

© 1991 ISIJ

解 説

熔融炭酸塩型燃料電池の開発状況

仲 西 恒 雄*

Current Status of Molten Carbonate Fuel Cell Development

Tsuneo NAKANISHI

1. は し が き

燃料電池とは、水素などの燃料ガスと酸素とを電気化学的に直接反応させて発電する装置である。高い発電効率が期待でき、しかも SO_x や NO_x の放出が極めて少なく、低騒音で、需要地の近くに設置できるなどの特長があるため、地球環境問題を解決する一つの手段として、最近特に脚光を浴びるようになってきた。

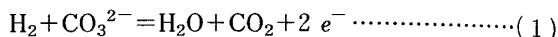
燃料電池にはいろいろな種類がある。それらはイオンを運ぶ電解質の種類によって分けられるもので、運転温度の低い順に主なものを列記すると、アルカリ型、固体高分子電解質型、りん酸型、熔融炭酸塩型及び固体電解質型燃料電池などがある。現在実用化に最も近いのはりん酸型であり、オンサイト用 50~200 kW 級の商業化、国産 5 MW プラントの開発及び 11 MW 発電プラントの運転試験が進められている。ここで取り上げる熔融炭酸塩型燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, 略して MCFC という) は、 Li_2CO_3 や K_2CO_3 などの炭酸塩を電解質に用いるものである。運転温度 923 K では熔融状態になり CO_3^{2-} が電池反応に寄与する。運転温度が高いため、貴金属の触媒が不要であり、りん酸型などに比べ電池の発電効率を高くできる上に、排熱をボトムリングサイクルで利用して、更に効率を高めることができる。また水素のみならず CO も燃料となり得るため、天然ガスのみならず石炭ガス化ガスを使った発電プラントを構築できるなどの特長を備え、りん酸型に次ぐ次世代燃料電池として有望視されている。現在では通産省工業技術院のムーンライト計画の最重点開発課題であり、また米国や欧州でもその開発に熱が入っている。

ここでは熔融炭酸塩型燃料電池の動作原理、構造、構成材料、開発状況及び開発課題などについて紹介する。

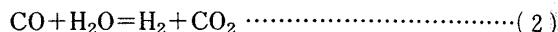
2. 電池の動作原理と発電プラントシステム

図 1 は電池反応を模式的に示したものである。燃料

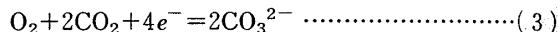
ガス室に入ってきた H_2 はアノード A で式 (1) の反応により、電解質中の CO_3^{2-} と反応して H_2O と CO_2 を生成し、 e^- を放出する。



放出された e^- は外部の負荷を通過してカソードに戻り発電が行われる。また、燃料ガス中の CO は式 (2) による H_2O とのシフト反応が急速に起こり、生成した H_2 を燃料とすることができる。これは運転温度の低いりん酸型などでは CO が触媒毒となって含有量が制限されるのに比べて大きな利点になる。



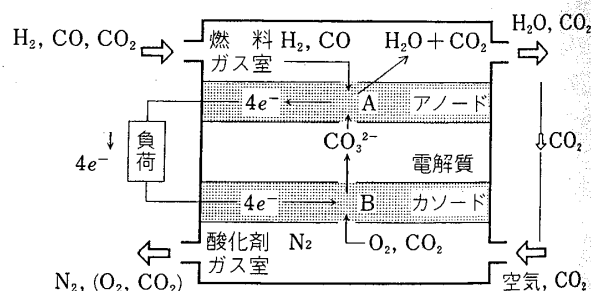
一方酸化剤ガス室に供給された、空気 (O_2) と CO_2 とはカソード B において、式 (3) の反応で CO_3^{2-} を生成する。



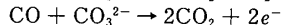
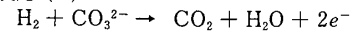
(1) と (2) の反応を合わせると式 (4) となる。



以上の反応による起電力はネルンストの式によって次の



アノード反応 (A)



(大部分は CO と H_2O のシフト反応を介して)

カソード反応 (B)

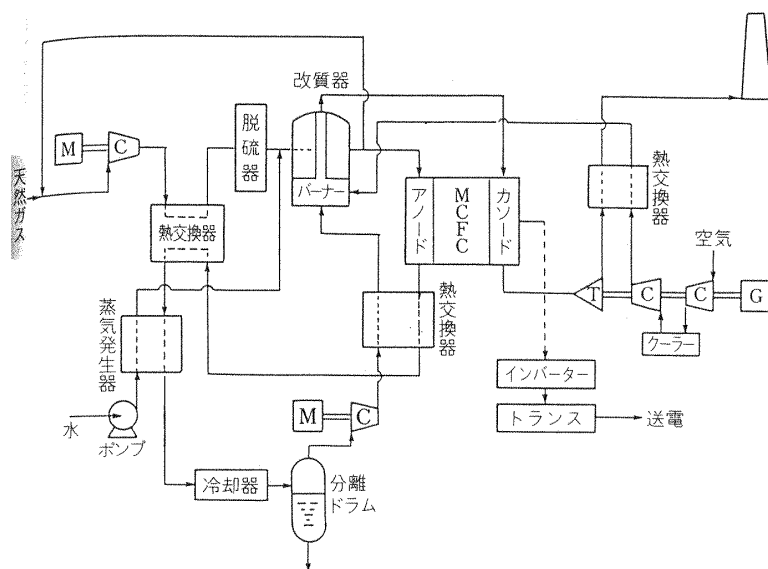


図 1 熔融炭酸塩型燃料電池の反応図

平成 3 年 3 月 26 日受付 (Received Mar. 26, 1991) (依頼解説)

* (株)富士電機総合研究所セラミックス技術研究所所長 (Director, Ceramic Technology Laboratory, Fuji Electric Corporate Research and Development, Ltd., 2-2-1 Nagasaka Yokosuka 240-01)

Key words: molten carbonate; fuel cell; electrolyte; LNG; anode; cathode; reformer; separator; dissolution; corrosion.


 図 2 天然ガス外部改質型 MCFC 発電システム例¹⁾

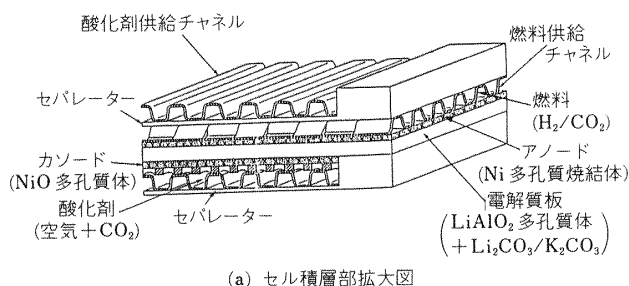
ように表される。

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{CO_{2c}}}{P_{CO_{2a}}} \dots\dots\dots (5)$$

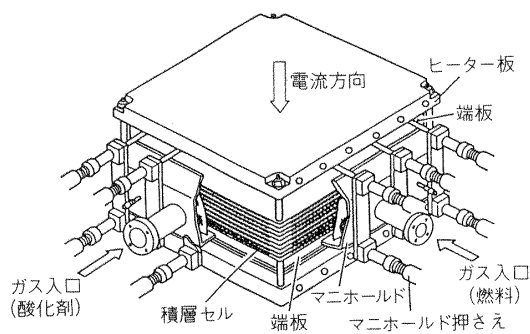
ここで $P_{CO_{2c}}$ はカソードの、 $P_{CO_{2a}}$ はアノードの CO_2 分圧を示す。実際の起電力はアノード側のガス組成が H_2 -20% CO_2 、カソード側が空気-30% CO_2 の場合で 1.07 V 程度になる。負荷をとると内部抵抗や分極抵抗によって起電力は低下し、実際の作動電位は電流密度が 150 mA/cm^2 で 0.7~0.8 V 程度である。

この電池の特徴は、アノードで CO_2 が生成し、カソードにはそれを供給しなければならないことである。従って、 CO_2 のリサイクル系を発電システムの中に組み込む必要がある。図 2 は天然ガスを燃料とする外部改質型発電システム例である¹⁾。天然ガスは脱硫後改質器で水素に変換され、燃料電池のアノードに供給される。アノードの排ガスは冷却後、分離ドラムで水が分離されて改質器の触媒燃焼に使われる。改質器からの排ガスは CO_2 を含むカソードに酸化剤ガスとして供給される。カソードの高温排ガスはタービンを駆動し、空気の圧縮と発電に使われ、ボトムリングサイクルとしてエネルギーを回収する。また、ここで示したシステムとは別に、改質部を燃料電池の内部に設け電池反応熱を直接利用する内部改質型もある。システムが簡素になり、効率も向上すると言われている。

プラント発電効率は、基本的に電池電圧に比例し²⁾、プラントシステムにも依存する。種々のシステムについての多くの試算結果から、50% 以上の高効率が期待できる。発電効率の高い分だけ、 CO_2 の排出量が少なくなる利点がある。



(a) セル積層部拡大図



(b) スタック外観図

図 3 スタック構造例

3. 構造と材料

図 3 はセルを積み重ねたスタックの構造例を示す。(a) に示すように、電池は電解質板とアノード及びカソードからなる反応部と燃料及び酸化剤供給チャンネルを合わせて単セルを構成し、セパレーターを介して積層した構造になっている。電池電圧は積層セル数に比例し、電流はセル面積に比例する。供給ガスは (b) に示すように積層セル側面につけたマニホールドから各セルに分配される。マニホールドがこのような積層セルの外側に配置

表 1 各部材の材料変遷

部 材		1965 年頃	1975 年頃	現 在
ア ノ ード		Pt, Pd または Ni	Ni-10 wt%Cr	Ni-10 wt%Cr, Ni-8 wt%Co, Ni-2 wt%Al など 3~6 μm 細孔径, 50~70% 気孔率, 0.5~1.5 mm 厚さ
カ ソ ード		Ag ₂ O またはリチエイト NiO	リチエイト NiO リチエイト NiO+Ag	リチエイト NiO, 5~15 μm 細孔径, 70~80% 気孔率, 0.5~0.75 mm 厚さ
電解質板	保持材	MgO	α -, β -, γ -LiAlO ₂ 10~20 m ² /g 比表面積	γ -LiAlO ₂ 0.1~12 m ² /g 比表面積
	電解質	52 Li-48 Na 43.5 Li-31.5 Na-25 K	62 Li-38 K 60~65 wt%	62 Li-38 K, 50 Li-50 Na, 50 Li-50 K ~50 wt%
	製 法	ペースト法	ホットプレス法 1.8 mm 厚さ	テープキャスト法・ドクターブレード法・抄紙法 0.5~1.5 mm 厚さ
セパレーター			ステンレス鋼 316 など	ステンレス鋼 310 など ウェットシール部はアルミナイズ処理

したものゝを外部マニホールド方式といい、内部に備えたものを内部マニホールド方式という。

表 1 は各部材の材料変遷をまとめたものである³⁾。アノードとしては初期の頃は、Pt や Pd が用いられたこともあったが、コスト面から Ni またはその合金が用いられるようになっていく。アノードは気孔率 50~70% の多孔質な板であり、運転中は電池全体が数 kg/cm² の力で締めつけられているので圧縮クリープし、集電板との接触が悪くなったり、細孔性状が変化して電池特性が低下する原因になる。そこで Ni-Cr や Ni-Co 系の合金の他に Ni に LiAlO₂ を含浸したものなど⁴⁾が用いられていたが、十分ではなく、最近では Ni-Al 系で分散強化型の合金が使われるようになっていく。また、低コスト化を狙った Cu 合金系も検討されている。

カソードには Ni の多孔質板を用い、運転前に酸化させて電池内で NiO とする。このとき熔融した Li₂CO₃ によってリチエイト化し、導電性が高まり電極として作動するようになる。また、Ag をドーピングさせて導電性を向上させているものもある⁵⁾。

この種の燃料電池は比較的早くから開発に着手されたにもかかわらず、電解質の保持材に安定したものがなく開発が停滞していたが、LiAlO₂ が使われるようになって、著しい前進をみた。この中で γ -LiAlO₂ が最も安定で、炭酸塩との共合性が優れているといわれている。また、炭酸塩の保持性を高めるためには比表面積が高い方が望ましい。電解質としてはモル比で 62 Li₂CO₃-38 K₂CO₃ が最も標準的である。電極の反応は電極細孔表面を覆う薄い電解質膜とガスとの 3 相界面で起こる。このため電解質としては、ガス溶解度が大きく、イオン導電度が高く、かつ融点が高い方が望ましい。図 4 は Li₂CO₃-K₂CO₃-CaCO₃ 3 元系の液相線とイオン導電度及びガス溶解度の大きくなる傾向を示す⁶⁾。62 Li₂CO₃-38 K₂CO₃ の融点は約 770 K で運転温度 923 K より十分に低く、イオン導電度とガス溶解度の両面から

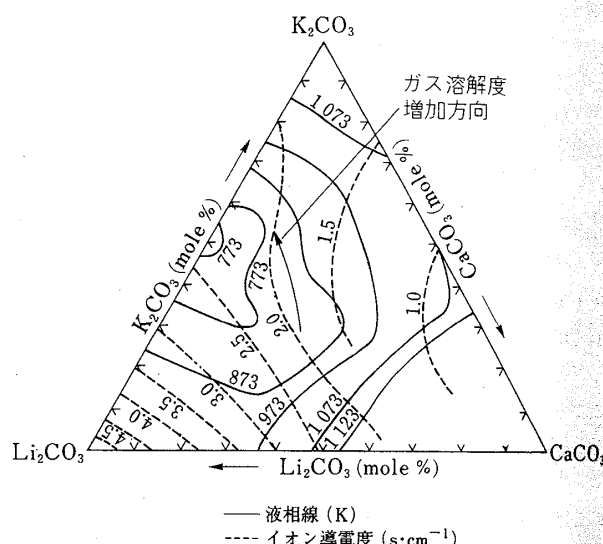


図 4 Li₂CO₃-K₂CO₃-CaCO₃ 三元系の液相線とイオン導電度

望ましい組成範囲である。三元系は複雑になるので現在は 2 元系が使われている。

電解質板はその製法に技術的ポイントがあり、歴史的変遷がある。初期の頃は、炭酸塩と保持材の混合ペースト状のものを電極に塗布することで電解質層を形成していたが、それを炭酸塩の融点以下でホットプレスして成形する方法が開発され、かなり安定したものが得られるようになった。しかし、この方法では大面積化に難点があったが、テープキャスト法が開発されて以来、飛躍的に進歩した。すなわち LiAlO₂ の微粉末をドクターブレード法などで薄いシートに成形し、電池に組み込んで昇温してバインダーを飛散させ、その上にアノードなどにあらかじめ含ませておいた炭酸塩を電解質板側に移行させる方法である。この他に抄紙法により、薄いシートを成形し、電池に組み込む前に炭酸塩を含浸して電解質板を得る方法も開発されている⁷⁾。これらの方法によ

て大面積化が可能になり、現在は 1 m^2 級のもののまで作られるようになっている。

セパレーター用材料は主としてステンレス鋼が使われ、中でも炭酸塩に対する耐食性の観点から 310 系が主流になっている。セパレーターと電解質が直接接触しガスシールをするウェットシール部は、特に耐食性が問題になるので、局部内にアルミナ処理などを施している。

4. 開発状況

我が国における熔融炭酸塩型燃料電池の開発計画を表 2 に示す。ムーンライト計画のもとに、昭和 56 年度から開発が進められている。第 1 期計画として昭和 61 年度に 10 kW の電池を開発した。第 2 期計画は実用化を目指して、電池の長寿命化、動作圧力の高圧化、ガス利用率の向上、電池の大面積化などの技術を開発しながら、平成 5 年度までの 7 年間に 100 kW を開発し、更に平成 9 年度までには 1 000 kW 級パイロットプラントを開発する計画である。この場合の開発体制を表 3 に示す。

電池のみならずシステム全体の開発を目指している。この計画を効率的に推進するため、熔融炭酸塩型燃料電池発電システム技術研究組合（MCFC 研究組合）が昭和 63 年 2 月に設立され、スタックの運転研究、周辺機器及びシステム技術、石炭ガス化対応技術及び材料技術を担当している。

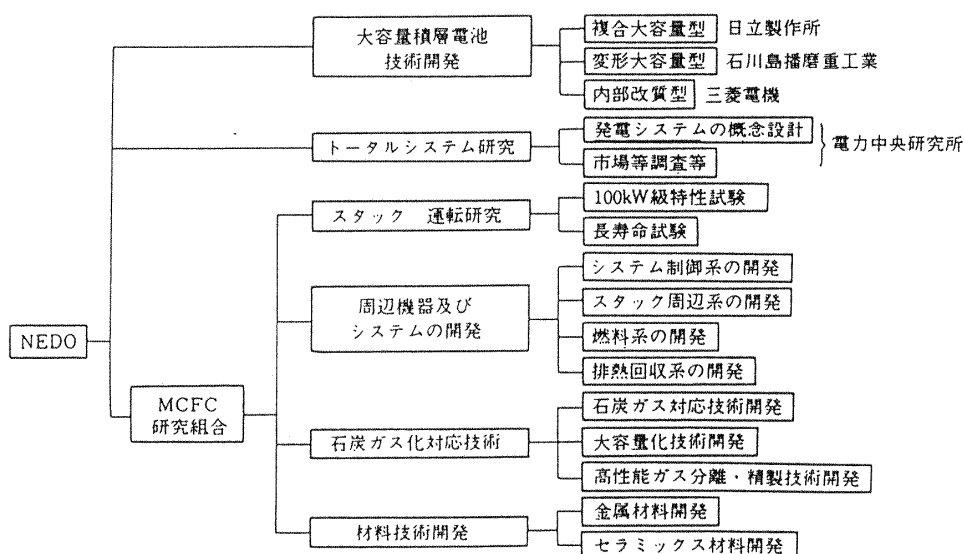
一方新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）が中核となって開発を進めている大容量積層電池は、実用規模に対応したセル面積として 1 m^2 級を目指している。図 5 は開発中の大容量積層電池の構造を示す⁸⁾。4 枚のセルを平面的に組み合わせ、複合大容量型とセルを長尺化した変形大容量型である。いずれも内部マニホールド方式を採用している。

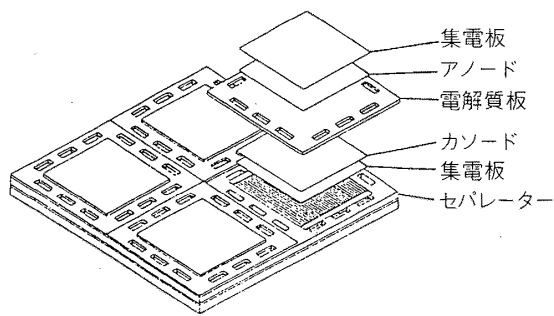
複合大容量型は平成元年度に $3\,025\text{ cm}^3 \times 4$ を 22 セル積層した 25 kW 級スタックを開発し、運転に成功している⁹⁾。図 6 は 1 600 h の運転中の出力特性変化を示している。若干特性の劣化傾向は認められるものの安定して運転されている。変形大容量型も平成元年度には $1\text{ m}^2 \times 10$ セルの加圧型スタックを開発し、7 気圧まで加

表 2 ムーンライト計画における熔融炭酸塩型燃料電池の開発計画

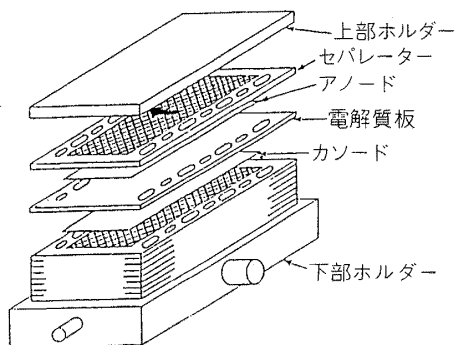
項 目	S56	57	58	59	60	61	62	63	H1	2	3	4	5	6	7	8	9
要素技術の研究	セル技術・積層技術の開発																
10kW電池試作運転研究 (第Ⅰ期)	10kW 級電池 要素開発・設計・試作・評価																
スタック技術開発 (第Ⅱ期)	スタック技術開発 100kW 大型スタック技術 プラント機器技術 システム技術 石炭ガス対応技術等 中間 評価 MWプラント 開発																

表 3 熔融炭酸塩型燃料電池発電システムの研究開発体制





(a) 複合大容量型



(b) 変形大容量型

図 5 我が国で開発されている代表的な大容量積層電池構造

圧した試験が行われている¹⁰⁾。いずれのタイプも平成3年度には25~50 kWのスタックを開発実証して、100 kWのスタックを開発していく予定である。

この他に、燃料ガス室に天然ガスの改質触媒を配し、電池の中で改質させる直接内部改質方式の溶融炭酸塩型燃料電池も開発されている。既に電極有効面積5000 cm²で5セル積層した3 kWのスタックを試作し、4000 h以上の長時間安定して運転した報告もある¹¹⁾。

この方式では電池の発熱を利用して改質するため、システムが簡素になり、発電効率も高くできる利点があるが、改質触媒が電池雰囲気で劣化するという課題を解決しなければならない。このため燃料ガス室とは別に触媒室を設けて、触媒が直接電池雰囲気に曝されないようにした10 kWの間接内部改質方式も開発され、2185 h運転されている¹¹⁾。

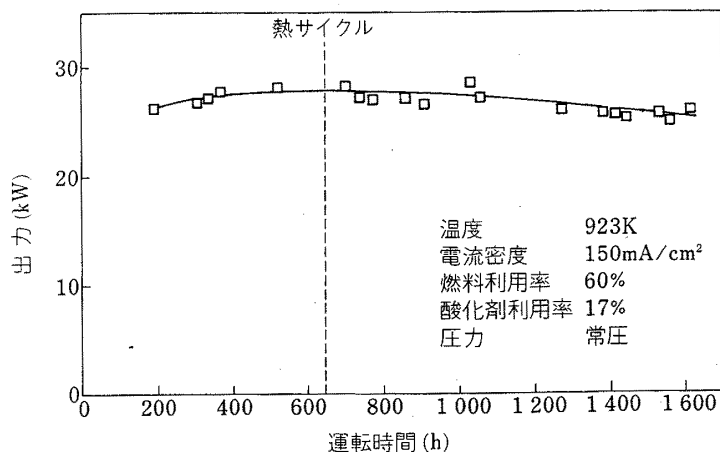
この他にセルの寿命試験も多く行われており、小面積電極では既に10000 hを超えるデータも得られるようになっている。

海外においては、米国の IFC (International Fuel Cells) は1986年に電極面積7400 cm²で20セル積層した25 kW級のスタックを開発し1700 h運転試験を行っている。最近では米国公営電力連合 (APPA) が燃料電池の商業化を目指して数 MW級の発電プラントを世界中から公募した。これに対しては燃料電池メーカー数社からの提案があったが、ERC (Energy Research Corp.) が2 MWの溶融炭酸塩型燃料電池パイロットプラントを1994年(平成6年)に建設する案で応募し採用され¹²⁾、その推進が注目されている。一方、欧州ではオランダが溶融炭酸塩型燃料電池発祥の地であり、自主技術の確立を目指して着実な開発を進めている。1992年には10 kW級を開発する予定である¹³⁾。この他デンマークでは米国の ERC から7 kWの電池を導入し運転試験に成功しており、イタリア、ドイツ及びスペインなども開発に意欲をみせている。

5. 開 発 課 題

大容量発電プラントを目指して、実用化を図るためには、電池性能の向上、電池の長寿命化と信頼性向上、システム・機器の開発及び低コスト化などが重要であり、これらの課題解決が積極的に進められている。そのすべてを述べることはできないので、ここでは、材料にかかわる課題に絞って述べることにする。

(1) 電解質ロス



電極有効面積 12100 cm² 積層セル数 22
図 6 25 kW 級複合大容量型スタックの長時間運転結果⁹⁾

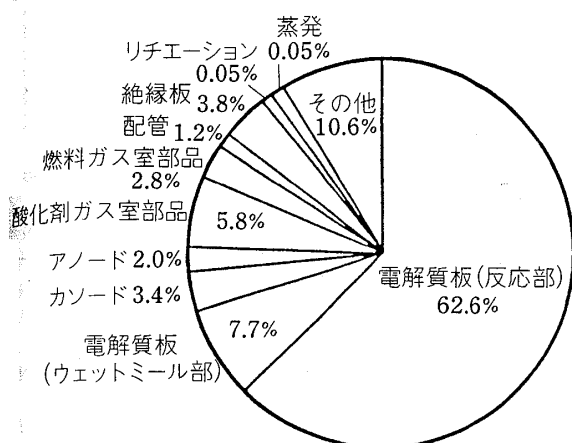


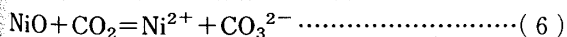
図7 8200h 運転後に各部材に分配されていた炭酸塩の比率¹⁴⁾

電池運転中に電解質板から電解質が減少する問題がある。これはイオン抵抗が増加し電池の寿命を短くする要因となるので極めて重要な課題である。減少機構は多くあって複雑である。運転初期のカソードのリチエイト化や両電極への浸みだしによるものはある程度予測でき対応可能であるが、運転中の種々の反応によるものは現象の解明とその対策に注力しなければならない。それらの中には水和反応による炭酸塩の蒸発、ステンレス鋼表面へ這い出し腐食反応によって消費されるもの、電解質板の強度を高めるために混合している Al_2O_3 繊維やビーズと炭酸塩が反応する現象などがある。図7は電極有効面積 200 cm^2 の単セルを8200h 運転した後、セルの各コンポーネントに付着していた炭酸塩を分析した結果である¹⁴⁾。電解質板に留まっていたのは、全炭酸塩の約70%にすぎず、電極やセパレーターなどの部材の表面からも検出されている。その他10.6%とあるのは分析で検出できなかった割合で、 Al_2O_3 と反応してガス化してしまった値と一致する。このような炭酸塩の減少を防止するには電解質板の塩保持性能を高め、這い出しにくくする一方、耐食性に優れたセパレーター材料の開発や、炭酸塩に対して安定な補強材の開発も行われている。もちろん炭酸塩補充方法の開発も必要になる。

(2) カソードの溶出

NiO は炭酸塩に溶解し、電解質板中に Ni として析出し運転時間とともに蓄積され、遂には電解質板が電気的に短絡するようになり、電池の寿命の律速となる問題がある¹⁵⁾¹⁶⁾。

Ni は、次の反応で溶解すると言われている。



溶解度は実用的には十分少ないと思われていたが、この反応はカソード側で起こり、 Ni^{2+} は電解質板中をその濃度勾配や電位によってアノードに向かって移行し、電位が負になり、水素分圧が十分高いところで還元され、

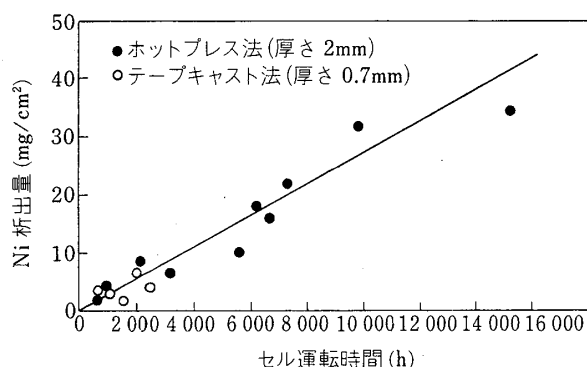


図8 セル運転時間と電解質板中の Ni 析出量¹⁵⁾
 $P_{\text{CO}_2} = 0.3\text{ atm}$ 温度 = 923 K

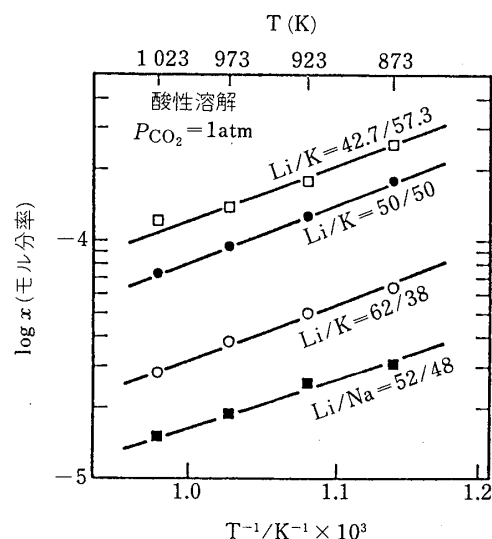


図9 炭酸塩中の NiO 溶解度¹⁸⁾

Ni として析出する。図8はセルを運転した後の電解質板中の Ni を分析した結果である¹⁵⁾。このように運転時間に比例して電解質板中には Ni が蓄積される。溶解速度は CO_2 の分圧に比例すると言われており、電解質板中の Ni 含有量が4 wt% を電池の寿命と仮定した場合には、常圧運転で40000h、8 atmの高圧運転では数千hが寿命になるとの試算がある¹⁷⁾。

この対策としては、 NiO の代替材料の開発や溶出しにくい電解質を見出すことなどが検討されている。代替材料としては、 $\text{Li}_2(\text{Mg})\text{MnO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{Mn})\text{FeO}_2$ 、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ 、 LiCoO_2 及び Cr や Zr をドーブした ZnO などが調査されているが、溶出量が少ないものは、電子導電率が低く、電子導電率の高いものは、不安定で溶出しやすいなど、まだ目標としたものは見出されていない。図9は炭酸塩の Li と K の比を変えた場合の NiO の溶解度を示す¹⁸⁾。 Li の比率が大きいくほど、また温度が高いほど溶解度は減少する。 Na 系の炭酸塩を加えると溶解度は減少するが、炭酸塩の腐食性が増加する

など、新たな問題が発生する恐れがある。この他に CO_2 分圧をなるべく低くして運転することなども検討されている。

(3) セパレーターの腐食

酸化剤ガス側でのセパレーターは表面が薄い炭酸塩の膜で覆われ、空気- CO_2 雰囲気に曝される。燃料ガス側は水素- CO_2 -水の雰囲気であり、炭酸塩も共存している。いずれもかなり腐食性が厳しい雰囲気である。酸化剤ガス雰囲気中におけるステンレス鋼の腐食試験を行い、酸化膜の厚さが放物線則に従うとの報告¹⁹⁾ や実際のセルを運転してセパレーターや集電板の酸化膜厚さが 8 200 h で 30~60 μm ²⁰⁾ とか、約 4 000 h における金層の減少量が 310 ステンレス鋼で約 10 μm 、316 で約 30 μm との報告もある²¹⁾。燃料ガス側は還元性雰囲気であるので、Ni めっきやクラッド板などが耐食性を向上するのに有効である。

ウェットシール部では電池の反応部と非反応部の境界で局部電池が形成されるので²²⁾、腐食が最も厳しい箇所になり、ステンレス鋼は裸のままでは使用できない。その対策として一般には Al をめっきして熱処理を施したり、更に高温で Al を含浸するアルミナイズ処理などの方法がある。

セパレーターの耐食性を向上するには、高 Cr や高 Ni 系の合金が有効であるが、あくまでも経済性を考慮した開発が望まれている。

材料以外の面では、システム効率を高めるための課題がある。主要機器、例えばタービン圧縮機、改質器、ブローアなどの単体機器を電池システム最適化に合わせた改良と性能向上が重要であり、更にガスタービン発電機や直交変換装置などの効率向上も重要である。

6. ま と め

溶融炭酸塩型燃料電池について、主として材料面から概観した。従来からある熱機関を利用した発電プラントとは異なる発電原理に基づくので、環境問題を解決する鍵を握った新しいプラントとして期待されている。

実用化までにはなお解決すべき課題もあり、材料面では腐食にかかわる問題も多い。実用化のためには、経済性を満たしながらこれらを解決していくことが重要であり、広範な関係各位のご指導、ご協力のもと、次世代燃料電池として実現する日の早いことを期待してやまない。

文 献

- 1) 新エネルギー総合開発機構、溶融炭酸塩型燃料電池部会、溶融炭酸塩型燃料電池発電システム研究開発に関する調査報告書 (1987)
- 2) K. DOI, T. YOSHIDA, T. SEGAWA and N. HORIUCHI: 1990 Fuel Cell Seminar Phoenix (1990 年 11 月), p. 83
- 3) K. KINOSHITA, F. R. McLARNON and E. J. CAIRNS: Fuel Cell A Handbook (1988) DOE/METC-88/6096, p. 60
- 4) H. URUSHIBATA, K. SATO, T. MURAHASHI and F. NISHIGAWA: 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach (1988 年 10 月), p. 399
- 5) M. TAKEUCHI, H. OKADA, T. MORI, I. SONE, Y. HISHINUMA, K. OHTSUKA and T. KAHARA: 同上, p. 331
- 6) Y. MIYAZAKI, M. YANAGIDA, K. TANIMOTO, S. TANASE, T. KODAMA, H. ITOH, C. NAGAI and K. MORIMOTO: 同上, p. 304
- 7) T. NAKANISHI, K. KOSEKI, H. NISHIHARA and Y. SHUNDOH: 同上, p. 277
- 8) 大塚馨象, 佐野 彰, 田中俊秀, 堀内長之, 吉田敏明, 土居邦宏, 上田八郎: DENKI KAGAKU, **58**(1990), p. 890
- 9) T. KAHARA, K. OHTSUKA, S. TAKASHIMA, M. TAKEUCHI and Y. FUKUI: 1990 Fuel Cell Seminar, Phoenix (1990 年 11 月), p. 95
- 10) M. HOSAKA, Y. YAMAMASU, Y. KATO, A. SUZUKI and S. SATO: 同上, p. 99
- 11) K. SATO, T. TANAKA and T. MURAHASHI: 同上, p. 40
- 12) M. K. BERGMAN, R. W. CLAUSSEN and D. M. RASTLER: 同上, p. 499
- 13) K. JOON, J. P. T. VOSSEN and P. H. DIJKUM: 同上, p. 3
- 14) K. KOSEKI, H. NISHIHARA, H. SHUNDOH and T. NAKANISHI: Pro, the 24 th IECEC, Washington DC (1989 年 8 月), p. 1529
- 15) H. URUSHIBATA, K. SATO, T. MURAHASHI and F. NISHIYAMA: 1988 Fuel Cell Seminar, Long Beach (1988 年 10 月), p. 399
- 16) 河西英一, 鈴木 修, 佐藤誠二: 日化 (1988) **8**, p. 1345
- 17) A. J. APPLEBY and F. B. FOULKES: Fuel Cell Handbook (1989), p. 571 [Van Nostrand Reinhold]
- 18) 太田健一郎, 加藤茂実: 文部省科研費・重点領域研究エネルギー変換技術 平成元年度研究成果報告書 小領域 C (1990), p. 43
- 19) A. J. APPLEBY and F. B. FOULKES: Fuel Cell Handbook (1989), p. 560 [Van Nostrand Reinhold]
- 20) 楠瀬暢彦, 小関和雄, 長野 恵, 仲西恒雄: 第 30 回電池討論会 (1989), p. 123
- 21) 藤田洋司, 漆畑広明, 佐藤一直, 村橋俊明: 1989 年電気化学秋季大会講演要旨集 (1989), p. 115
- 22) J. ANALYSIS, R. A. PONADO, L. G. MARIANOWSKI, H. C. MARU and J. R. SELMAN: J. Electrochem. Soc., **131** (1984), p. 2535