— Article —

腐食環境下でのリン酸形燃料電池セル面内の
温度分布および電位分布の解析

光田 憲朗

三菱電機株式会社先端技術総合研究所 (〒661-8661 尼崎市塚口本町8-1-1)

Study of Distributions of Temperatures and Potentials in the Horizontal
Plane of a PAFC Single Cell under Corrosive Conditions

Kenro MITSUDA

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation (8-1-1 Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki City, Hyogo 661-8661, Japan)

Received October 10, 2008 ; Accepted November 15, 2008

Corrosive conditions, for example, high fuel utilization, crossover, and local gas leakage were studied using a single cell equipped both with twelve reference electrodes (RHEs) and with sixteen thermocouples, and changes of the distributions of temperatures and potentials in the plane of a PAFC single cell were investigated. High potential of the cathode was observed at the fuel gas starved area. High temperature zone was observed at the leak gas introduced area or at high current density area. When the hydrogen utilization was close to 100%, the maximum cathode potentials exceeded 0.9 V vs. RHE, and high possibility of corrosion was suggested at the fuel outlet area. In the case of local air leak from a tube laid in a fuel gas flow channel, the maximum cathode potential exceeded 1.2 V vs. RHE at the fuel downstream of the air leak point, and high possibility of corrosion was suggested at that area.

Key Words : Phosphoric Acid Fuel Cell, Carbon Corrosion, Multi-reference Electrode, Crossover, Local Gas Leakage

1 緒 言

燃料電池は大面積の電気化学セルを用いており、特にリン酸形燃料電池は、実用的には m^2 級の面積で用いられている。セルの面積に比べて電解液を含むセルの厚さが極めて薄く、反応物および生成物の濃度分布、電流密度分布、温度分布がセル面内で大きいことから、これらの分布に起因する不具合が生じる。特に、クロスオーバーや燃料欠乏が生じた場合に、短時間に空気極のカーボンが消失することが知られている¹⁾。著者らは、リン酸形燃料電池において観測される特定部位における異常な腐食について、セル面内に複数個の可逆水素電極を配置した『多極Reference付き単セル』を用いた調査で局部的に空気極電位が異常に高くなる現象が原因であることを明らかにした²⁻⁶⁾。また、キャパシタセルについても、似たような現象が観測され、複数個の電位測定用プローブを挿入し、余剰電極部を有するセルでは局所的に著しい電位シフトが起こることが確認すると共に⁷⁾、正規セル部と余剰電極部との間に流れる電流を実測した⁸⁾。さらに、リチウムイオン電池においても、余剰正極部を模擬したセル面内に8極のリチウム極を配置したセルを作製し、正規正極部と余剰正極部との間に流れる電流を実測すると共に、セル面内に電気化学的な電位シフトが起こることを確認している⁹⁾。リン酸形燃料電池、キャパシタ、リチウム電池と、材料や構造

の全く異なる電気化学セルで、それぞれセル面内の電位シフトという現象が観測されたことから、面積に大きな電気化学セル全般に共通して起こる現象であると考えられる。原因は、大きなセル面積に比べて、電解液の層が薄く、セル面内のイオンの移動速度と電極を介しての電子の移動速度に圧倒的な差異があるためと考えられ、著者らが開発した『多極Reference付きセル』という電気化学的な手法を用いることで、セル面内で起こる過渡的な、あるいは非定常状態での電位挙動をかなり直接的に観測することができる。

本報告では、リン酸形燃料電池において、『12極Reference付き単セル』にさらにセル面内で16箇所の熱電対を設置し、セル面内の温度分布が電流密度分布を反映していると考え、リン酸形燃料電池で空気極の異常腐食が起こる条件下で、電位シフトと電流密度分布がどのように関連するかを調べた結果を報告する。リン酸形燃料電池で空気極の異常腐食が起こりやすい条件、①燃料ガスの高利用率、②全体的なクロスオーバー（空気と燃料ガスが混じり合う現象）、③電解質マトリクス（電解液層）のピンホールを介しての局部ガスリーク（空気もしくは燃料ガスの相手側へのリーク）を再現して、標準的な運転モードとの差異を調べた。また、温度分布の測定結果から、電流密度分布の最も高いポイントが燃料利用率の変化や空気利用率の変化によってどのように

変化するかを調べ電流密度分布の面内挙動との関連を考察した。

セル面内の電位分布と温度分布を同時に測定する手法は、今後大面積化が予想されるリチウム電池などにも応用できると考えられ、安全性の確保や高性能化に役立つと思われる。

2 実験

2.1 12極Referenceおよび16点熱電対付きリン酸形燃料電池単セルの構成

有効面積が100 cm²の12極Reference付き単セルの空気極側カーボン板のガス流路凸部に16本のテフロン被覆熱電対(CA熱電対)を取付け、さらにガス流路凹部にテフロン製のガスリークチューブを挿入して固定した。ロの字のテフロンガasketを用い、外形が空気極よりも1 mm大きい燃料極と空気極が正確に重なるようにした。Fig. 1に熱電対の取付け位置と距離および、4本のガスリークチューブ(A, B, Cは燃料流路溝, Dは空気流路溝に配置した)の取付け位置

Fig. 1 A horizontal plane of a PAFC single cell with twelve reference electrodes and sixteen thermocouples.

Fig. 2 Cross-sectional view showing the position of the cathode, the anode and a reference electrode.

を示す平面図を示す。フロー方式としてはクロスフロー方式を用い、燃料ガス入口と空気入口のコーナー部を(I/I)、燃料ガス出口と空気出口のコーナー部を(O/O)と表記した。

燃料ガスには、天然ガスの改質ガス組成を模擬した水素80%、二酸化炭素20%の混合ガス(SRG)を用いた。

クロスオーバー試験は燃料ガスと空気をガス混合機で混合して行い、ガスリーク試験はA, B, C, またはDのテフロンチューブからガスを供給して行った。Fig. 1に示したA, B, C, Dの記号の位置がリークポイントを示している。

単セルは燃料極側カーボン板および空気極側カーボン板の外側の金属製の熱板に配置したそれぞれ2本、合計4本のヒータによって加熱してカーボン板の温度が設定温度になるようにPID制御した。

参照電極(RHE)の断面配置をFig. 2に示す。空気極側カーボン板にテフロンシートで周囲を絶縁して0.3 cm²の白金担持電極を配置し、背面から純水素を供給してRHEとした。SiC微粒子をPTFEのフィブリルで結着したマトリクスシートを用いて、RHEへの電解液(リン酸)の液絡パスを確保し、テフロンシートで囲ってセパレータとの電気絶縁を保った。

なお、各RHEから観測されたカソード電位について、iRの補正は行なわず、測定された値のままを示した。

等高線表示および最高温度の場所の特定には、塩野らが執筆した本の付録に記載されたBASICで書かれたデータ補間形のコンターマップ作図プログラム¹⁰⁾を用いた。

3 結果

3.1 燃料利用率が異常に高まった場合の温度電位分布

電流密度が300 mA/cm²で、燃料利用率(U_f)80%、空気利用率(U_a)60%の標準条件の場合の温度分布と電位分布をFig. 3に示す。なお、分布を分かりやすくするために濃淡をつけ図の右側にスケールバーを示した。

次に、燃料利用率を99%まで高めた場合の温度分布と電位分布をFig. 4に示す。

標準条件では、温度分布が小さく、電位分布もほとんど見られないが、U_f=99%では、燃料出口側(O/OとO/Iの間)で0.9 V vs. RHEを超える高いカソード電位が観測され、R5の位置が最も電位が高くなった。

燃料利用率が異常に高まった場合に燃料出口側の空気極の電位が高まりカーボンの腐食が局部的に起こりやすくなることを示唆している。

3.2 クロスオーバー発生時の温度電位分布

燃料ガスに空気が混入した場合を想定して、燃料ガスに20%の割合で空気を混合した混合ガスを燃料極に供給した場合の無負荷(開放電圧:ガス供給量は300 mA/cm²の場合と同じ)での分布をFig. 5に、300 mA/cm²での結果をFig. 6に示す。

Fig. 5およびFig. 6では、燃料ガスに混合された空気が、燃料入口側において電極触媒上で水素と反応するので、燃料入口の温度が高くなっている。電位分布については、開放電圧の場合にはほとんど分布が無いのに対して、300 mA/cm²の負荷をとっているFig. 6では、燃料出口側で0.9 V vs. RHEを超える高いカソード電位が観測された。これは、Fig. 4との対比から、クロスオーバーによって実質的に燃料利用率が異常に高くなったためと考えられる。

逆に空気に燃料ガスが混入した場合を想定して、空気に

Standard conditions. SRG/Air (80%/60%) $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Fig. 3 Distributions of temperatures and cathode potentials at standard conditions ($I = 300\text{ mA}/\text{cm}^2$, $U_f/U_a = 80/60$).

20% Air in fuel. SRG/Air $0\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ (OCV)

Fig. 5 Distributions of temperatures and cathode potentials at crossover condition (20% air in fuel, $I = 0\text{ mA}/\text{cm}^2$).

High fuel utilization. SRG/Air (99%/60%) $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Fig. 4 Distributions of temperatures and cathode potentials at high utilization of fuel ($I = 300\text{ mA}/\text{cm}^2$, $U_f/U_a = 99/60$).

20% Air in fuel. SRG/Air (80%/60%) $300\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$

Fig. 6 Distributions of temperatures and cathode potentials at crossover condition (20% air in fuel, $I = 300\text{ mA}/\text{cm}^2$).

13% H₂ in Air. SRG/Air (80%/60%) 300mA·cm⁻²

Fig. 7 Distributions of temperatures and cathode potentials at crossover condition (13% H₂ in air, $I = 300 \text{ mA/cm}^2$).

13%の割合で水素を混合した混合ガスを空気極に供給した場合の 300 mA/cm^2 での分布を Fig. 7に示す。

空気に混合された水素が、空気入口側において電極触媒上で酸素と反応するので、空気入口の温度が高くなっている。また、カソード電位は、0.2～0.3 Vとクロスオーバーの影響で著しく低くなるが、セル面内電位の分布はわずかであり、局部的に高電位になる部分が生じていない。従って、空気への燃料ガスのクロスオーバーではカソードの腐食の危険性はないと考えられる。

3.3 局所的ガスリーク発生時の温度電位分布

電解質マトリクスに生じたピンホールから燃料ガスに空気が混入した場合を想定して、空気をピンホールAから燃料極流路に放出した場合の 300 mA/cm^2 での結果を Fig. 8に示す。また、空気をピンホールCから燃料極流路に放出した場合の結果を Fig. 9に示す。

ピンホールAおよびCから空気を流した場合に、温度分布に大きな変化は見られなかったが、電位分布では、それぞれピンホールの燃料下流側において、1.2 V vs. RHEを超える高いカソード電位が観測された。これは開放電圧をも超える高電位であり、ピンホール下流の空気極において空気極が極めて腐食しやすい環境下になることを示している。

以上の結果から、以前の報告と同様に、電解質マトリクスに生じたピンホールから空気が燃料極流路に混入した場合にはその燃料下流域の空気極に局所的な腐食の可能性が高まる

Air leak from A. SRG/Air (80%/60%) 300mA·cm⁻²

Fig. 8 Distributions of temperatures and cathode potentials at air leak from pinhole A ($I = 300 \text{ mA/cm}^2$).

Air leak from C. SRG/Air (80%/60%) 300mA·cm⁻²

Fig. 9 Distributions of temperatures and cathode potentials at air leak from pinhole C ($I = 300 \text{ mA/cm}^2$).

Fig. 10 Distributions of temperatures and cathode potentials at hydrogen leak from pinhole D ($I = 300 \text{ mA/cm}^2$).

ことが確認できた。また、今回温度分布を同時に測定することで、ガスリークの下流域で多少温度が高くなるものの、異常な温度には至っておらず、マトリクスピンホール近傍の空気極の腐食が比較的低温で電気化学的に起こると推察された。

次に、電解質マトリクスに生じたピンホールから燃料ガスが空気極流路に混入した場合を想定して、水素をピンホールDから空気極流路に放出した場合の 300 mA/cm^2 の結果を Fig. 10 に示す。この場合には、セルの設定温度は 220°C とした。実際に電解質マトリクスにピンホールが生じた場合に、どちらにガスリークするかは、両極間の差圧に依存する。

温度分布は、空気入口側にわずかに温度が上昇したもののそれほど大きな温度分布は生じなかった。一方、電位は、水素リークの空気下流側で 0 V 近い低電位領域が生じた。Fig. 10 (b) では、分かりやすくするために他の図と異なり、高電位ではなく、低電位側を濃い色に色分けしている。

空気入口側の低電位化は空気極の腐食の危険性を逆に低くしている。従って、ピンホールから空気側に燃料が吹き出した場合には空気極の腐食の危険性が無いと考えられる。

4 考察

4.1 反応ガス利用率が高まった場合のセル面内挙動

燃料利用率を様々に変化 ($80 \sim 99\%$) させ、さらにセル平均温度を変化 ($150 \sim 210^\circ\text{C}$) させた場合の試験結果について、各々の結果において、セル面内の空気極電位の最も高かった値を、横軸を燃料利用率にとって Fig. 11 に整理した。

Fig. 11 Hydrogen utilization dependence of the maximum cathode potential.

いずれの温度でも、燃料利用率が 95% までは空気極電位はほとんど上昇しないが、燃料利用率が 100% 近くなると、空気極電位が急激に上昇して空気極のカーボンの腐食の危険性が高くなることが示唆された。

セル面内で最も空気極電位の高くなるのは常に R 5 の位置であり、燃料/空気 = O/I に近い位置が空気極電位が高まりやすいと考えられる。これは、酸素濃度の高い空気入口側の電流密度が高く、その燃料下流側で燃料不足が起こりやすいためと考えられる。

O/I の位置で燃料ガスが不足しやすいのは、クロスフロー方式の特質であり、著者らはリターンフローやカウンターフロー（対向流）やコフロー（並行流）のような燃料ガスを使うチャンスが多いフロー方式では空気極電位の上昇が低く保たれることを見出している³⁾。

なお、燃料利用率が高くなった場合に、高電位になっている領域は高温にはなっておらず、空気極のカーボンの腐食がそれほど大きな発熱を伴って起こっているわけではないことが、今回の結果で明らかになった。

燃料が欠乏している領域で空気極電位が局部的に上昇する原因については、今回の試験結果だけでは分からないが、プロトンの欠乏による活量の著しい減少や、セル面内方向の電流の移動、水素欠乏によって空気極電位が安定化電位を失い、カーボンの腐食電位まで上昇して安定化していることなどが考えられる。

試験した単セルは燃料極側カーボン板および空気極側カーボン板の外側に配置したヒータによって制御しているが、実際のリン酸燃料電池スタックでは、約 $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$ の大きさのカーボンセパレータを用い、 100 セル以上のセルを積層し、およそ 6 セルごとに冷却板が挿入される。

以下、実際のリン酸形燃料電池スタックについて考えてみる。リン酸形燃料電池は、 200°C 近くで動作させるので、冷却水には加圧水を用い、その沸騰冷却によってセルを冷却している。すなわち潜熱を用いた冷却であり、冷却水の入口と出口で、温度はそれほど大きくは変化せず、冷却水（水蒸気）の圧力が変化する。電流密度の大きいところで冷却水が多く沸騰するが、冷却水の温度自体はそれほど上昇しない。なお、固体高分子形燃料電池の場合には、動作温度が 80°C と低いので、顕熱でしか冷却することができず、冷却水入口と出口の温度が大きく異なり冷却水の温度分布にセル温度が左右されやすいなど、リン酸形燃料電池とは異なる。また、リン酸形燃料電池では動作温度が 200°C と高いのでスタック周囲から放熱も大きい。

リン酸形燃料電池スタックでの温度分布は熱電対を用いて実測され、各種運転条件の影響については、計算によるシミュレーションによる検討が行われている¹¹⁻¹³⁾。それによると、温度分布は空気の流れ方向に大きく生じていて、セル面内の中央部ではなく、空気入口に近い領域で最高温度が生じる。ところが、燃料の流れ方向にはそれほど大きな温度分布が生じない。これは、高温動作のためCO被毒がほとんど無く、燃料極側の過電圧が小さいためである。

ヒータ加熱した小形単セルで大面積のリン酸形燃料電池スタックの温度分布を再現することはもちろんできないが、温度分布の相対的な変化については参考にすることができる。

セル面内では良く反応している所ほど過電圧による発熱を生じており、電流密度が大きな場所ほど高温になる。従ってクロスオーバーなどが無ければセル面内の最高温度の位置は、セル面内の電流密度分布の影響を受け、電流密度分布が変化すれば最高温度の位置も変化すると予想される。そこで燃料利用率を変化させた場合について、最高温度位置を×印でプロットした。ヒータ加熱の影響を少なくするため温度は低めの 150°C に設定した。その結果をFig. 12に示す。

Fig. 12では、燃料利用率が70%から99%まで大きく変化しても、計算された最高温度の位置は、ほとんど変化しな

った。このことから大きな電位分布が観測された $U_f = 99\%$ の場合でも、電流密度分布は燃料利用率が標準（80%）、あるいは少し低い場合（70%）と比べてほとんど変化がないと推定される。

小形単セル面内の最高温度の位置が、燃料利用率によってそれほど変化しないというのは、大面積のリン酸形燃料電池スタックで燃料利用率が変化しても、燃料ガスの流れ方向の温度分布がそれほど大きく変化しないという観測結果と符合する¹¹⁻¹³⁾。

しかし、100%近い燃料利用率で、セル面内の電位分布が大きく変化し、燃料出口側で高電位が生じている事実からは不思議である。すなわち、高電位が生じている燃料出口側でも電流がとれているために電流密度分布が燃料入口側にシフトしないと考えられる。水素の不足を補うために、カーボンと水が電気化学的に反応してプロトンと電子を供給し電流を賄っているのではないかと推察する。

一方、空気利用率の場合についても同様の解析を行い、その結果をFig. 13に示した。空気利用率は40%から120%まで変化させているが、燃料電池利用率の場合と比べて、最高温度の場所が大きく変化している。空気利用率が高くなるにつれて最高温度の位置が空気入口側にシフトしている。これは電流密度の空気入口側へのシフトを示唆している。

空気利用率が定格の60%の場合には、Fig. 3 (a) に示されるように、セル中央付近よりも少しI/Iに近いところが最高温度になることが多い。これは電流密度の最も高い部分がI/Iに近いところに存在するためである。今回の試験では4本の棒状ヒータで加熱しているので、加熱分布との係わりで多少のずれは生じるものの、相対的な変化は見る事ができる。

空気利用率が高くなれば、より酸素濃度の高い空気入口側に電流密度が集中し、空気出口側での電流密度が低下する。すなわち空気利用率が高くなると、電流密度分布が著しくなり、空気入口側では平均電流密度（ 300 mA/cm^2 ）よりもかなり高くなると予想され、このことが空気利用率を高めた場合にセル電圧が大きく低下する原因の1つである。このこと

Fig. 12 Changes of the maximum temperature point in a horizontal plane of the cell with fuel utilization.

Fig. 13 Changes of the maximum temperature point in a horizontal plane of the cell with air utilization.

は、大面積のリン酸形燃料電池スタックで空気利用率が高くなると、空気の流れ方向の温度分布が変化し、空気入口側に最高温度がシフトするという観測結果やシミュレーション結果¹¹⁻¹³⁾と符合する。

ところが、空気利用率が100%を超えると最高温度の場所はほとんど変化しなくなった。

空気利用率が100%を超えると、空気出口側では酸素が全くなくなり、空気出口側の空気極では水素発生が始まる。この時セル電圧は0 V 近くにまで低下しており、空気入口側では酸素還元反応が起こっているものの、空気出口側では酸素が全く無い状態で水素が安定して発生しているはずである。これにより、空気利用率が100%を超えた場合には、電流密度分布がほとんど変化しなくなると考えられる。

以上のように、温度分布と電位分布を比較して考察することで、セル面内の電流密度分布の変化等の考察が可能になる。

4.2 クロスオーバーやガスリークの場合のセル面内挙動

燃料極側に空気が混入した場合、全体的なクロスオーバーであれば燃料出口側の空気極に高電位が生じ、ピンホールからのガスリークであれば、ピンホールの燃料下流域において空気極に高電位が生じた。

R 3およびR 8の位置で最も高い電位が観測され、特にR 3で観測された1.4 V vs. RHEという値は開放電圧をも超える値で、空気極のカーボンの腐食や白金の溶出が極めて起こりやすくなっていると推定される。このことはマトリクスピンホールの燃料下流域の空気極でコメット状のカーボン腐食が観測される事実と符合する⁶⁾。

一方、ピンホールDから空気極に水素が混入した場合には、ピンホールの空気下流側に局所的な低電位領域が生じた。低い電位にあるので、カーボンの腐食が起こる心配はないが、空気極の高い電位で微量溶出していた白金が再析出して白金触媒粒子の増大が起こることが考えられる。あるいは、二元系、三元系の空気極触媒を用いている場合には、第2、第3元素が析出するなど二次的な触媒劣化への影響は考えられる。

以上のように複数のRHEを面内の周囲に配置して電位を観測する手法と温度分布を併用することで、クロスオーバーやガスリークなどの局所的な現象をもセル面内挙動として解析することができた。

複数のRHEを用いてセル面内の電位分布を調べる手法は、残念ながら、固体高分子形燃料電池の場合にはかなりの困難さを伴う。著者らは、固体高分子形燃料電池単セルの周囲に8個のRHEを配置させて、リン酸形燃料電池と同様な測定を試みたが、80℃ではRHEの電位が安定しなかった。原因は、固体高分子電解質膜が十分に加湿しないとイオン伝導性を保てないため、室温近くで膜からの水の蒸発を防ぎ、かつ希硫酸を加えて空気極と燃料極からRHEまでのイオン伝導性を確保することでようやく安定性を保つことができた¹⁴⁾。

なお、固体高分子形燃料電池については、山田らによって、RHEの安定性を工夫した上でセル面内に複数個のRHEを配置し、分割セルを用いて燃料欠乏時にリン酸形燃料電池と同様に、電位が高くなり、空気極が腐食する現象が起こることが報告されている¹⁵⁾。

5 結 論

本研究の結果と考察は以下のように結論される。

(1) 燃料利用率が100%近くに高まった場合と、燃料ガスに

空気が混入した場合には、燃料出口側で空気極の高電位が発生するものの、高電位領域は高温にはならなかった。また、セル面内の最高温度の場所は燃料利用率が100%近くに高まった後もほとんど変化せず、電流密度分布は燃料利用率依存性が小さいと推定された。

(2) 空気利用率によって最高温度の場所は空気入口側に大きくシフトし、酸素不足によって空気入口側への電流集中が起こる様子が観測された。しかし、空気利用率が100%を超えると変化しなくなり、空気出口側で安定に水素発生が起こり、電流密度分布が安定化することが示唆された。

(3) マトリクスピンホールから燃料極側に空気がリークした場合にはその燃料流路下流側の空気極で1.2 V vs. RHEを超える高電位が観測された。しかし、その燃料流路下流側では大きな温度上昇は観測されなかった。

(4) マトリクスピンホールから空気極側に水素がリークした場合にはその空気流路下流側の空気極で0 V vs. RHEに近い低電位が観測された。しかし、その空気流路下流側では大きな温度上昇は観測されなかった。

(5) リン酸形燃料電池のセル面内の温度分布と電位分布を同時に測定することで、さまざまな情報や知見を得ることができ、リン酸形燃料電池に限らずセル面積が大きく電解液が限られた電気化学セル全般において有益な情報を得るための有効な評価手段になりうることを示唆された。

文 献

- 1) K. Mitsuda, H. Shiota, and T. Murahashi, *Corrosion*, **46**, 628 (1990).
- 2) K. Mitsuda and T. Murahashi, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3079 (1990).
- 3) K. Mitsuda and T. Murahashi, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 395 (1991).
- 4) K. Mitsuda and T. Murahashi, *J. Appl. Electrochem.*, **21**, 524 (1991).
- 5) K. Mitsuda, T. Murahashi, M. Matsumoto, and K. Usami, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 19 (1993).
- 6) K. Mitsuda, T. Murahashi, M. Matsumoto, and K. Usami, *Denki Kagaku (Electrochemistry)*, **61**, 337 (1993).
- 7) D. Takemura and K. Mitsuda, *Electrochemistry*, **76**, 338 (2008).
- 8) K. Mitsuda and D. Takemura, *Electrochemistry*, **76**, 649 (2008).
- 9) K. Mitsuda and D. Takemura, *Electrochemistry*, *in press*.
- 10) S. Shiono, K. Wadatsumi, and S. Masumoto, Contour map by BASIC, Kyoritsu Shuppan (1988).
- 11) S. Yoshioka, K. Mitsuda, H. Horiuchi, and M. Matsumoto, *Electrochemistry*, **66**, 41 (1998).
- 12) H. Ide, M. Matsumura, T. Taniguchi, K. Mitsuda, and E. Nishiyama, The Institute of Electrical Engineers of Japan, IEEJ technical meeting (Zenkokutaikai), Abstracts p.1360 (1984).
- 13) K. Mitsuda, H. Ide, M. Matsumura, and T. Murahashi, The Institute of Electrical Engineers of Japan, IEEJ technical meeting (Zenkokutaikai), Abstracts pp.11-212 (1989).
- 14) H. Maeda, K. Mitsuda, H. Urushibata, and T. Murahashi, The 60th Electrochemical Society of Japan, Abstracts, p.271 (1993).
- 15) K. Yamada, H. Ota, M. Kato, and S. Sakaguchi, The 47th Battery Symposium in Japan, Abstracts p.85 (2006).