

固体高分子形燃料電池の材料評価と開発動向

光島 重徳

横浜国立大学大学院工学研究院

240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Material evaluation and development trend of polymer electrolyte fuel cells

Shigenori MITSUSHIMA

Yokohama National University

79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have been developed as power sources of electric vehicle and home co-generation system. In order to develop PEFC system, the development and the research of materials i.e. electrode catalyst, electrolyte membrane, and catalyst of fuel processing have been important. The electrode catalysts are required higher activity for oxygen reduction reaction and hydrogen oxidation reaction under CO containing fuel. The electrolyte membranes are required to maintain their ionic conductivity under dry atmosphere. CO selective oxidation catalyst, which is one of fuel processing catalysts, are required their selectivity and activity of CO oxidation. The new material must be evaluated as their own characteristics and the fuel cell assembly. For the estimation of the fuel cell assembly, the cell voltage as a function of the current must be measured. The cell voltage is important factor, because it indicates the efficiency of the energy conversion. The cell performance is affected the composition of fuel and oxidant gas, flow rate of fuel and oxidant gas, operating pressure, and cell temperature. Especially, humidity of gases, which is one of gas composition parameter, greatly affect to the cell performance because of the property of the electrolyte membrane. In the cell performance measurement, these parameters must be controlled accurately.

1. はじめに

固体高分子形燃料電池(PEFC)は電解質としてプロトン伝導性の高分子膜を用いた燃料電池であり、現在、電気自動車用電源、家庭用の小型コージェネレーションシステム用電源、携帯用機器電源として、研究開発が活発にすすめられている。この中で材料開発は重要な課題となっており、材料評価法も考える必要がある。本稿ではPEFCシステムの要素を考え、材料評価を含め、開発動向を概説する。

2. 開発の現状

天然ガス等の炭化水素系燃料を用いた燃料電池システムの基本構成を図1に示す。一般的には炭化水素系燃料を水蒸気改質器により含水素ガスに改質する。この含

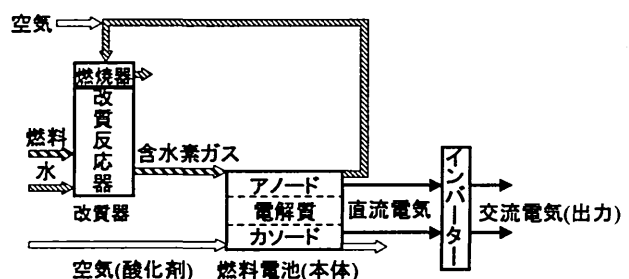


図1 燃料電池システムの基本構成

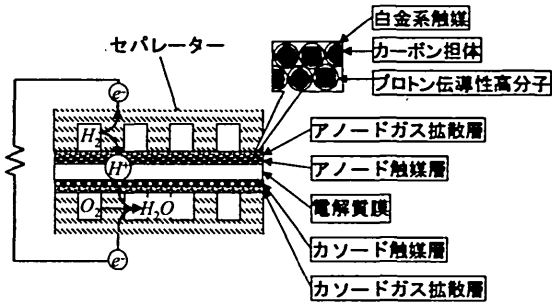
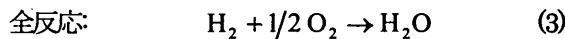
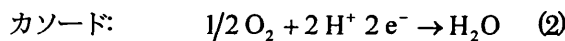
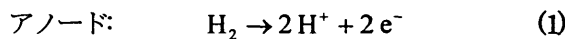


図2 固体高分子形燃料電池の基本構成

水素ガスにはCOが含まれるが、PEFCはCOを含む燃料を用いると、アノードの電極触媒が被毒され電池電圧が極端に低くなるため、COを約20ppm以下に除去した後、アノードに供給される。カソードには酸化剤として空気が供給される。燃料電池で得られる直流の電力はインバーターにより交流に変換して電力として用いられる。

PEFCの基本的な構成を図2に示す。セパレータには樹脂含浸によりガスの不透過処理をしたグラファイト、ガス拡散層にはカーボンペーパー、電解質膜にはパーフルオロカーボンスルホン酸膜が一般的に用いられる。触媒層は白金系触媒をカーボン担体上に分散させた触媒とプロトン伝導性高分子材料からなる多孔質触媒層である。アノード及びカソード触媒上で電気化学的に水素酸化及び酸素還元反応が進行し、発電が行われる。電極反応は下記のとおりであり、全反応は水素の燃焼反応である。



PEFCはまず米国のGemini計画(～1965年)の一環で開発がすすめられた。その後はアルカリ形燃料電池の台

頭により、アポロ計画等の宇宙計画でも用いられなかった。しかし、1987年頃にパーフルオロカーボンスルホン酸膜の一種であるDow膜を用いた燃料電池が電流密度1A/cm²以上での運転が容易に可能であることが分かり、常温で高出力の得られる燃料電池として脚光を浴びるようになった[1]。このDow社製の膜は、Nafion[®](DuPont社)と似た構造をとっているが、側鎖が短く、イオン交換容量が大きい[2]。

PEFCの電極触媒層は炭素系の担体に白金触媒を分散させた触媒である。高価な白金量を少なくして高出力を維持することが開発課題となっている。空気極の白金量が0.2mg・cm²で0.6W・cm²の出力が得られるようになっている[3]。また、電気自動車用電源として開発されているPEFCスタックの出力密度はガソリンエンジン並みの1.3kW・dm³以上のものも開発されている[4]。

2. PEFCの特徴

表1に種々の燃料電池の材料、使用可能な燃料、動作温度を示す。主に電解質の種類によりそれぞれの燃料電池の特徴が決定される。PEFCを他の燃料電池と比較して、その利点をまとめると以下ようになる。

① 低温作動であるため起動、停止が容易であり、さらに構造材料についても選択の幅が広い。

② 高出力密度が得られる。

PEFCは優れた性質を有しており、1～数10kW程度の小型コジェネレーションシステム用電源及び電気自動車用電源(数10～100kW程度)への応用が主に考えられている。これらの用途を考えると、以下のような問題点がある。

① 白金を主にした高価な電極触媒が必要

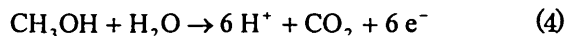
② 酸素還元反応のカソード触媒活性が不十分

表1 種々の燃料電池

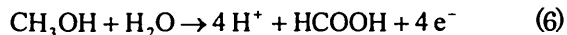
燃料電池の種類	ヒドラジン型	直接形メタノール(DMFC)	アルカリ形(AFC)	固体高分子形(PEFC)	リン酸形(PAFC)	熔融炭酸塩形(MCFC)	固体酸化物形(SOFC)
温度(℃)	5～60	5～150	5～240	60～80	160～210	600～700	900～1000
燃料	ヒドラジン	メタノール	H ₂ (不含CO ₂)	H ₂	H ₂	H ₂ , CO	H ₂ , CO
酸化剤	空気, H ₂ O ₂	空気	O ₂ (不含CO ₂)	空気	空気	空気	空気
電解質	KOH水溶液	陽イオン交換膜	KOH水溶液	陽イオン交換膜	高濃度H ₃ PO ₄ 水溶液	Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃ Li ₂ CO ₃ /Na ₂ CO ₃	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)
電荷担体	OH ⁻	H ⁺	OH ⁻	H ⁺	H ⁺	CO ₃ ²⁻	O ²⁻
電極材料	Pd/Ni Pt/C	Pt/C	R-Ni/Ni	Pt/C	Pt/C	Ni NiO	Ni LaNiOx

- ③ 燃料中の微量一酸化炭素によるアノードの被毒
- ④ 電池作動時の水分管理が必要
- ⑤ 小型、高効率の改質器、CO除去器の開発
- ⑥ 極限に近い低コスト化
- ⑦ 材料の資源量

PEFC と並んで直接形メタノール燃料電池(DMFC)も電気自動車用や携帯機器などの小型移動電源として開発がすすめられている。DMFCはPEFC とほぼ同じ材料、構造であり Direct Methanol Proton Exchange Fuel Cell とも呼ばれ、PEFC の一種と分類されることもある。現状では加圧、100°C前後の運転条件において高い性能が得られている。メタノール-酸素系のDMFCでは0.8 A cm² 負荷時に0.46 V(0.37 W cm²)、メタノール-空気系では0.8 A cm² 負荷時に0.32 V(0.26 W cm²)程度の出力が報告されている[5]。DMFC のカソード反応はPEFC と同じであるが、アノード反応は



ここで、(4)はメタノールが完全に酸化される反応であるが、以下のような中間生成物も生成する[6]。



DMFC の問題点としては、PEFC の問題点に加えて以下のような問題点がある。

- ① アノード触媒活性が不十分
- ② メタノール酸化反応の中間生成物によるアノードの被毒
- ③ 電解質膜をメタノールが未反応のまま透過(クロスオーバー)

3. PEFC システムの要素とその評価

3.1 電極触媒

PEFC の電池電圧と電流の関係を図3に模式的に示す。電流密度を高くすると、得られるセル電圧は各種電圧損失により低下する。常温付近では電気化学反応の過電圧が大きい。燃料に水素を用いる場合には過電圧の大部分はカソード反応(酸素還元反応)の過電圧である。このため、電極触媒として白金触媒が用いられており、触媒が有効に働くための電極構造にも工夫がある。白金触

媒を用いても、この反応過電圧に起因する電圧損失が大きい。図4に、酸素中、及び水素中でのフッ素樹脂系イオン交換膜上の白金電極の酸素還元特性、水素酸化特性を示す。水素酸化反応はほぼ理論電位に近い値を示すが、酸素還元反応は小さな電流密度でも理論電位から約200mV 以上低い電位を示す。この酸素極での大きな過電圧が電圧効率低下の大きな原因である。このため、実用的には水素の燃焼エンタルピーを基準としたエネルギー変換効率が50%を超えることは困難である。酸素還元触媒については古くから多くの研究が行われてきているが[7]、プロトン伝導性の電解質を用いる場合、実用的なレベルの触媒活性が得られている材料は白金及び白金系合金[8]のみである。また、白金の持つ触媒能を最大限に生かすための微細化技術や、電気化学的に活性な三相界面のみに白金を担持する技術も開発されている[9, 10]。

天然ガス、ガソリン等の化石燃料から水素を製造する場合、燃料中にCO やCO₂ が含まれる。改質器に関する技術については後述する。白金触媒は純粋な水素に対しては高い触媒活性を示すが、CO、CO₂ が燃料水素中に共存すると活性が低下する。とくに、CO は白金上に強く吸着し、PEFC の性能が著しく低下する。DMFC の

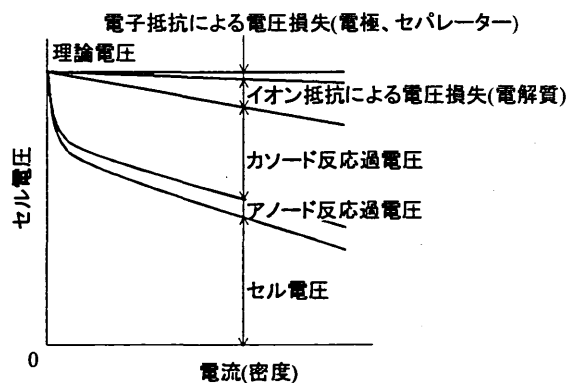


図3 PEFCの電池電圧と電流の関係

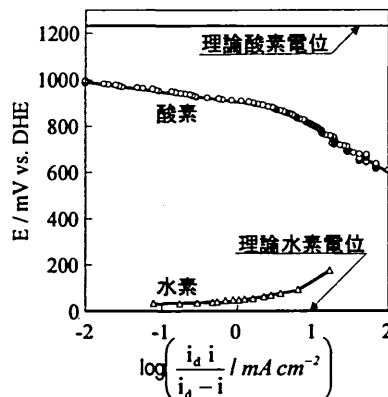


図4 Nafion/Pt界面の電流-電位特性

メタノール酸化の場合には(5)、(6)に示した中間生成物を生成する反応とともに、白金上にCOが中間体として吸着しアノード反応過電圧が大きくなる。このため、Pt-Ru系合金をはじめとする、耐CO被毒性触媒やメタノール酸化触媒の開発が活発に行われている[11-13]。

電極の評価としては、大きく分けて電極触媒材料の評価と触媒の微細化や利用率の向上などの電極としての評価に分けられる。

電極触媒材料の評価にはイオン交換膜と同じ酸性である硫酸水溶液が電解質として多く用いられる。電極材料の評価は単極で行うことが望ましく、そのために水溶液系において参照電極を含む三電極式の測定が容易であるためである。真の意味でのPEFC用の電極座色湯の評価はイオン交換膜状で行う必要がある。このため電解質膜上にマイクロ電極を配置する電気化学セルを用い、擬定常分極測定などの電気化学測定法が工夫されている[8,14]。

電池としての評価は一般的には小形のPEFCを用いて負荷電流密度とセル電圧の関係を評価する[10]。この評価法については後述する。

3.2 電解質膜

図5に酸素還元反応の交換電流密度の温度依存性を示す[14,15]。温度が高くなると交換電流密度が大きくなる。交換電流密度は電極触媒能を表すパラメータであり、交換電流密度が大きくなると過電圧は小さくなる。図5には酸素還元反応を示したが、温度を高くするとアノードのCO被毒による電圧損失やメタノール酸化反応過電圧も小さくなる。したがって、PEFCの作動温度を現状の60~80℃よりも高くすることが望まれる。

パーフルオロカーボンスルホン酸系膜は膜中に保持

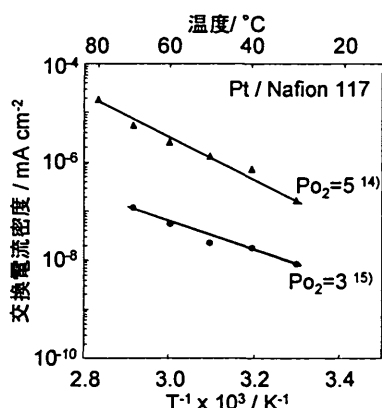


図5 酸素還元反応の交換電流密度

される水がプロトン伝導媒体となる。プロトンと水の間の水素結合が交換するホッピングやヒドロニウムイオン(H₃O⁺)としての移動などが伝導機構として考えられている。したがって、乾燥状態ではプロトン伝導性を維持できないので、適度な水分が膜中に存在するように加湿したガスを供給する。このため、PEFCの運転では水分管理が重要であるとともに、乾燥しやすい高温運転が困難となっている。高温運転が可能なプロトン伝導性電解質膜とし、リン酸を含浸させたポリベンゾイミダゾール、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン、シリコタングステン酸を分散した Nafion[®]、室温溶融塩を含浸した Nafion[®]等の新規電解質膜の研究が行われている[16-19]。

DMFCの場合、電解質膜をメタノールが透過し、カソードの電極触媒上で燃焼して空気極の電位を下げるとともに、燃料が消費されるクロスオーバーも重要な課題となっている。メタノールのクロスオーバーの対策として、Nafion[®]中のメタノール透過度の評価[20, 21]や、メタノール透過度の低い膜[23-25]の開発が行われている。

電解質膜の評価項目としては、イオン伝導度、透過度(水素あるいはメタノール)がある。一般的にイオン伝導度は2端子あるいは4端子の交流インピーダンス法により評価される。イオン伝導度の評価では温度の他、相対湿度が重要なパラメータとなる点注意を要する。

ガス(水素)透過度の評価には燃料電池と類似の構造をもつ模擬セルを用い、電解質膜の片面に水素、もう一方の面に不活性ガスを流通させ、出口ガス流量及び不活性ガス中の水素濃度を計測して透過度を求める。この場合も供給ガスの湿度がパラメータの一つとなる。ガスの透過度を決定する物性値はガスの溶解度と拡散係数である。電解質膜上にマイクロ電極を配置した電気化学セルで、電気化学測定のひとつであるクロノアンペロメトリーを解析して溶解度及び拡散係数を求めることができる[14]。

メタノールの透過度の評価法として、DMFCのカソード排ガス中に含まれる二酸化炭素のガス分析からの推算がある。透過したメタノールはカソードの電極触媒上で空気(酸素)と反応して二酸化炭素を生成するためである。

3.3 電池のエネルギー効率とその評価

PEFCの性能は図3に示したような電流とセル電圧の関係で評価する。以下に示すようにセル電圧は燃料電池の効率を表す指標であることに起因する。燃料電池は

電気化学システムであり、可逆過程において得られる最大仕事 ΔG を利用することができるため、その理論効率 ϵ_F は次式のように表すことができる。

$$\epsilon_F = \frac{\Delta G(T)}{\Delta H^\circ(298\text{ K})} = \frac{-n F U(T)}{\Delta H^\circ(298\text{ K})} \quad (1)$$

燃料電池の理論効率は電池の作動温度で異なってくる。 $\Delta H^\circ(298\text{ K})$ は環境温度、標準状態での燃料(水素)の燃焼エンタルピー、 $\Delta G(T)$ は燃料電池作動条件でのギブス自由エネルギー変化、 n は反応電子数、 F はファラデー定数、 $U(T)$ は作動条件での理論電圧である。したがって、運転条件に関するパラメータを正確に制御してセル電圧を測定することにより、エネルギー変換効率を得ることができる。

燃料電池の運転条件に関するパラメータとして、供給ガスの組成及び流量(燃料及び酸化剤)、運転温度、運転圧力、及び負荷電流密度がある。PEFCが他のタイプの燃料電池と比較して特徴的な点は、供給ガス組成及び運転温度により決定される供給ガスの相対湿度の影響が大きいことである。これは電解質膜及び電極内のプロトン伝導体として用いているパーフルオロスルホン酸が湿潤状態でその機能を発揮することによる。したがって、PEFCの評価装置のガス供給系はドライベースのガス流量調節器で所定の流量及び組成に制御したガスを適切な温度のバブラーを通して加湿する方式や、微小流量の液体流量調節器で水の流量を調節し、蒸発器で水蒸気としてドライガスと混合する方式などがある。供給する湿潤ガスが露結しないために湿潤ガスの配管は保温配管を用いるとともに、温度/湿度センサーで供給ガス中の水分量をモニターする。以上のようなパラメータの設定、計測を行った上で電流とセル電圧の関係の測定を行う。

燃料電池の過電圧を要因ごとに分離して計測を行うためには非定常法を併用して解析を行う。具体的には電流遮断(カレントインタラプタ)法、交流インピーダンス法等が用いられる。図6及び7にPEFCの電流-電圧特性及び交流インピーダンス測定結果を示す[26]。図7中には最も単純な等価回路も併せて示す。図6の V_{cell} はアノード-カソード間の実測値、 U_{cor} は図7の交流インピーダンスの実軸(Z')切片から求めた電解質抵抗により*iR*補正したセル電圧である。アノード反応の過電圧は十分に小さいと考えると、 U_{cor} がカソード電位と等しいとして解析できる[26]。単純な等価回路で考える。 C_{dl} が電極表面に形成する電気二重層の容量である。カソードの電

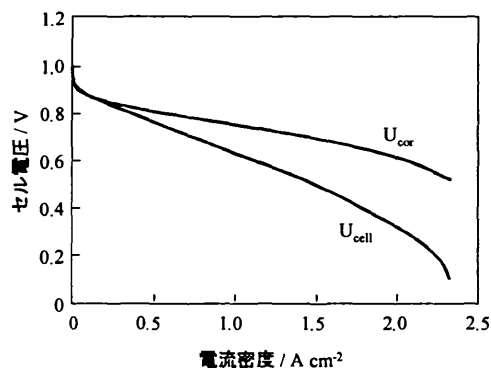


図6 PEFCのセル電圧及び*iR*補正したセル電圧と電流密度の関係 (H₂O₂, セル温度80°C, アノード加湿器105°C, カソード加湿器80°C, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 587 (1996).

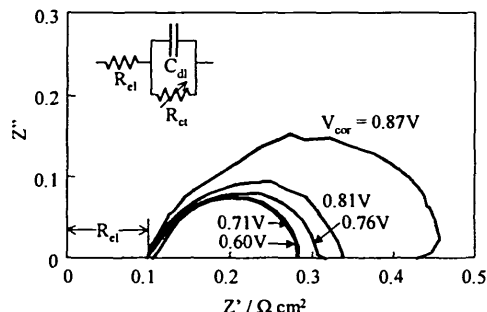


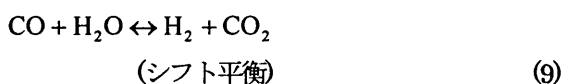
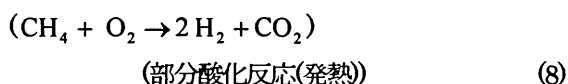
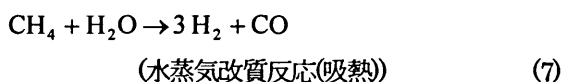
図7 PEFCのセルACインピーダンス測定結果 (H₂O₂, セル温度80°C, アノード加湿器105°C, カソード加湿器80°C, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 587 (1996).

位が高くなると電解質抵抗 R_{el} は変化しないが、電極反応に関与する円弧の直径 R_{ct} が大きくなる。この単純な等価回路は比較的好く用いられるが、この等価回路に帰した R_{ct} は図6の $\partial U_{cor} / \partial j$ に相当する値であり、電極電位の関数となり一定の値とはならないこと、酸素還元反応の不可逆性を表現することはできないこと等注意を要する。電流遮断法は負荷電流を矩形に遮断し、セル電圧の過渡応答を測定し遮断後、数 μ s領域での測定値を $t \rightarrow 0$ sに外挿した値より R_{el} を求める方法である。

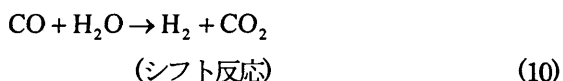
3.4 燃料プロセス

PEFCの電極反応に関わる燃料は水素であるが、水素は天然に産しない、体積エネルギー密度が低い、水素脆性の問題で貯蔵や運搬の技術が確立されているとは言い難いなどの問題がある。小型のコージェネレーションシステムや電気自動車用電源としての応用が期待されているので、従来型の大型改質器とは異なり、小型、高効率、高い負荷応答性が要求される上に、約20ppm以下にCOを除去できる燃料改質システムが求められている。メタンからを改質してPEFC用の燃料を製造するプロセスは一般的には以下の通りである。

改質器



シフト反応器



選択酸化器



これらの反応では全て触媒反応が利用される。水蒸気改質反応(7)は吸熱反応であるため、PEFCのアノード排ガス中の水素を燃焼させたり、部分酸化反応(8)と組み合わせたりし、熱的にバランスさせる。負荷追従性を要求する場合、水蒸気改質反応(7)と部分酸化反応(8)を組み合わせる方式も用いられ、オートサーマル方式と呼ばれる。CH₄の水蒸気改質は700~800°C程度で行われ、改質器内ではシフト平衡(9)によりCO₂も生成する。PEFCの動作温度までガス温度を下げる過程で平衡が移動し、シフト反応(10)によりCOをH₂に変換してCO濃度を数%程度にした後、選択酸化器内でCOを燃焼して除去(11)し、約20ppm以下とする。このとき、(12)のH₂燃焼反応が進行せず、COが選択的に燃焼する触媒[27]が必要となる。以上の燃料改質プロセスを小型、高効率、高い負荷応答性を達成するために、反応器のモジュール化、一体化等が行われている[28-30]。

触媒、改質器、CO選択酸化器等の研究開発には正確なガス組成の分析が欠かせない。比較的安価で定常状態のガス組成を分析する場合にはガスクロマトグラフィー、反応器の応答性等を連続的に測定するためには赤外吸収などを用いたガス分析計などのガス分析計が用いられる。分析ガスはH₂、CO₂、CO、H₂O、及び原燃料等の水ドローカーボンの混合ガスであり、通常は冷却脱水等の前処理を行って分析する。ガスクロマトグラフィーの場合は、カラムやキャリアガスの異なる複数の装置を用いる。ガス分析計は通常被測定ガスごとの専用装置であり、定性分析を行うことはできない。水素以外の成分については配管を保温したフーリエ変換赤外分光光度計により定性・定量分析を行う方法もある。

3.5 コスト及び資源の制約

PEFCがコジェネレーション用電源や電気自動車用電源として用いられるためには、これまでのシステムより環境適合性が高いこと、コスト競争力があることが必要である。米国DOEのPartnership for a New Generation of Vehicles(PNGV)では50\$/kWを自動車用PEFCの目標値として定めていた[31]。一方、家庭用のコジェネレーションシステムでは自動車用と比較して、長寿命が要求されるが、燃料電池本体のコスト目標は10万円/kW程度と考えられ、燃料電池の排熱も温水として有効に活用可能である。このため、定置型システムの方が先に実用化される可能性が高いと考えられる。コスト低減のために、貴金属触媒量の低減、加工コスト削減が可能なセパレータ製造技術の開発、低コスト電解質膜などの検討が行われている。

自動車で消費される材料は莫大である。その意味で、電極触媒に用いられる白金、現在考えられているフッ素系イオン交換膜原料であるフッ素等の資源量が問題となる。この問題を解決するには効率の良い資源リサイクル技術も必要になる。

4. おわりに

燃料電池は原理的には従来の発電システムより優れたシステムである。しかしながら、材料技術、システム技術とも発展途上にあり、その性質を生かし切るほど技術は成熟していない。

自動車の分野においても、従来型のガソリンエンジン、ハイブリッド車の進歩はめざましく、コストまで考えたとき、現状の技術では燃料電池が太刀打ちできる状態にはない。燃料電池の特性を生かすには、その構成要素たるアノード、カソード、電解質、セパレータ(集電体)の機能向上は欠かすことが出来ない。燃料電池のコスト高をうち消すためにも、一層の性能向上が必要であり、そのためには基礎から始まる材料に関する着実な研究が重要である。燃料電池の評価技術も発展途上の段階であり、材料技術の研究と併せて研究開発が必要である。

参考文献

- 1) S. Srinivasan, M. A. Enayattullah, S. Somasundaram, D.

- H. Swan, D. J. Manko, H. Koch, A. J. Appleby, Proceedings of the 1st International Fuel Cell Workshop on Fuel Cell Technology Research & Development, p. 121 (1989).
- 2) S. Savadogo, Journal of New Materials for Electrochemical Systems, **1**, 47 (1998).
- 3) Fuel Cell Hand Book (Fifth Edition), U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, p. 3-5 (2000).
- 4) <http://www.arb.ca.gov/regact/zev2001/StaffResp.PDF>
- 5) Fuel Cell Hand Book (Fifth Edition), U. S. Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, p. 3-12 (2000).
- 6) K. Ota, Y. Nakagawa, M. Takahashi, *J. Electroanal. Chem.*, **179**, 179 (1984).
- 7) K. Kinoshita, "Electrochemical Oxygen Technology", p.19, JHON WILEY & SONS, INC. (1992).
- 8) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
- 9) <http://www.jst.go.jp/pr/announce/20010830/>
- 10) 水谷 俊介, 人見 周二, 安田 秀雄, 山地 正矩, 第42回電池討論会講演要旨集, p. 566 (2001).
- 11) M. Watanabe, H. Uchida, T. Yajima, H. Igarashi, International Symposium of Fuel Cells for Vehicles, The 41st Battery Symposium in Japan, p. 123 (2000).
- 12) Y. Yakasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4421 (2000).
- 13) H. Chagnon, O. Savadogo, Extended Abstracts of the Fourth International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, p. 409 (2001).
- 14) A. Partharathy, S. Srinivasan, and A. J. Appleby, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2530 (1992).
- 15) P. D. Beattie, V. I. Basura, and S. Holdcroft, *J. Electroanal. Chem.*, **468**, 180 (1999).
- 16) O. Savadogo, B. Xing, Extended Abstracts of the Fourth International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, p. 329 (2001).
- 17) D. J. Jones, L. Tchicaya, B. Bonner, B. Bauer, R. Dutartre, J. Rozoère, Extended Abstracts of the Fourth International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, p. 361 (2001).
- 18) B. Tazi, O. Savadogo, Extended Abstracts of the Fourth International Symposium on New Materials for Electrochemical Systems, p. 324 (2001).
- 19) M. Doyle, S. K. Choi, G. Proulx, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 34 (2000).
- 20) X. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 446 (2000).
- 21) X. Ren, T. E. Springer, S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 92 (2000).
- 22) E. Peled, T. Duvdevani, A. Aharon, A. Melman, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 525 (2000).
- 23) N. Jia, M. C. Lefebvre, J. Halfyard, Z. Qi, P. G. Pickup, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 529 (2000).
- 24) W. Hyk, M. Ciszowska, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2268 (2000).
- 25) N. Jia, M. C. Lefebvre, J. Halfyard, Z. Qi, P. G. Pickup, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**, 529 (2000).
- 26) T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, M. S. Wilson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 587 (1996).
- 27) Y. Hasegawa, A. Ueda, K. Kusakabe, S. Morooka, *Applied Catalysis*, **225**, 109 (2002).
- 28) Stan Golunski, *プラチナ・メタルズ・レビュー*, **42**, 2 (1998).
- 29) W. L. Mitchell, M. Hagan, S. K. Prabhu, Proceedings of the 1999 SAE International Congress and Exposition, paper No. 1999-01-0535 (1999).
- 30) 滝 正佳, 根岸 良昌, 小林 信夫, *TOYOTA Technical Review*, **47**, 76 (1997).
- 31) P. B. Davis, J. Milliken, P. R. Devlin, D. L. Ho, Abstracts of 2000 Fuel Cell Seminar, p. 1 (2000).