反応は(7)式に示す2電子反応と考えられる。カソードの酸素還元反応((8)式)と組み合わせると、AEM形グルコース燃料電池の全反応は(9)式、理論起電力は1.256 Vと推定される。



AEM形グルコース燃料電池を図7に示すようなデモンストレーション用セルに組み込み、アノード側に0.5 M グルコース+0.5 M KOHを供給し、カソード側開口部より空気中の酸素を自然拡散させて、パッシブ発電を行った。その発電性能を、図6に合せて示した。発電性能

はカソード側に加湿酸素を $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ で供給したアクティブ発電の場合に比べてやや低下したが、その最大出力密度 $15 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ はグルコースを燃料としたバイオ燃料電池の最高出力レベルに相当している。

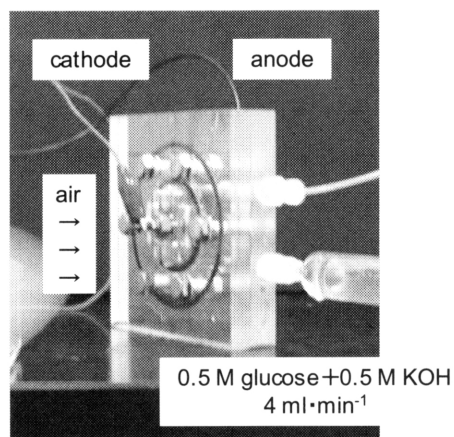


図7. パッシブタイプのグルコース燃料電池 (アノード: Pt-Ru、カソード: Pt、膜: AEM)

#### 4. まとめ

ダイレクト燃料電池に使用する新しい燃料探索の試みと、バイオ燃料のL-アスコルビン酸、エタノール、D-グルコースを燃料とするダイレクト燃料電池を、電解質膜にCEMとAEMを利用する2種類の発電方式で検討した結果について紹介した。

アスコルビン酸燃料電池では、アノードに金属触媒が不要でかつ安全性に優れた燃料電池を実現することができた。また、エタノールやグルコースを燃料とする場合には、アルカリ性雰囲気下における高い反応性を利用することを目的に、AEM形ダイレクト燃料電池を作製したところ、CEM形に比べて発電性能が飛躍的に向上することがわかった。

これらのダイレクト燃料電池のアノード反応は、アスコルビン酸からデヒドロアスコルビン酸への2電子反応、エタノールから酢酸への4電子反応、グルコースからグルコン酸への2電子反応であり、いずれの場合も常温作動ではC-C結合を切断して $\text{CO}_2$ まで完全酸化することは依然として困難である。そのため、現状では、燃料の持つエネルギー密度を最大限利用することができない上、実用に際しては廃液回収の問題も生じる。また、アルカリ性のAEMを電解質とした場合、空気中の $\text{CO}_2$ の影響を受けてイオン伝導性が低下する恐れも懸念される。今後、

これらの課題を克服するため、より多電子の酸化が可能で高活性な非貴金属系触媒の開発や、新しい電極構造の設計が望まれる。

#### 謝辞

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO) 産業技術研究助成事業(平成16年度採択)において実施いたしました。アニオン交換膜は、株式会社トクヤマよりご提供頂きました。関係各位に深謝いたします。

#### 参考文献

1. U. B. Demirci: *J. Power Sources*, **169**, 239-246 (2007).
2. N. Fujiwara, Z. Siroma, T. Ioroi, and K. Yasuda: *J. Power Sources*, **164**, 457-463 (2007).
3. J. S. Spendelow, and A. Wieckowski: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2654-2675 (2007).
4. N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma, Y. Miyazaki, and T. Kobayashi: *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A257- A259 (2003).
5. N. Fujiwara, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, and K. Yasuda: *Electrochem. Commun.*, **8**, 720-724 (2006).
6. N. Fujiwara, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, and K. Yasuda: *J. Power Sources*, **167**, 32-38 (2007).
7. S. Song, and P. Tsiakaras: *Appl. Catal. B: Environ.*, **63**, 187-193 (2006).
8. N. Fujiwara, Z. Siroma, S. Yamazaki, T. Ioroi, H. Senoh, and K. Yasuda: *J. Power Sources*, **185**, 621-626 (2008).
9. E. Katz, and I. Willner: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6803-6813 (2003).
10. A. Heller: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 209-216 (2004).
11. H. Sakai, T. Nakagawa, Y. Tokita, T. Hatazawa, T. Ikeda, S. Tsujimura, and K. Kano: *Energy Environ. Sci.*, **2**, 133-138 (2008).
12. N. Fujiwara, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, H. Senoh, and K. Yasuda: *Electrochem. Commun.*, **11**, 390-392 (2009).