サイクリックボルタンメトリー法による固体高分子形燃料電池の
発電状態カソード有効電極触媒面積の解析*中 島 裕 典^{*1}, 許 斐 敏 明^{*2}
北 原 辰 巳^{*1}, 池 田 丈 典^{*3}Cyclic Voltammetry Analysis of the Cathode Active Catalyst Area
of a Power Generating Polymer Electrolyte Fuel CellHironori NAKAJIMA^{*4}, Toshiaki KONOMI,
Tatsumi KITAHARA and Takenori IKEDA^{*4} Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu University,
744 Motooka, Nishi-ku, Fukuoka-shi, Fukuoka, 819-0395 Japan

To maintain stable and high performance of a PEFC, sufficient three-phase boundary at the electrode catalyst of the cathode is necessary so that the catalyst works effectively. Measurement of the active electrode catalyst area of the cathode of an operating PEFC allows to detect the performance degradation. We have therefore investigated the area by cyclic voltammetry. Relation between peak current for the oxygen reduction reaction and square root of scan rate of an unconventionally fast scan and large current cyclic voltammogram is found to give the active area under power generation. We thereby observe decreases in the area due to catalyst degradation associated with operating duration of a cell and due to a decrease in humidity of fed air. This information under power generation cannot be obtained from the conventional method that measures the charge of underpotential deposition (UPD) of hydrogen at the catalyst. Taking into account diffusion of dissolved oxygen in liquid water layer adjacent to the catalyst layer, more reasonable area is estimated than that calculated with the conventional gas-phase oxygen diffusion model. The area estimated is one order of magnitude larger than that from the conventional UPD method.

Key Words: Polymer Electrolyte Fuel Cell, Cyclic Voltammetry, Diagnosis, Cathode, Catalyst, Active Area, Drying-Out, Diffusion, Water Layer

1. 緒 言

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は水素と空気中の酸素から電気エネルギーを高効率で生成でき、水しか排出しないことから、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。PEFC の安定運転や性能維持のためには、運転中の PEFC の状態検知が重要であり、著者らは電気化学インピーダンス分光法による診断法を追求してきた^{(1)~(3)}。

カソード極の触媒層においては、電解質、触媒、酸素の接する三相界面の保持が重要であるが、電解質膜のドライアップや長期運転による触媒微粒子の溶出、脱落、粗大化による劣化により三相界面が減少し出力

が低下する。発電状態の PEFC の有効電極触媒面積を計測できれば、この三相界面の減少による性能低下を検知することができる。

電気化学分野においてサイクリックボルタンメトリー (CV)⁽⁴⁾が、電極反応の解析に広く用いられている。CV 測定は、簡便な装置で実施でき、広い電流、電圧領域に渡る情報を短時間で得られる利点を有している。これまで、PEFC について、有効電極触媒面積の評価法として窒素ガスをカソードに供給したセルによる微小電流での CV 測定が一般に用いられている⁽⁵⁾。しかし、この手法で計測される触媒表面の反応サイトは、電極反応によって大きな電流が流れている状態におけるそれと異なる可能性がある^{(6)~(8)}。

そこで本論文では、カソードに空気を供給した、発電状態の PEFC について高速大電流 CV 測定を行って、カソード有効電極触媒面積を計測し、運転条件を変化させた際の有効電極触媒面積の変化を評価する。オンボードの高速 CV 測定によって有効電極触媒面積の計

* 原稿受付 2009 年 2 月 9 日。

^{*1} 正員, 九州大学大学院工学研究院 (〒819-0395 福岡市西区元岡 744)。^{*2} 正員, フェロー, 九州大学大学院工学研究院。^{*3} 正員, 九州大学大学院工学府。

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

Fig. 1 Potential sweep for cyclic voltammetry

測が可能になれば、触媒劣化やドライアップを初期段階で検知し、深刻な出力低下の防止措置を取れるようなオンボード診断制御法の開発が期待できる。

2. 実 験

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) には Japan Gore-Tex 社製 PRIMEA 5570 (膜厚 30 μm 、電極幾何面積 4.2 cm^2 、白金担持量 0.3 mg cm^{-2} 、RHE 用電極触媒付) を、ガス拡散層 (GDL) には電極触媒側にマイクロポーラス層⁽⁹⁾が付加されたカーボクロス (Japan Gore-Tex 社製 Carbel CL、厚さ 400 μm) を、ガスケットは厚さ 200 μm のものを両極のセパレータ・MEA 間に使用した。

この PEFC をガス供給装置 (東陽テクニカ 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種々の流量で、それぞれ対向流で供給して運転した。これらの供給ガスの相対湿度は 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。電流電圧 (I-V) 曲線の測定には、電子負荷器 (Scribner 890CL) を使用した。CV 測定は、ポテンシオガルバノスタット (北斗電工 HA-320) およびファンクションジェネレーター (北斗電工 HB-111) を用いて、カソードを作用極、アノードを対極、RHE を参照極として三電極方式で行った。図 1 に示す三角波により、開回路状態から電位走査を開始し、カソードの電極電位を RHE 電位に対して所定で速度で走査した。折り返し電位は 0.01 V (vs. RHE) とした。電極電位に対する電流の変化は、高速データロガー (横河電機 WE7000) を介してパーソナルコンピュータで取得した。なお、本文中の電流密度は MEA の電極幾何面積に基づいて表示している。また、アノード (酸化) 電流、カソード

Fig. 2 Effect of scan rate on the cyclic voltammogram at the cathode at 80 $^\circ\text{C}$, 100%RH. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min. Initial potential: 0.9 V. Final potential: 0.01 V.

(還元) 電流をそれぞれ、正、負と定義している。

3. 結果 と 考 察

3.1 電流ピークの帰属 図 2 に種々の走査速度での CV 測定により得られたサイクリックボルタモグラムを示す。図中に走査開始電位および電位走査方向を表示する。このボルタモグラムを硫酸溶液中での白金電極上における酸素電極反応⁽⁴⁾と比較すると、各電流ピークを以下の反応に帰属できる。

ここで、 H_{ad} および O_{ad} はそれぞれ触媒上における吸着水素原子および吸着酸素原子である。

3.2 走査速度依存性 図 2 のサイクリックボルタモグラムにおいて、走査速度 5 V/s 以上では、走査速度の増加につれて 0.2 - 0.4 V (vs. RHE) 付近のカソードピーク電流が増加している。走査速度 0.005 V/s および 2 V/s では、定常状態の I-V 特性に近づくことにより、カソード電流ピークが不明瞭となっている。

平板電極においては一般に、ピーク電流 i_p と走査速度 v の間に、物質移動速度の影響が大きい場合 (可逆系) と電子移動速度の影響が大きい場合 (非可逆系) について、拡散方程式に基づいてそれぞれ以下のように

Fig. 3 IR compensated cyclic voltammograms of the cathode at 80 °C, 100%RH. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min.

に数値解が得られている⁽⁴⁾⁽¹⁰⁾.

$$|i_p^{\text{rev}}| = 0.4463nFA \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (5)$$

$$|i_p^{\text{irrev}}| = 0.4958nFA \left(\frac{\alpha n_{\text{rd}} F}{RT} \right)^{1/2} C_0 D_0^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

ここで、 α は電荷移動係数、 A は有効電極触媒面積、 C_0 は酸化体濃度、 D_0 は酸化体拡散係数である。また、 n および n_{rd} はそれぞれ、全反応および律速反応素過程の移動電子数である。サイクリックボルタモグラムが可逆、非可逆のいずれの理論式に従うか判別する方法として、セルのオーム抵抗による電圧降下を補正したサイクリックボルタモグラムのピーク電位の走査速度依存性を見る方法がある⁽⁴⁾。図2のプロットのうち、ピークが明瞭なものについて、電位から電流とオーム抵抗の積を差し引くことにより補正したサイクリックボルタモグラムを図3に示す。ピーク電位の走査速度依存性が観測されていることから、本測定のカソードサイクリックボルタモグラムは非可逆系の挙動を示している。

そこで、式(6)を考慮し、走査速度の0.5乗についてピーク電流をプロットする。その結果、最小自乗法により、ピーク電流が図4のような原点を通る直線に従うことが示された。このことから、PEFCについても平板電極と同様に式(6)に基づいてサイクリックボルタモグラムを取り扱えることがわかった。多孔質電極において平板電極の式が成り立つ理由の説明には、高速CV測定時の多孔質電極内拡散挙動の解明が必要

Fig. 4 Relation between the peak current and square root of scan rate for the cyclic voltammogram of the cathode at 80 °C, 100%RH. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min.

であり、今後の検討課題である。

非可逆系のサイクリックボルタモグラムでは、ピーク電位 E_p とピーク電流の半分の電流に達する電位 $E_{p/2}$ の間に以下の関係式が成り立つことから⁽⁴⁾,

$$|E_p - E_{p/2}| = \frac{1.857RT}{\alpha n_{\text{rd}} F} \quad (7)$$

$n_{\text{rd}} = 1$ とすると⁽¹¹⁾、走査速度 5, 10, 20 Vs^{-1} において α がそれぞれ 0.24, 0.24, 0.21 と求められる。これらの値は、硫酸水溶液中の酸素還元反応について、回転電極法により求められている高電流領域での Tafel 勾配からの報告値 0.25⁽¹²⁾ とよく一致している。よって、以下の解析では $\alpha n_{\text{rd}} = 0.25$ を用いる。

3.3 有効電極触媒面積の算出 図4の直線の傾きから $AC_0 D_0^{1/2}$ の値が 6.9×10^{-6} と求められる。ここで、カソード供給ガス中の酸素濃度 $C_0 = 3.84 \times 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ および酸素拡散係数 $D_0 = 0.275 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁽¹³⁾ を用いると、 $A = 3.4 \text{ cm}^2$ となる。しかし、触媒微粒子の表面積を考えると、本セルの幾何面積 4.2 cm^2 の電極触媒層に対しては極端に小さな値であり妥当とは言えない。一方で、酸素が電極触媒層表面に付着した厚み 10-40 μm 程度の生成水の水膜に溶解して供給され则认为⁽³⁾、溶存酸素濃度 $C_0 = 9.03 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ ⁽³⁾ および酸素拡散係数 $D_0 = 7.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ⁽¹⁴⁾ を用いると $A = 8.8 \times 10^3 \text{ cm}^2$ が得られる。

高電流領域では、電極触媒層表面に生成水膜が 40 μm 程度の厚さで付着していると考えられる⁽³⁾⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾。厚さ δ の水膜中の溶存酸素の拡散についての Fick の式

Fig. 5 Cyclic voltammogram of the cathode supplied with N_2 gas at 30 °C, 100%RH. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min. Initial potential: 0.9 V. Final potential: 0.1 V. Scan rate: 10 mV/s.

より拡散限界電流 i_{lim} は

$$i_{lim} = nFAD_0 \frac{C_O}{\delta} \quad (8)$$

であり, $A = 8.8 \times 10^3 \text{ cm}^2$ を用いて i_{lim} を計算すると, $i_{lim} \approx 1.5 \text{ A cm}^{-2}$ となって本セルの I-V 測定の結果とほぼ等しくなり, 妥当な値を示している. よって, 本論文では, 生成水膜中の溶存酸素の拡散を考慮して有効電極触媒面積を求める.

3.4 従来法との比較 次に, 従来法であるアンダーポテンシャル析出 (UPD) 水素の吸着電気量からの有効電極触媒面積の算出⁽⁵⁾を行い, 上記の値と比較する.

カソードに 99.5%窒素, アノードに 99.95%水素を供給時のサイクリックボルタモグラムを図 5 に示す. 0.1 V - 0.4 V (vs. RHE) 付近に式 (2) の水素吸着の電気量に対応した吸着波が見られる. 0.4 - 0.5 V に見られる電気二重層の充電電流を補正後, 次式より水素吸着波の現れる電位領域 $E_1 = 0.4 \text{ V}$ から $E_2 = 0.1 \text{ V}$ でカソード電流 i_c の積分を行い, UPD 水素の吸着電気量 Q_H ⁽⁵⁾を求める.

$$Q_H = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} i_c dE \quad (9)$$

Q_H を平滑多結晶白金上の単一層容量 ($210 \mu\text{C cm}^{-2}$) で除することにより $A = 5.9 \times 10^2 \text{ cm}^2$ が得られ, 報告

Fig. 6 Effect of cathode flow rate on (a) the I-V curve and (b) the cyclic voltammogram of the cathode at 80 °C, 100%RH. Anode flow rate: 73 cc/min. Scan rate: 20 V/s.

例⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾と良い一致を示した. しかし, 3.3 節で求めた $A = 8.8 \times 10^3 \text{ cm}^2$ はこの値と比較すると一桁大きい.

白金上の水素発生反応や酸素還元反応について, UPD 水素の吸着が生じる白金原子上ではなく, 白金原子近傍において, 白金原子と弱い相互作用を生じながら電子移動が進行するサイトが報告されていることから⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾, 反応が進行し発電状態にある PEFC のカソードにおける有効電極触媒面積が, 発電状態にない UPD 水素による算出値より大きいと考えられる.

3.5 カソードガス流量依存性 図 6 に, カソード空気流量を変化させた場合の I-V 曲線およびサイクリックボルタモグラムを示す. 空気流量の増加に対して, 0.3 V (vs. RHE) 付近のカソードピーク電流密度の変化量は 0.1 A cm^{-2} 程度である. 他方で, I-V 曲線においては, 空気流量の増加とともに濃度過電圧が減少し⁽¹⁹⁾, 0.3 V 付近で約 0.6 A cm^{-2} の電流密度増

大が見られることから、I-V 曲線に現れる物質輸送挙動とは異なる物質移動を観測していることがわかる。

前節の考察から、高速で電極電位を走査したサイクリックボルタモグラムでは、電極触媒層表面の付着水膜中の溶解酸素の拡散挙動を観測していると考えられる。したがって、I-V 測定とは異なり、高速 CV により電極触媒層近傍の情報を分離して得ることができると考えられる。また、流量変化が有効電極触媒面積に与える影響は小さいことがわかる。

サイクリックボルタモグラムにおいて、折り返し前の 0.3 V 以下の電位領域および折り返し後の電位領域においては、流量増加とともに、カソード電流が増加している。ここで拡散距離を考えると、これは拡散開始からの時間 t を用いて、 $(\pi D_O t)^{1/2}$ で表されることから⁽⁴⁾、走査開始から電極電位が 0.3 V に達する時間 0.03 s で拡散距離が 27 μm 、0.1 V では 31 μm となる。このことから、走査開始から十分時間が経過すると、水膜中の拡散距離が、定常状態・高電流域において 40 μm 程度と考えられる水膜厚さに近づき、I-V 曲線と同様に GDL 内の物質輸送の影響を受け始めると考えられる。

3.6 電極触媒層劣化による有効電極触媒面積減少

I-V 測定を 80 時間繰り返した MEA と新品 MEA を用いたセルの I-V 曲線およびサイクリックボルタモグラムを図 7 に示す。80 時間使用後の MEA では電流増加によるセル電圧の低下が新品 MEA に比べ増大している。また、サイクリックボルタモグラムにおいても、0.4 V (vs. RHE) 付近のピーク電流が大きく減少している。80 時間使用後の MEA についてのピーク電流の走査速度依存性を図 8 に示す。ピーク電流を 3.2 節と同様に、走査速度の平方根に対してプロットすると、新品 MEA と同様に図 9 に示す原点を通る直線に従うが、新品 MEA に比べると傾きが小さい。この直線の傾きから、式 (6) より $AC_O D_O^{1/2} = 4.7 \times 10^{-6}$ と求められる。ここから、有効電極触媒面積を算出すると、 $A = 6.0 \times 10^3 \text{ cm}^2$ となり、新品 MEA から 31% 減少している。このことから、繰り返し運転により、触媒微粒子の溶出、脱落、粗大化が進行して、MEA の有効電極触媒面積が減少したものと考えられ、これを運転中の PEFC の高速 CV 測定によって検知できることがわかった。走査速度 5 V/s - 20 V/s においては、1 サイクルが 0.36 s - 0.09 s となり高速な診断が可能である。

3.7 供給空気湿度低下による有効電極触媒面積減少

供給カソードガス湿度 100% および 80% における I-V 曲線およびサイクリックボルタモグラムを図 10 に示す。I-V 曲線は、湿度低下により、低電流密度域にお

Fig. 7 (a) I-V curves of the cell and (b) cyclic voltammograms of the cathode at 80 °C, 100%RH with the new MEA and that used for ca. 80 hours' I-V measurement. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min. Scan rate: 10 V/s.

いて、電圧がやや低下しており、電解質膜の抵抗の増加および活性化過電圧増加が考えられる。サイクリックボルタモグラムにおいては湿度の低下により 0.3 V (vs. RHE) 付近のピーク電流が大きく減少し、またピークも曖昧になる。ピーク電流が減少する理由は、湿度低下により電解質の乾燥が進み、三相界面が減少して有効電極触媒面積が減少したためだと考えられる。これにより、活性化過電圧の増加が説明できる。

ピークが曖昧になる理由は、湿度低下により供給ガス中の酸素濃度が増加し、ピーク出現の原因である走査中の電極近傍の酸素濃度勾配の減少が起これにくくなり、電荷移動過程の寄与が相対的に増大するためと考えられる。一方で、I-V 曲線においては、高電流密度域で湿度依存性がほとんど見られない。これは、湿度低下による酸素濃度の増加が濃度過電圧を減少させ、

Fig. 8 Cyclic voltammograms of the cathode at 80 °C, 100%RH with the MEA used for ca. 80 hours' I-V measurement. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min.

Fig. 9 Relations between the peak currents and square root of the scan rate of the cyclic voltammogram of the cathode at 80 °C, 100%RH with the new MEA and that used for ca. 80 hours' I-V measurement. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min.

有効電極触媒面積の減少による各過電圧の増加を相殺したものと考えられる。

カソード供給ガス湿度 80%についてのピーク電流の走査速度依存性を図 11 に示す。ピーク電流を 3.2 節と同様に、走査速度の平方根に対してプロットすると (図 12), 原点を通る直線にほぼ従うが、湿度 100%に比べると傾きが小さい。また、拡散過程の寄

Fig. 10 (a) I-V curves of the cell and (b) cyclic voltammograms of the cathode at 80 °C. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min. Scan rate: 10 V/s.

与が小さくなり、走査速度の小さい側で直線からのずれが大きくなっている。この直線の傾きから式 (6) より $AC_0D_0^{1/2} = 5.8 \times 10^{-6}$ と求められる。ここから有効電極触媒面積 $A = 7.3 \times 10^3 \text{ cm}^2$ が算出され、カソード供給ガス湿度 100%の状態から 17%減少している。

3.8 結果と考察のまとめ 発電状態の PEFC についてサイクリックボルタモグラムを測定でき、酸素還元反応のピーク電流と走査速度の平方根の間に比例関係が得られた。この比例係数から有効電極触媒面積が求められる。ここで、従来の気相中の酸素拡散モデルに基づいて酸素拡散係数を仮定すると、触媒微粒子の表面積としては極端に小さな値が算出され、妥当ではないことがわかった。一方で、電極触媒表面に付着した水膜中の酸素拡散を考慮したモデルを適用して有効電極触媒面積を求め、この面積から拡散限界電流を計算すると、I-V 測定結果とほぼ一致し、妥当であることがわかった。よって、本論文ではこのモデルによ

Fig. 11 Cyclic voltammograms of the cathode at 80 °C, 80%RH. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min.

Fig. 12 Relations between the peak currents and square root of the scan rate of the cyclic voltammogram of the cathode at 80 °C, 80% and 100%RH. Anode flow rate: 73 cc/min. Cathode flow rate: 348 cc/min.

り有効電極触媒面積を求めた。この面積は従来の非発電状態の UPD 水素の電気量測定から得られる面積より一桁大きく、従来法では得られない、発電状態における有効電極触媒面積が求められることがわかった。

新品 MEA と 80 時間 I-V 測定を繰り返した MEA について、有効電極触媒面積を求め比較したところ、後者の MEA について 31% の面積減少を検知できた。また、カソード供給ガス湿度を 100% から 80% に低下させた際には、17% の減少が検知できた。

4. 結 言

発電状態 PEFC に高速大電流 CV を適用し、以下の知見が得られた。

- (1) 非可逆系の平板電極の理論式に従うサイクリックボルタモグラムが得られた。この理論式から、従来法では測定できなかった、発電状態における有効電極触媒面積が得られることがわかった。
- (2) 電極触媒層表面に付着した水膜中の酸素拡散を考慮したモデルにより、従来の気相中の酸素拡散モデルに比べて妥当な有効電極触媒表面積が求められた。この面積は発電状態における有効電極触媒面積であり、非発電状態の UPD 水素の電気量測定から得られる面積より一桁大きいことがわかった。
- (3) 長期運転による有効電極触媒面積の減少を検知可能であることが示された。また、カソード供給ガス湿度の低下による三相界面の減少を検知できることがわかった。

これらの知見から、高速大電流 CV により、運転中の PEFC の性能低下をその初期段階において、短時間で、定量的に検知可能であると考えられる。

文 献

- (1) Konomi, T. and Saho, I., Research on Diagnosis Technique on PEFC Running Condition (High Speed Analysis by FFT and Feasibility Study of Diagnosis), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 71, No. 701 (2005), pp. 245–250.
- (2) Nakajima, H., Konomi, T., Kitahara, T., and Tachibana, H., Electrochemical Impedance Parameters for the Diagnosis of a Polymer Electrolyte Fuel Cell Poisoned by Carbon Monoxide in Reformed Hydrogen Fuel, *Transactions of the ASME, Journal of Fuel Cell Science and Technology*, Vol. 5 (2008), pp. 041013.
- (3) Hoshiko, T., Nakajima, H., Konomi, T., and Kitahara, T., Estimation of Water Layer Thickness at the Cathode Catalyst Layer Surface of Polymer Electrolyte Fuel Cells from Diffusion Impedance Analysis, *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Part B*, Vol. 74, No. 741 (2008), pp. 1176–1182.
- (4) Bard, A. J. and Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd edition, (2001), John Wiley & Sons.
- (5) Kocha, S. S., Principles of MEA Preparation, in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, edited by Vielstich, W., Lamm, A., and Gasteiger, H. A., Vol. 3, (2003), John Wiley & Sons.
- (6) Nichols, R. and Bewick, A., Spectroscopic Identification of the Adsorbed Intermediate in Hydrogen Evolution on Platinum, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 243, No. 2 (1988), pp. 445–453.
- (7) Kunimatsu, K., Senzaki, T., Samjeské, G., Tsushima, M., and Osawa, M., Hydrogen Adsorption and Hydrogen Evolution Reaction on a Polycrystalline Pt Electrode Studied

- by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, Vol. 52, No. 18 (2007), pp. 5715–5724.
- (8) Stamenkovic, V. R., Fowler, B., Mun, B. S., Wang, G., Ross, P. N., Lucas, C. A., and Markovic, N. M., Improved Oxygen Reduction Activity on Pt₃Ni(111) via Increased Surface Site Availability, *Science*, Vol. 315, No. 5811 (2007), pp. 493–497.
- (9) Qi, Z. and Kaufman, A., Improvement of Water Management by a Microporous Sublayer for PEM Fuel Cells, *Journal of Power Sources*, Vol. 109, No. 1 (2002), pp. 38–46.
- (10) Nicholson, R. S. and Shain, I., Theory of Stationary Electrode Polarography Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems, *Analytical Chemistry*, Vol. 36 (1964), pp. 706–723.
- (11) Zhang, L., Ma, C., and Mukerjee, S., Oxygen Reduction and Transport Characteristics at a Platinum and Alternative Proton Conducting Membrane Interface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 568 (2004), pp. 273–291.
- (12) Perez, J., Gonzalez, E., and Ticianelli, E., Oxygen Electrocatalysis on Thin Porous Coating Rotating Platinum Electrodes, *Electrochimica Acta*, Vol. 44, No. 8–9 (1998), pp. 1329–1339.
- (13) The Japan Society of Mechanical Engineers, ed., *JSME Data Book: Thermophysical Properties of Fluids*, (1983), The Japan Society of Mechanical Engineers.
- (14) The Society of Chemical Engineers, Japan, ed., *Handbook of Chemical Engineering*, 5th edition, (1988), Maruzen.
- (15) 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. 3 (2006), pp. 764–770.
- (16) Nakajima, H., Konomi, T., and Kitahara, T., Direct Water Balance Analysis on a Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC): Effects of Hydrophobic Treatment and Micro Porous Layer Addition to the Gas Diffusion Layer of a PEFC on Its Performance During a Simulated Start-Up Operation, *Journal of Power Sources*, Vol. 171 (2007), pp. 457–463.
- (17) Gasteiger, H. A., Gu, W., Makhria, R., Mathias, M. F., and Sompalli, B., Beginning-of-Life MEA Performance – Efficiency Loss Contributions, in *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals Technology and Applications*, edited by Vielstich, W., Lamm, A., and Gasteiger, H. A., Vol. 3, (2003), John Wiley & Sons.
- (18) Brett, D. J. L., Atkins, S., Brandon, N. P., Vesovic, V., Vasileiadis, N., and Kucernak, A. R., Investigation of Reactant Transport Within a Polymer Electrolyte Fuel Cell Using Localised CO Stripping Voltammetry and Adsorption Transients, *Journal of Power Sources*, Vol. 133, No. 2 (2004), pp. 205 – 213.
- (19) Konomi, T. and Sasaki, Y., Effects of Operating Conditions on Overvoltage of Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), *Transactions of the Japan Society of Mechanical Engineers, Series B*, Vol. 71 (2005), pp. 1428–1435.