

燃料電池における基本的有機化合物の反応

岡野 光俊*

The reactions of simple organic compounds in fuel cell systems

Mitsutoshi Okano*

The reactions of simple organic compounds in fuel cell systems were reviewed. These compounds include methanol, formaldehyde, and formic acid as C1 compounds, and ethanol, acetaldehyde, acetic acid, ethylene glycol, and oxalic acid as C2 compounds, and other C3 to C6 compounds such as 1-propanol, 2-propanol, glycerol, glucose, and ascorbic acid. The reactions were discussed not only in the viewpoint of energy production but also in the viewpoint of material production (electroorganic synthesis).

1. はじめに

燃料電池というと、水素と酸素により発電するものが非常に有名であるが、もっと様々な化合物が燃料として利用されていることが知られている。メタノール、^{1,2)}ホルムアルデヒド、^{3,4)}ギ酸、^{5,6)}エタノール、⁷⁻⁹⁾アセトアルデヒド、^{9,10)}酢酸、^{11,12)}エチレングリコール、^{13,14)}グルコース、¹⁵⁾スクロース、¹⁶⁾ソルビトール、¹⁶⁾アスコルビン酸、¹⁷⁾等が燃料として利用可能であることが知られている。自然から得られる環境にやさしい化合物や食品等に含まれる化合物を利用するなど、様々な考えに基づいた燃料の検討がなされている。^{18,19)}これらの研究の中では、しばしば、比較的複雑な化合物を燃料として扱うことになる。複雑な化合物の複雑な反応を理解し、さらに新たな燃料化合物と燃料電池の可能性を追求する上では、単純な化合物の反応の理解が欠かせない。

また、燃料電池系を利用して有機合成をしようという試みがある。²⁰⁻²³⁾燃料電池内の電極上においては有機化合物が反応するので、ここで起こっているのは有機電気化学反応であり、これを合成に利用するという考え方を持つならば、有機電解合成となる。有機電解合成は電気の利用して有機合成を行う大変魅力的な分野である。その魅力の解説については解説書²³⁾にゆずるが、欠点としては、電気(エネルギー)を使用するという点と支持電解質が必要であるという点である。燃料電池を利用してうまく系を構築できるならば、発電しながら合成できる可能性があり、支持電解質も高分子固体電解質膜がその役を果たすので、溶液中に溶解する必要がなくなる。つまり、燃料電池は、有機電解合成の新しい形としての役割を果たす大きな可能性を持つ。ここでも、様々な化合物の反応を扱うため、単純な化合物の反応の知見が重要となることは言うまでもない。

以上のように、燃料電池中における単純な有機化合物の

反応の情報は様々な観点から重要である。本レビューでは、それらの反応に関する情報を整理するとともに、その他の化合物についてはどのような反応が期待されるのかについても考察することを目的とした。

燃料電池には様々な形のものがあるが、¹⁾ここでは、原則として固体高分子形燃料電池を想定して話を進める。固体高分子形でも、カチオン交換膜を利用するものとアニオン交換膜を利用するものがあるが、特に断らない場合は、主流であるところのカチオン交換膜を利用した燃料電池である。また、電極触媒により反応が異なることは重要な問題であるが、特に断りが無い場合には、白金系触媒を想定していると理解されたい。

2. 水素の反応

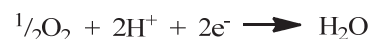
水素は、もっともシンプルな化学構造を持つ燃料であり、炭素を含まない燃料である。この点で、後述のメタノール等の有機化合物とは大きく異なる。まず、水素-酸素燃料電池の反応として知られている反応を確認しておきたい。

酸性電解液の場合：

負極(燃料極)



正極(酸素極)

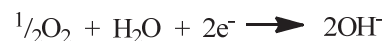


アルカリ性電解液の場合：

負極(燃料極)



正極(酸素極)



* 東京工芸大学工学部生命環境化学科/ナノ化学科教授
2013年9月24日 受理

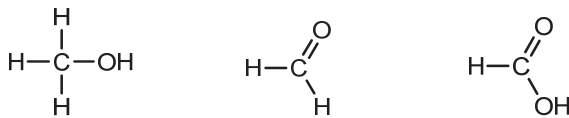
ごく一般的な Nafion® を使用するならば、膜中を移動するのは H^+ であり、酸性電解液の場合の反応式となる。

エネファーム（家庭用燃料電池コージェネレーションシステム）が都市ガス等のガスから水素を作って利用しているように、水素は炭化水素から作られることが多い。その場合、燃料気体内に不純物として一酸化炭素を含みやすい。この一酸化炭素が電極触媒（Pt）上に吸着し、電極反応を阻害することが知られている。これを防ぐため、第二の金属（Pd 等）を触媒として共存させることがしばしば行われる。この一酸化炭素による触媒被毒の問題は、以下に議論する炭素を含有するその他の燃料の反応を考える上で、常に意識されねばならない問題となっている。¹⁾

3. C 1 化合物の反応

燃料が水素である場合、水素は反応すると H^+ と電子に分れ、電子は電極を通り外部へ、 H^+ は高分子膜を通して空気極側へと移動する。つまり、燃料極側には排出すべきものが何も残らない。これとは異なり、ここ以降で議論される燃料の場合には、完全に反応したとしても二酸化炭素が残る。また、これ以降の燃料電池では、原則として、燃料は水溶液として供給されることを想定している。よって、燃料が完全に反応したとしても、少なくとも二酸化炭素と水の排出が必要ということになる。正極は、通常、酸素の還元による水の生成である。

ここで議論する化合物の構造式を図 1 に示した。



メタノール ホルムアルデヒド ギ酸

図 1 各 C 1 化合物の構造式

3. 1 メタノール

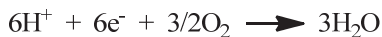
メタノールの反応はダイレクトメタノール燃料電池の実用化を目指した研究等により詳しく調べられている。

反応式は以下のようである。

負極（燃料極）



正極（酸素極）



メタノール分子はまず白金表面に吸着し、次いで白金の触媒作用によって H が比較的容易に順次脱離する。ホルムアルデヒドを経て CO となるが、これが白金に強く吸着した形で残る。この CO の吸着が次のメタノール分子の吸着を阻害する。^{1,24)}つまり、水素を燃料とする燃料電池における不純物としての CO と同じ問題が生じる。

この CO を CO_2 として取り除くためには、当然のことながら O が必要で、その供給源が重要となるが、通常は水と

なる。水が解離吸着することにより生じる OH が CO と結びつく反応が重要とされている。水の解離吸着は白金上では起こりにくいため、Ru などの第 2 の金属を共存させることにより、反応が促進されると報告されている。

燃料極の反応に水が関与するという事実は重要で、燃料と水の比率の変化や水を共存させない運転を行えば、反応が異なってくる可能性を示している。メタノールの反応式ではメタノールと水は 1 対 1 であるが、燃料中に含まれる炭素数が大きくなると、必要となる水分子の数も大きくなる。ただし、ここで議論しているのは、燃料化合物が完全に二酸化炭素まで酸化される場合である。例えば、メタノールがホルムアルデヒドになるだけならば、水の共存は反応式の上で必要ないことは明白である。

3. 2 ホルムアルデヒド

ホルムアルデヒドを燃料とする燃料電池はもちろん報告されているが、^{3,4)}ホルムアルデヒドが人体にとって有害な化合物であるためもあり、これの実用化を考える人はいないはずである。燃料電池の燃料として反応することを利用して、有害物質であるホルムアルデヒドを検知するセンサーとして利用できないか検討した報告がある。⁴⁾

メタノール燃料電池においてホルムアルデヒドが生成することが知られており、メタノール燃料電池の研究において、ホルムアルデヒドに関する議論がしばしば行われる。メタノールからホルムアルデヒドへの変化はきわめて容易で、開回路状態で発電していない燃料電池を通すだけでも、排出溶液にホルムアルデヒドが含まれることが知られている。²⁵⁾メタノールが最終的に、一酸化炭素と水素となって吸着する事実から明らかなように、ホルムアルデヒドは、電気化学的な反応を起こさずとも一酸化炭素と水素へと解離する。

電解合成の観点で考えるならば、明らかに触媒活性が高すぎて、生成物（アルデヒド）を分解してしまう状況にある。

3. 3 ギ酸

ギ酸は、高い開回路電圧が得られ、燃料のクロスオーバー（燃料化合物が固体電解質膜を通り抜けて正極側に至る現象のこと）が低い、分子量の割に得られる電子の数が少ない。毒性が比較的低いと書かれた論文もあるが、皮膚や目への刺激は強く、その他の問題もあり、注意が必要である。

並行する二つの反応経路があるとされている。⁵⁾一つは、脱水素と二酸化炭素の発生で、最も望ましい反応と理解されている。このような反応が可能なのは、メタノールやアルデヒドと異なり、炭素 1 に対して酸素 2 を有し、そのまま二酸化炭素を生成できるからである。もう一つの経路は、ギ酸が脱水して一酸化炭素と水を生成する経路である。メタノール等で問題になっているように、ここでも触媒表面を害する一酸化炭素が生成する。

ギ酸についても、ホルムアルデヒドと同様、開回路状態

で発電していない燃料電池にメタノールを通すだけで、排出液に含まれてくると報告されている。²⁵⁾前述のように、メタノールからギ酸が生成するためには水の関与が必要であるが、適切な条件下では比較的容易であることを示す結果と言える。

4. C 2 化合物の反応

全ての C 2 化合物が炭素-炭素結合を持つわけではないが、エタノールをはじめとする典型的化合物は炭素-炭素結合を持つ化合物である。ここでは、この炭素-炭素結合がいかにか切断されるかに注目する必要がある。

ここで議論する化合物の構造式を図 2 に示した。

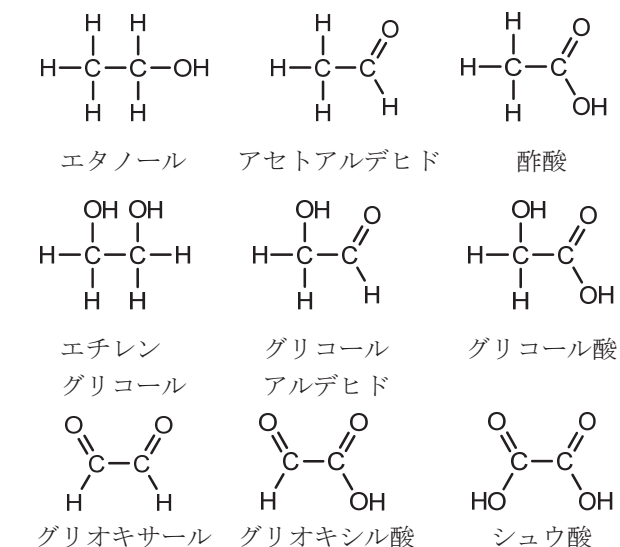


図 2 各 C 2 化合物の構造式

4. 1 エタノール

エタノールはメタノールのような毒性がなく、バイオマスから生産できるという特徴がある。また、ダイレクトメタノール燃料電池において大きな問題と考えられている燃料のクロスオーバーについても、メタノールより少ないことが知られている。クロスオーバーの量は燃料化合物の様々な性質により決まるものであるが、分子量が大きくなればクロスオーバーが少なくなる傾向がある。

エタノールからは容易にアセトアルデヒドが生成すると考えられている。特に高濃度のエタノールを使った条件ではアセトアルデヒドが生成しやすいとされている。この段階では、炭素-炭素結合は切れていないことになる。しかし、低濃度のエタノールを使った条件では、二酸化炭素が生成することが知られている。⁷⁾

エタノールの完全な反応を理解するためには、中間生成物であるアセトアルデヒドの反応を理解することが必要となる。

4. 2 アセトアルデヒド

アセトアルデヒドの反応はやや複雑である。複雑ということは、条件により生成物の割合も変化することを意味す

る。

最初の反応は、炭素-炭素結合が開裂するかしないかにより、大きく二つの経路を考えることができる。

炭素-炭素結合が開裂しない場合、水分子からの酸素の助けをかりて酢酸へと変化する。⁹⁾

炭素-炭素結合が開裂する場合は、まず、二つの吸着種 CH_3 と CHO となる。 CH_3 は H と出会って CH_4 となるか、別の CH_3 と出会って CH_3CH_3 となる (CH_3CH_3 は CH_4 ほど生成しない)。 CHO は、H を失えば CO となる。そうならずに、水の助けをかりてギ酸へと変換し、二酸化炭素へと変化する経路も提案されている。²⁶⁾ 少なくない量の CH_4 の生成を報告する文献があるが、上述のメカニズムからすると、 CO_2 に匹敵するぐらいの量の CH_4 が生成することになる。まだ解明されていないメカニズムがあることが示唆される。 CH_3 が別途生成した OH と反応して一度メタノールとなり、反応していくと考えると良いのかもしれない。

文献 26 に反応メカニズムを描いた図が報告されており、大変わかりやすいので、興味のある方は是非参照されたい。アセトアルデヒドのみでなく、本レビュー全体の理解のために有益である。

4. 3 酢酸

酢酸は大変反応性が低く、実質的には反応しないと考えられている。¹²⁾例外として、酢酸を SOFC へ燃料として供給する研究があるが、大変高温であり、反応する前に別の化合物に変化していると考えられる。¹¹⁾酢酸の反応性が非常に低いということは事実なのであろうが、アセトアルデヒドの反応においては触媒上に CH_3 の形の吸着種ができる反応が想定されており、これが事実であるならば、酢酸の場合にも、 CO_2 が抜けて CH_3 と H が吸着種となる反応が起きておかしくない。

酢酸は燃料電池における燃料化合物の完全利用という観点からするならば、その生成をさけることが望ましい化合物ということになる。

逆に、有機電解合成の観点からするならば、酢酸とその類似のカルボン酸は合成ターゲットとして有望であることを意味している。

4. 4 エチレングリコール

キシリトールやソルビトールといった糖アルコール (全ての炭素にヒドロキシ基がつく化合物) の反応を考える上で、エチレングリコールの反応は基礎となる知識を与えると考えられる。

炭素-炭素結合を持つ化合物としては、エタノールと比較しても、完全に反応しやすいと報告されている。¹⁴⁾また、別の研究者も二酸化炭素の発生により完全分解を示している。²⁷⁾燃料電池から離れた有機電気化学の文献を見ても、電解酸化反応によりジオールの中間の炭素-炭素結合が切れる反応が報告されている。²⁸⁾ただし、開裂しながら 2 分子のアルデヒドを生成して、さらに分解していくのか?先にジケトンへと変換し、それから解離吸着を起こすのかに

については、明確な実験結果がない。2,3-ブタンジオールについて行った我々の燃料電池系での実験では、ヒドロキシケトンとジケトンが検出されているので、炭素-炭素結合の開裂はジケトンとなった後と考えられる。²⁹⁾別の有機電気化学の文献には、開裂を起こさずにジオールの一方のみを反応させてヒドロキシケトンを合成する報告もあり、興味がつきない。³⁰⁾

一方、炭素-炭素結合の開裂をさけて、エネルギーを得ながらグリコール酸やシュウ酸を合成しようとする研究があり興味深い。アルカリ性雰囲気を保つことが重要とされる。³¹⁾

4. 5 シュウ酸

ギ酸と同じように、分子量の大きさに対して得られる電子数が少ないので燃料としての興味が希薄であり、研究例は非常に限られている。反応はスムーズであり、特段の工夫をしなくてもかなり高い燃料の利用率となるとの報告がある。¹⁴⁾

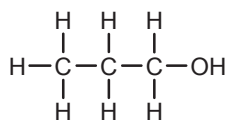
4. 6 その他のC2化合物

C2の両方の炭素原子にヒドロキシ基、アルデヒド基、カルボキシ基のいずれかが付いた化合物で考えるならば、前述のエチレングリコールとシュウ酸の他に、グリコールアルデヒド、グリコール酸、グリオキサール、グリオキシル酸が考えられる。

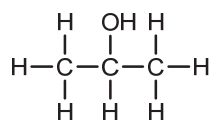
研究報告は限られている。それらの反応は、既に議論された化合物の反応により、推測可能であると考えられる。

5. C3以上の化合物の反応

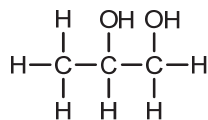
ここで議論する化合物の構造式を図3に示した。



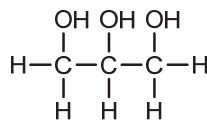
1-プロパノール



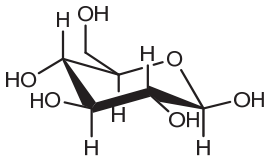
2-プロパノール



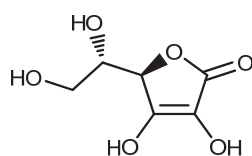
プロピレングリコール



グリセロール



グルコース



アスコルビン酸

図3 C3以上の化合物の例

5. 1 1-プロパノールと2-プロパノール

ジオールにおける炭素-炭素結合の切れやすさのような

特別な理由がないので、1-プロパノールが完全に反応して二酸化炭素になるのは容易ではない。燃料として考えるならば、エタノールに全ての面で負けるという訳ではないが、魅力はない。しかし、有機電解合成の観点からならば、反応性の低さは、生成物の得やすさにつながるので、魅力が増大することになる。

エタノールの反応でエタノールが検出されるような条件では、1-プロパノールの反応でプロパノールが検出されることが報告されている。³²⁾同時に二酸化炭素の生成が報告されているので、1-プロパノールの炭素-炭素結合はいずれも切断されうるものであることがわかる。

2-プロパノールは、アセトンを与える。³²⁾エタノールや1-プロパノールの場合に二酸化炭素が検出されるような条件であっても、2-プロパノールの場合には二酸化炭素は検出されず、アセトンのみが検出されている。つまり、有機電解合成の観点では、アセトンのようなケトン類を合成ターゲットとしやすいことを意味している。実際、我々の研究室では、2-ブタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノールといった各種2級アルコールからの対応するケトンの合成がスムーズに行われることを確認している。³³⁾

5. 2 プロピレングリコール

プロピレングリコールを燃料とする燃料電池に関する報告は特許関係資料の中には認められるが、論文では見当たらない。エチレングリコールと同様にヒドロキシ基のつく二つの炭素の間の結合が開裂する反応が優先的に起こると考えられる。

5. 3 グリセロール (グリセリン)

バイオディーゼルの副産物として得られる化合物である。不純物を含むものであり、処理や転用の方法が求められている。燃料としての利用や別の化合物に導くことができるならば大変有意義である。

エチレングリコール同様に反応すると考えられている。¹³⁾しかし、陰イオン交換膜を使ったアルカリ条件の論文が多く、通常陽イオン交換膜を使ったメタノールの反応と比較できるような論文が見つからない。

陰イオン交換膜を使った研究では、触媒や条件を選ぶと二級のヒドロキシ基のみが反応し、ジヒドロキシアセトンを選択的に生成できるとする報告もあり興味深い。²²⁾前出の1-プロパノールと2-プロパノールでは、2-プロパノールの方が高い開回路電圧を与えるので、末端の一級アルコールよりも二級アルコールの方が、反応性が高いという見方もできる。しかし、TEMPOを使用した有機合成の反応では、一級と二級のヒドロキシ基を両方持つ化合物において、一級アルコール部分のみを選択的に反応させることも知られており興味がつきない。

5. 4 グルコース

グルコースの構造を図3に示した。これはグルコースがとりうる構造(6員環の一つ)の一つにすぎず、5員環や

直鎖の構造もとる。直鎖構造においては末端にアルデヒド基があり、環状構造の時にはそのアルデヒド基はなく、図3のようにヘミアセタールの構造になっている。いずれの構造にあろうとも、構造中に多くのヒドロキシ基を持つことには変わりはないので、グルコースが基本的に通常の白金等の触媒上で反応することは間違いない。さらに言うならば、ヒドロキシ基はヴィシナル（隣接して存在する）の形なので、炭素-炭素結合の切断も十分に期待できる構造と理解できる。ただし、これまで議論してきた化合物と比較すると圧倒的に分子量が大きい。一つの分子からとれる電子の数は多いものの、分子の拡散が遅いなどの違いが考えられる。

グルコースの電解酸化反応は酸性や中性の雰囲気よりもアルカリ性の雰囲気において速いとされており、固体高分子形燃料電池ではなく、アルカリ形燃料電池において燃料として多く検討されている。しかしながら、固体高分子形においても全く反応しないという訳ではない。¹⁶⁾

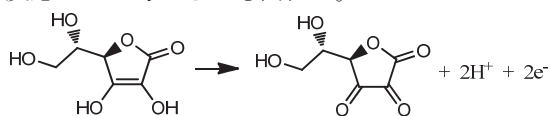
グルコースはデンプンやセルロースの構成要素であり、自然界から得ることも比較的容易であるので、グルコースからエネルギーや社会に有用な物質を得られるならば、環境面から考えても望ましい。

5. 5 ビタミンC (アスコルビン酸)

ビタミンCは還元力が強い化合物であり、高い電圧と大きな電流値を金属触媒なしでも比較的容易に得られるため、大変興味深い。果汁に豊富に含まれる他、ジュースなどの酸化防止剤としても大量に利用されており、身の回りに豊富に存在する化合物である。

また、メタノール等が危険物であるのに対し、白色粉末であるビタミンCは安全で、航空機中への持込等を想定しても興味深いことが指摘されている。¹⁷⁾

反応式を見ると、この反応はヴィシナルなOHの反応であり、その間の炭素-炭素結合が開裂する反応であることがわかる。この意味でエチレングリコールの延長線上にある反応として考えるのも面白い。



6. まとめ

このレビューで扱っているのは、全て水溶液中での反応である。有機電解合成の観点で言うならば、水溶性の化合物のみでなく、様々な有機化合物を溶解できる有機溶媒の使用が魅力的である。この実現のためには、有機溶媒で使用できる電解質膜の開発が必要である。ただし、溶液を使用せず、100℃以上の高温において、気体の有機化合物と水蒸気を供給して反応させる方法の報告もある。²⁰⁾

ここまで様々な化合物の反応を見てきたが、一言で言うならば、どんな炭素-炭素結合でも切断できるように見える。問題はその反応が容易か容易でないかと言える。触媒

や反応条件の選択が重要と言えよう。エネルギー目的なら完全に二酸化炭素まで分解する活性の高い触媒、有機電解合成が目的ならばほどほどのところで反応が停止する触媒ということになる。

電解合成を考慮する場合には、溶液を循環する条件か否かも重要である。通常、燃料溶液を循環しない場合、燃料（原料）化合物を100%反応させることは難しい。溶液を循環する条件では、反応生成物が原料よりも反応性が低い場合にのみ生成物の蓄積が見られる。循環しない条件では、生成物の反応性が高くても合成できる可能性がある。

有機電解合成の観点では、反応の進行度が重要である。反応が十分に進行しないと、原料、（場合により中間生成物）、生成物の混合溶液となり、反応後に、混合物の中から目的の化合物を単離するために手間がかかることになる。

参考文献

- 1) 渡辺政廣 実力養成化学スクール 燃料電池 丸善：東京, 2005.
- 2) 森本 友 豊田中央研究所R&D レビュー 1998, 33, 43.
- 3) Yamaguti, K.; Machida, K.; Enyo, M. *J. Appl. Electrochem.* 1989, 19, 336.
- 4) Sun, W.; Sun, G.; Qin, B.; Xin, Q. *Sensors and Actuators B* 2007, 128, 193.
- 5) Shen, L.; Li, H.; Lu, L.; Luo, Y.; Tang, Y.; Chen, Y.; Lu, T. *Electrochim. Acta* 2013, 89, 497.
- 6) Saez, A.; Exposito, E.; Solla-Gullon, J.; Montiel, V.; Aldaz, A. *Electrochim. Acta* 2012, 63, 105.
- 7) Taneda, K.; Yamazaki, Y. *Electrochim. Acta* 2006, 52, 1627.
- 8) Almeida, T.; Palma, L.; Leonello, P.; Morais, C.; Kokoh, K.; Andrade, A. *J. Power Sources* 2012, 215, 53.
- 9) Katayanagi, Y.; Yamazaki, Y. *Electrochemistry* 2010, 78, 976.
- 10) Takeda, K.; Yamazaki, Y. *J. Power Sources* 2006, 157, 177.
- 11) Kaklidis, N.; Pekridis, G.; Besikiotis, V.; Athanasiou, C.; Marnellos, G. *Solid State Ionics* 2012, 225, 398.
- 12) Antoniassi, R.; Oliveira Neto, A.; Linardi, M.; Spinace, E. *Int. J. Hydrogen Energy* 2013, 38, 12069.
- 13) Marchionni, A.; Bevilacqua, M.; Bianchini, C.; Chen, Y.-X.; Filippi, J.; Fornasiero, P.; Lavacchi, A.; Miller, H.; Wang, L.; Vizza, F. *ChemSusChem* 2013, 6, 518.
- 14) Peled, E.; Duvdevani, T.; Aharon, A.; Melman, A. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2001, 4, A38.
- 15) Basu, D.; Basu, S. *Electrochim. Acta* 2010, 55, 5775.
- 16) 安田有希 東京工芸大学工学部卒業論文 2013.
- 17) Fujiwara, N.; Yamazaki, S.; Siroma, Z.; Ioroi, T.; Yasuda, K. *J. Power Sources* 2007, 167, 32.
- 18) 岡野光俊 東京工芸大学工学部紀要 2011, 34, 78.
- 19) 岡野光俊 東京工芸大学工学部紀要 2012, 35, 103.
- 20) Ohtsuka, K.; Shimizu, Y.; Yamanaka, I. *J.C.S., Chem.*

- Commun.* **1988**, 1272.
- 21) Malhotra, S.; Datta, R. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3058.
- 22) Kwon, Y.; Birdja, Y.; Spanos, I.; Rodriguez, P.; Koper, M. *ACS Catal.* **2012**, *2*, 759.
- 23) 淵上寿雄 有機電解合成の基礎と可能性 CMC : 東京, **2009**.
- 24) 渡辺正、金村聖志、益田秀樹、渡辺正義 電気化学 丸善 : 東京, **2001**.
- 25) 戸塚和秀、渡辺正五、原口忠男 紛体工学会誌 **2006**, *43*, 92.
- 26) Kokoh, K.; Hahn, F.; Belgsir, E.; Lamy, C.; Andrade, A.; Olivi, P.; Motheo, A.; Tremiliosi-Filho, G. *Electrochim. Acta* **2004**, *49*, 2077.
- 27) Falase, A.; Main, M.; Garcia, K.; Serov, A.; Lau, C.; Atanassov, P. *Electrochim. Acta* **2012**, *66*, 295.
- 28) 鳥居 滋 有機電解合成 講談社サイエンティフィク : 東京, **1981**.
- 29) 岡野光俊、杉山豪郷 unpublished data.
- 30) William, J.; Muriyama, M.; Onomura, O. *Electrochemistry* **2013**, *81*, 374.
- 31) Xin, L.; Zhang, Z.; Qi, J.; Chadderton, D.; Li, W. *Appl. Cat. B Environ.* **2012**, *125*, 85.
- 32) Wang, J.; Wasmus, S.; Savinell, R. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 4218.
- 33) 竹内健人 東京工芸大学工学部卒業論文 **2013**.