固体高分子形燃料電池の拡散インピーダンス解析による カソード電極触媒表面の水膜厚さの推定*

星 子 琢 也^{*1}, 中 島 裕 典^{*2}
許 斐 敏 明^{*3}, 北 原 辰 巳^{*2}

Estimation of Water Layer Thickness at the Cathode Catalyst Layer Surface of Polymer Electrolyte Fuel Cells from Diffusion Impedance Analysis

Takuya HOSHIKO, Hironori NAKAJIMA^{*4},
Toshiaki KONOMI and Tatsumi KITAHARA

^{*4} Department of Mechanical Engineering Science, Faculty of Engineering, Kyushu University,
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

We have analysed the diffusion impedance of a polymer electrolyte fuel cell (PEFC) by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). As a result, we derive oxygen diffusion distance δ adjacent to the cathode electrode (catalyst layer) assuming planar oxygen diffusion in a thin water layer unlike the conventional flooded-agglomerate model and gas phase diffusion model in a gas diffusion layer. The experimental results and their analyses show that δ agrees with a value reported from our previous ex-situ measurement. Moreover, δ gives reasonable concentration overpotentials. Increasing current density and gas humidification brings about the growth of δ . It supports that δ corresponds to the thickness of the accumulated product water in liquid state at the cathode electrode. Thus EIS analysis of the diffusion impedance can be used to diagnose the water accumulation at the cathode electrode. This result enables the prediction of the flooding and drying-up of PEFCs and assures their stable operation.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Cathode, Catalyst, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Diffusion, Diagnosis, Flooding, Drying-Up

1. 結 言

近年, 将来の石油枯渇に備えて, これに代わる種々の新エネルギー源と, その有効利用のためのデバイスの開発が進められている。中でも燃料電池は電気エネルギーを高効率で生成でき, 次世代のエネルギーデバイスとして研究が盛んに行われている。特に燃料として水素を直接供給する固体高分子形燃料電池 (以下 PEFC) は, 使用する場所での有害物質排出が皆無であり, 自動車の動力源として多くのメリットを有する。

しかし PEFC 実用化にはなお課題が残されている。代表的な問題のひとつが, 生成水がガス拡散層 (GDL), ガス流路, 及び電極 (触媒層) 上を閉塞する現象 (フラディング) による電極への酸素輸送量の低下であり, これはしばしば急激な出力低下や運転停止を引き起こす。PEFC を実用動力源として運用するためには, フラディングを未然に防ぎ, 安定した出力を得ること

とが不可欠である。

PEFC の解析方法として電気化学インピーダンス分光法 (EIS) が幅広く用いられているが, 著者らは特に, PEFC を抵抗要素と容量要素により構成される電気等価回路としてモデル化し, 各抵抗要素における過電圧を EIS によって分離する手法を開発してきた⁽¹⁾⁻⁽³⁾。しかし拡散過程のインピーダンスに関しては, 経験的に抵抗, 容量の並列回路でモデル化されてきたものの, 実際の拡散過程との対応を検討した例は少ない。

また拡散過程のインピーダンスについては, ナノメートルオーダーの電解質膜中の拡散モデルである Flooded-Agglomerate モデル⁽⁴⁾や, GDL 内の気相中の拡散モデル⁽⁵⁾に基づいた解析が提案されているものの, 定説となるモデルはなく, 未だ解明されていない。

本論文では, 有限拡散のインピーダンスの理論式を考慮した等価回路を使用し, また既存のモデルに替わる新たなモデルに基づいて拡散過程のインピーダンスを解析し, 電極上の蓄積水量が推定できることを明らかにする。さらに, 従来検討されていなかった, 拡散過程のインピーダンスの経時変化について調べる。蓄積水量の測定がオンボードの EIS の実施によって可能

* 原稿受付 2007 年 10 月 1 日。

^{*1} 正員, 九州大学大学院工学府 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。

^{*2} 正員, 九州大学大学院工学研究院。

^{*3} 正員, フェロー, 九州大学大学院工学研究院。

E-mail: nakajima@mech.kyushu-u.ac.jp

Fig. 1 Equivalent circuit of PEFC polarization

になれば、運転中の PEFC のフラッディングやドライアップをいち早く検知し、深刻な出力低下に至る前に防止措置を取れるようになると期待できる。

2. 測定原理

2.1 PEFC の等価回路と EIS 本論文では特にカソードに注目しているため、従来の手法⁽¹⁾に従えば、等価回路は図 1 (a) のようになる。

図 1 において、Z はインピーダンス、R は抵抗、C は電気容量を表す。また添え字 ohm はオーム抵抗、act は活性化過程、dif は反応物の拡散過程を意味し、それぞれの回路要素がいずれの現象に対応するかを示している。

等価回路の各パラメータを仮定すると、その回路のもつインピーダンスが Cole-Cole プロットの形で得られる。これが測定結果と一致するようにフィッティングを行い、各パラメータを決定する。本論文では Scribner 社の解析用ソフトウェア Z-View を用いて非線形最小自乗法 (CNLS) によるフィッティングを行う⁽⁶⁾。

本論文では図 1 (a) の従来の等価回路の他に、(C_{dif}, R_{dif}) を有限拡散のインピーダンス Z_{dif} ⁽⁶⁾⁽⁷⁾に置き換えた図 1 (b) の等価回路を考え、より測定結果と一致するものを解析に用いる。

2.2 酸素拡散距離 δ 本論文では初期的検討としてカソードでの酸素拡散が平面拡散であると仮定する。平板電極上の拡散インピーダンス⁽⁶⁾⁽⁷⁾は

$$Z_{dif} = -\frac{1}{A_{act}} \frac{\partial \eta}{\partial c_{O_2}^{elec}} \frac{1}{4F} \frac{\tanh\left(\delta \sqrt{j\omega D}\right)}{\sqrt{j\omega D}} \quad (1)$$

ここで A_{act} は実反応面積、 η_{dif} はカソード濃度過電圧、 $c_{O_2}^{elec}$ は電極表面における酸素分子濃度、 F はファラデー定数、 δ は酸素拡散距離、 D は酸素拡散係数、 j は虚数単位、 ω は角周波数を表す。一方、物質輸送を考慮した電流-過電圧の関係式⁽⁸⁾は、次式のようにおける。

$$i = i_0 \frac{c_{O_2}^{elec}}{c_{O_2}^{bulk}} \exp\left(\frac{\alpha F \eta_{act}}{R_G T}\right) \quad (2)$$

ここで R_G は気体定数、 T はセルの運転温度 (絶対温度)、 $c_{O_2}^{bulk}$ は酸素分子のバルク濃度である。式 (2) を

変形してカソード過電圧 η を左辺に移すと

$$\eta = \frac{R_G T}{\alpha F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) + \frac{R_G T}{\alpha F} \ln\left(\frac{c_{O_2}^{bulk}}{c_{O_2}^{elec}}\right) \quad (3)$$

右边第 1 項が活性化過電圧、第 2 項が濃度過電圧であるので、

$$\eta_{dif} = \frac{R_G T}{\alpha F} \ln\left(\frac{c_{O_2}^{bulk}}{c_{O_2}^{elec}}\right) \quad (4)$$

$c_{O_2}^{bulk}$ を一定とみなして両辺を $c_{O_2}^{elec}$ で偏微分すれば

$$\frac{\partial \eta_{dif}}{\partial c_{O_2}^{elec}} = -\frac{R_G T}{\alpha F} \frac{1}{c_{O_2}^{elec}} \quad (5)$$

式 (1) に (5) を代入して整理すると

$$\begin{aligned} Z_{dif} &= \frac{1}{A_{act}} \frac{R_G T}{4\alpha F^2} \frac{1}{c_{O_2}^{elec}} \frac{\delta}{D} \frac{\tanh\left(\delta \sqrt{j\omega D}\right)}{\delta \sqrt{j\omega D}} \\ &= R_{dif} \frac{\tanh\left(\delta \sqrt{j\omega D}\right)}{\delta \sqrt{j\omega D}} \end{aligned} \quad (6)$$

これは図 1 (b) の Z_{dif} の理論式である。CNLS フィッティングを行い、式 (6) と比較することで、酸素拡散距離が得られる。

ここで、式 (6) を $\delta \sqrt{j\omega D}$ について Taylor 展開して 2 次以上の項を消去すれば、

$$Z_{dif} = \frac{1}{A_{act}} \frac{R_G T}{4\alpha F^2} \frac{1}{c_{O_2}^{elec}} \frac{\delta}{D} \left(1 - j\omega \frac{\delta^2}{3D}\right) \quad (7)$$

一方、図 1 (a) の (R_{dif}, C_{dif}) 並列回路のインピーダンスは、低周波数域で ω が十分小さく $\omega \ll 1/R_{dif}C_{dif}$ のとき、近似的に以下の式が得られる。

$$Z_{dif} = R_{dif} (1 - j\omega R_{dif} C_{dif}) \quad (8)$$

式 (7)、(8) より、

$$\delta = \sqrt{3DR_{dif}C_{dif}} \quad (9)$$

と置くことにより、低周波数域では図 1 (b) の回路が図 1 (a) の回路に近似できる。

2.3 水中の酸素分子のバルク濃度 $c_{O_2}^{bulk}$ Mann らの Henry 則に関する報告⁽⁹⁾によれば、電極上の水に対する酸素の溶解度について、以下の実験則が成り立つ。

$$c_{O_2}^{bulk} = \frac{P_{O_2}(\text{atm})}{A \exp\left(-\frac{B}{T(K)}\right)} \quad (\text{mol cm}^{-3}) \quad (10)$$

ここで P_{O_2} は酸素分圧、 A 及び B は定数であり、 $273 \text{ K} < T < 318 \text{ K}$ のとき $A = 1.34 \times 10^8$ 、 $B = 1540$ 、 $318 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$ のとき $A = 5.08 \times 10^6$ 、 $B = 500$ である。本論文ではこの式を採用している。

2.4 流路内平均酸素分圧 $P_{O_2}^{\text{mean}}$ セル内の酸素分圧については、反応による酸素消費の影響を考慮して流路内平均酸素分圧 $P_{O_2}^{\text{mean}}$ を求め、計算に用いる。まず、流路入口での酸素分圧 $P_{O_2}^{\text{in}}$ は

$$P_{O_2}^{\text{in}} = 0.21 (P - \phi P_{H_2O, \text{sat}}) \quad (11)$$

ここで P はカソードガスの全圧（本論文では大気圧）、 $P_{H_2O, \text{sat}}$ は絶対温度 T での飽和蒸気圧、 ϕ は供給カソードガスの相対湿度である。次に流路出口での酸素分圧 $P_{O_2}^{\text{out}}$ は、

$$P_{O_2}^{\text{out}} = P_{O_2}^{\text{in}} \left(\frac{\lambda - 1}{\lambda - 0.21} \right) \quad (12)$$

ここで λ は利用率の逆数である。したがって

$$P_{O_2}^{\text{mean}} = \frac{P_{O_2}^{\text{in}}}{2} \left(1 + \frac{\lambda - 1}{\lambda - 0.21} \right) \quad (13)$$

なお、反応で生じた水のうちいくらかは水蒸気としてカソードガス中に溶解込み、相対湿度を増大させるが、供給時点で飽和状態であればこの酸素分圧の低下は無視できると考えられる。

3. 実験

3.1 実験装置 PEFC には ElectroChem 社製 FC05-01SP-REF を用いた。流路形状は5列3連サーペンタイン形で、アノード側セパレータに可逆水素電極 (RHE) 用流路が備わっている。膜電極接合体 (MEA) に Japan Gore-Tex 社製 PRIMEA 5570 (膜厚 30 μm 、電極面積 4.2 cm^2 、白金担持量 0.3 mg cm^{-2} 、RHE 用触媒付) とし、GDL は SGL 社製 SIGRACET GDL24BA を、ガスケットは厚さ 100 μm のものを両極のセパレータ・MEA 間に使用した。GDL については表 1 に諸元を示す。

この PEFC を東陽テクニカ社製ガス供給装置 890-G1S0 に接続し、アノードには 99.95% 水素を、カソードには工業用の乾燥空気を、それぞれ高圧ボンベから対向流で供給して運転した。供給ガス相対湿度は 890-G1S0 の加湿器温度を変えることで任意に設定できる。温度設定の誤差は $\pm 1^\circ\text{C}$ である。負荷電流は Scribner 社製電子負荷器 890CL によって制御し、インピーダンスの測定には小野測器社製 FFT の DS2000 シリーズを使用した。

なお、交流インピーダンス測定は作用極をカソード、対極をアノード、参照極を RHE とし、周波数 5k~0.40 Hz、振幅 10 mV で行った。

3.2 実験条件 表 2 に実験条件を示す。なお、背圧は大気圧である。

Fig. 2 Measured impedance spectra of the PEFC at the experiment No.1

各実験において、まず窒素供給による温度調節の終了後直ちに燃料・酸化剤を供給し、起電力が準定常状態となった時点と $t = 0 \text{ s}$ と定める。その後実験条件に定めた電流密度に負荷を調整して、電圧安定後 300 秒ごとに EIS を実施した。アノードの水素利用率は実験 1, 2 で 17.5%, 3~5 で 35%, カソードの酸素利用率は実験 1, 2 で 10%, 3~5 で 20% に相当する。

4. 結果と考察

4.1 等価回路の選定 図 2 は実験 1 において $t = 1380 \text{ s}$ から 25 分ごとに測定されたインピーダンスの Cole-Cole プロットである。時間の経過とともにインピーダンスが低周波数域で大きくなっていくことがわかる。

図 3 は実験 1, $t = 3180 \text{ s}$ において測定されたインピーダンスのフィッティング結果である。式 (8) に対応する図 1(a) の等価回路と、式 (6) に対応する図 1(b) の等価回路によるフィッティングを比較すると、(a) の等価回路を使ったフィッティングでは低周波数域で誤差が大きいが、(b) の等価回路を用いた場合には測定周波数全域に亘って誤差の少ないフィッティングが可能だとわかる。このことから、2.2 節の近似により、図 1(a) の回路を用いて近似的なフィッティングは行えるが、より正確なフィッティングを行うために実験結果の解析には図 1(b) の等価回路を用いる。

4.2 酸素拡散モデルの検討 図 4 は実験 1 について式 (6) から計算した酸素拡散距離 δ を示したものである。式 (6) 中の酸素拡散係数 D は酸素がどの物質中を拡散するかによって依存するため、酸素の拡散過程として (1) 水中 (2) 電解質中の 2 通りを想定し、比較している。(1) については報告値⁽¹²⁾から $D = 4.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とし、(2) については PRIMEA5570 のデータが得られなかったため、Zhang ら⁽¹³⁾ の Nafion117 につ

Table 1 GDL characteristics. Air permeability is measured by Gurley method. PTFE (Poly Tetra Fluoro Ethylene) is hydrophobic material

GDL name	SIGRACET GDL24BA
Type	paper
Thickness (μm)	190 ± 30
Through-plane air permeability (cm s^{-1})	60 ± 25
Areal weight (g m^{-2})	54 ± 10
Through-plane spec. electrical resistance ($\text{m}\Omega \text{ cm}^2$)	< 10
PTFE content (wt%)	5

Table 2 Experimental conditions

No.	Cell temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Current density (A cm^{-2})	Mass flow rate ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	Relative humidity (%)
1	40	50	Anode:8.4 / Cathode:34.9	100
2	40	50	Anode:8.4 / Cathode:34.9	0
3	40	100	Anode:8.4 / Cathode:34.9	100
4	40	100	Anode:8.4 / Cathode:34.9	0
5	70	100	Anode:8.4 / Cathode:34.9	100

 Fig. 3 Fit results of the PEFC impedance spectra at the experiment No.1 @ $t = 3180 \text{ s}$

いての測定結果を代用して $D = 3.88 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ とした.

図4 (2) に着目すると, δ は $5 \sim 15 \mu\text{m}$ の範囲で変化している. 触媒表面を覆う電解質厚さは数 nm とされており⁽¹⁴⁾, 計算結果は桁違いに大きな膜厚と言える. 一方, (1) の場合は運転開始 4000 秒後に $\delta = 30 \mu\text{m}$ となっており, これは筆者ら⁽¹⁰⁾が GDL に SIGRACET 20BA を使用し 100%RH で運転した PEFC についてセル内の付着水量から推定した水膜厚さ約 $30 \mu\text{m}$ と一致しているため, 妥当な値だと評価できる. 同様に気相中の酸素拡散を仮定して $D = 0.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁽¹¹⁾を用い

Fig. 4 Oxygen diffusion distance estimated for the cathode electrode of the PEFC operated at the experiment No.1

ると $\delta = 1 \sim 4 \text{ mm}$ にも及び, GDL の厚さ約 $190 \mu\text{m}$ の $5 \sim 20$ 倍となるので妥当とはいえない.

したがって本論文では, 電極への酸素拡散が図5のような濃度勾配の下で起ると考えた.

δ はドライアップ状態で小さくなり, 逆にフラッディングが GDL やガス流路に及ぶ前には増大するはずである. 式(6)において酸素拡散係数 D が定まれば未知数は δ のみであるから, EIS 結果のフィッティングによりその場で δ を計算し, ドライアップ及びフラッディング検知が可能であると考えられる.

4.3 濃度過電圧の推定 $c_{\text{O}_2}^{\text{elec}}$ は電極表面での酸素濃度を示しており, この値を用いると式(4)より濃度過電圧⁽¹⁾が得られる. すでに定数 D を定め変数 δ を計算済みであるから, 式(6)より, あとは A_{act} がわか

Fig. 5 Oxygen diffusion model

れば $c_{O_2}^{elec}$ が求められる。

Pozio ら⁽¹⁵⁾ はカーボンブラックに白金を担持させた種々の電極についてサイクリックボルタンメトリー⁽⁸⁾により活性面積を測定し、白金担持量と活性面積の関係を図化している。この結果を参照すると、本実験に使用した MEA の場合、白金担持量に対する活性面積の比は凡そ $100 \sim 150 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ の範囲にあると推定される。ここで

$$r = \frac{A_{act}}{A_{geo}} \quad (14)$$

として電極面積倍率 r を定義すれば、 $r = 300 \sim 450$ とする。ただし A_{geo} は電極幾何面積である。

$r = 360$ として実験 1 における $c_{O_2}^{elec}$ を計算すると、図 6 のような経時変化が得られる。エラーバーの上端と下端は $r = 300$, $r = 450$ の場合に相当する。同図に示した、式 (10) より計算した $c_{O_2}^{bulk}$ と比較すると、電極表面の酸素濃度が水膜表面の 2~3% まで低下している様子が表れている。

これらの推定値を式 (4) に代入してカソード濃度過電圧を試算すると、0.1 V 程度であり、筆者らがこれまでに求めてきた濃度過電圧とオーダーが同じである⁽¹⁾。このことも δ が蓄積水の膜厚に対応していることを示している。

今後の精度向上のためには、推定値ではなく実測値に基づく r の値の使用や、電極表面における球面拡散や多孔質の影響の解明などが必要と考えられる。

4.4 運転条件が水膜厚さの経時変化に及ぼす影響

図 7 に、実験 1~4 において得た δ の経時変化を示す。

まず経時変化の一般傾向として次のことが言える。 δ は負荷開始から 200 秒程度の間に $15 \sim 20 \mu\text{m}$ の範囲で定常あるいは準定常状態となっている。やがて、 δ が

Fig. 6 Oxygen concentration estimated for the cathode electrode of the PEFC at experiment No.1

Fig. 7 Oxygen diffusion distance estimated for the cathode electrode of the PEFC at the experiment No.1-4

ほぼ一定の状態を経てから、 δ が成長する 1000~2000 秒間程度の段階があり、その後再び定常・準定常状態に達する。ただし実験 3 のように、さらにその後 300 秒未満の短い間に δ が急減して、別の定常状態に移る場合もある。

負荷開始直後の初期定常状態で δ が 0 でない理由として、厳密には水膜だけでなく電極（触媒層）の厚さが存在することや、運転前後の窒素パージでも排除できずガスケットなどの隙間に蓄積されていた水が運転開始によって電極側に浸透して来て速やかに水膜を形成することが考えられる。また、その後 δ がすぐには成長せずほぼ一定の期間があるのは、最初は局所的に形成された水膜が、水の蓄積によって面方向に拡大しているためと考えられる。

次に、実験条件の影響については以下のことが言える。(1) δ の成長は供給ガスが飽和状態である実験 1 及び 3 で顕著である。(2) 成長限界での δ は供給ガス湿度が高いほうが大きい。(3) 成長を始めるまでの時間は電流密度が大きいほど短くなっている。

電流密度が大きいほど反応によって時間当たりに生

Fig. 8 Oxygen diffusion distance estimated for the cathode electrode of the PEFC at the experiment No.3 and 5

成される水量が多いことと、供給ガス流量が全条件で同一であるゆえに生成水の排除効果も一定とみなせることを考慮すると、上記 (1) ~ (3) は電極上の蓄積水の挙動と対応している。実験 2 と 4 では電流密度の小さい実験 2 のほうが δ が大きく成長しているが、これについては、無加湿状態では電流が小さいほうが水膜の一部だけがガス流に接触することなく均一に成長する等の可能性が考えられる。

δ の成長の立ち上がりを示す曲線は 0%RH のときに緩やかな増加を示すことから、生成水が電極上から蒸発により排除されていると考えられる。100%RH の場合の供給ガスはバブラにおいて飽和状態まで加湿してあるため、理想的には生成水を全く持ち去らないはずであるが、実際にはセル内の温度勾配により電極上で湿度が 100%RH を下回っているものと推定される。セル運転温度のみが異なる実験 3 と実験 5 の結果を比較したところ (図 8)、セル運転温度が高い実験 5 において δ の増加が緩やかになっており、これはより設定温度が高いほど電極上での蒸発による水の排出量が大きくなっているものと考えられる。

以上より、EIS により求められる酸素拡散距離の経時変化が、電極上の蓄積水量の変化と対応していることがわかり、カソード電極上の水膜厚さの推定に利用できることが示された。これはフラッシング及びドライアップの検知に応用できると考えられる。

5. 結 言

PEFC の酸素拡散過程のインピーダンス Z_{diff} に着目し、酸素拡散距離 δ の推定方法を検討した結果、以下のことがわかった。

- (1) 既存の Flooded-Agglomerate モデル及び、GDL 内の気相拡散モデルと異なり、酸素拡散過程は水膜

中で起こるというモデルにより δ を計算した結果、運転開始 4000 秒後の δ が、電極表面蓄積水の直接拭き取り法による値⁽¹⁰⁾と同じ値となった。

- (2) 本研究で用いた酸素拡散係数及び得られた δ から濃度過電圧を求めた結果、従来の手法から得られる濃度過電圧と同じオーダーとなった。
- (3) 単位時間当たりの生成水量を増やすほど、また供給ガスの湿度を大きくするほど δ の成長が速い。

以上の結果から、本研究の手法で求めた δ が電極表面上の蓄積水の膜厚に対応することが示された。このことから、EIS による拡散インピーダンスの解析により電極表面の蓄積水量を診断し、PEFC のフラッシング及びドライアップ検知を in situ で事前に行うことが可能になると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「水素利用機械システムの統合技術」からの援助を受けて行われたものであり、ここに謝意を表します。

文 献

- (1) Konomi, T., Hoshiko, T. and Kawakami, A., Research on PEFC Overvoltage Analysis Method by Impedance Technique (1st Report, Estimation of Resistances and Overvoltages), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.72, No.723(2006), pp.2780–2785.
- (2) Konomi, T., Hoshiko, T. and Kawakami, A., Research on PEFC Overvoltage Analysis Method by Impedance Technique (2nd Report, Separation of Concentration OV from Cathode OV), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.72, No.723(2006), pp.2786–2791.
- (3) Hoshiko, T., Konomi, T. and Kawakami, A., Research on PEFC Overvoltage Analysis Method by Impedance Technique (3rd Report, Influence of GDL Characteristics on Each Overvoltage), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.73, No.725(2007), pp.306–312.
- (4) Raistrick, I. D., Impedance Studies of Porous Electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol.35, No.10(1990), pp.1579–1586.
- (5) Springer, T. E., Zawodzinski, T. A., Wilson, M. S., and Gottesfeld, S., Characterization of Polymer Electrolyte Fuel Cells Using AC Impedance Spectroscopy, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol.143, No.2(1996), pp.587–599.
- (6) Bransoukov, E. and Macdonald, J. R. ed., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications Second Edition*, (2005), p.57, p.195, John Wiley & Sons, Inc.
- (7) Jacobsen, T., and West, K., Diffusion Impedance in Planar, Cylindrical, and Spherical Symmetry, *Electrochimica Acta*, Vol.40, No.2(1995), pp.255–262.

- (8) Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical methods : fundamentals and applications 2nd ed.*, (2001), p.105, 165, 227, John Wiley & Sons, Inc.
- (9) Mann, R. F., Amphlett, J.C., Peppley, B. A., and Thurgood, C. P., Henry's Law and the solubilities of reactant gases in the modeling of PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, Vol.161, (2006), pp.768–774.
- (10) Konomi, T., Kitahara, T. and Iwata, Y., Analysis of Water Balance in PEFC at Transient Operation Mode (Effects of Hydrophobic Treatment and Micro Porous Layer on PEFC Performance at Starting Test Procedure Mode), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol.72, No.715(2006), pp.764–770.
- (11) Bird, R. B. Stewart, W. E. and Lightfoot, E. N., *Transport Phenomenon*, (2002), John Wiley & Sons, Inc.
- (12) The Society of Chemical Engineers, Japan ed., *Handbook of Chemical Engineering* (in Japanese), (1988), p.103, Maruzen.
- (13) Zhang, L., Ma, C., and Mukerjee, S., Oxygen reduction and transport characteristics at a platinum and alternative proton conducting membrane interface, *Journal Electroanalytical Chemistry*, Vol.568, (2004), pp.273–291.
- (14) Siegel, N. P., Ellis, M. W., Nelson, D. J., and von Spakovsky, M. R., Single domain PEMFC model based on agglomerate catalyst geometry, *Journal of Power Sources*, Vol.115, (2003), pp.81–89.
- (15) Pozio, A., De Francesco, M., Cemmi, A., Cardellini, F., and Giorgi, L., Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of Power Sources*, Vol.105, (2002), pp.13–19.