

3. 解 説

金属水素化物電池の開発の現状と問題点

大阪大学工学部 岩 倉 千 秋

大阪工業技術試験所 境 哲 男

1. はじめに

近年、金属水素化物（水素吸蔵合金）が新しいエネルギー変換、貯蔵材料として注目されておりそれを水素の貯蔵・輸送、熱の貯蔵・輸送、熱-機械エネルギーの変換、水素の分離・精製、水素同位体の分離、水素を活物質とする電池、合成化学における触媒等さまざまな分野に応用しようとする研究が活発に行われている¹⁾。電池関連分野だけでも、これまでに次のような利用法が提案されている²⁾。

- (1) 水素-酸素燃料電池や金属酸化物-水素二次電池で活物質である水素ガスの貯蔵媒体として使用し、電池を低圧で作動させるとともに体積効率を高くする。
- (2) 上記の電池で可逆水素電極として使用し、その内部に水素を貯蔵するとともに表面で電極反応を進行させる。
- (3) 水素-酸素燃料電池でガス拡散型水素電極の触媒として使用する。
- (4) 直接型燃料電池で無孔性水素透過電極として使用したり、間接型燃料電池で水素分離膜として使用し改質器からの混合ガス中の水素を分離精製する。
- (5) 密閉型アルカリ蓄電池で水素吸収剤あるいは水素消費電極として使用し、電池の内圧上昇を防止する。

以下では主として利用法(1)および(2)について概説するが、電池への利用に際してはほとんど共通の課題を有している。

2. 水素貯蔵媒体としての利用

最も代表的な金属酸化物-水素二次電池はニッケル-水素電池である。その基本構成は通常のニッケル-カドミウム蓄電池に使われるものと同じニッケル極、セパレータおよび電解液と水素-酸素燃料電池に使われるものと類似のPt触媒付水素ガス拡散電極を組み合わせたものであり、いくつかの単電池を集積したスタックを高圧水素雰囲気下で耐圧容器内に保持してある³⁾。この種の電池は元来宇宙探査、衛星用に開発されてきたものであって、一般に①エネルギー密度、出力密度が高い、②サイクル寿命が長く、信頼性が高い、③過充電、過放電に強い、④高率放電性能が良い、⑤低温特性が良い、⑥水素圧から充放電状態がわかる、⑦完全密閉型である、⑧無公害である、など多くの長足を有しているが、最大の欠点は30～50 atmの高圧水素を使用することであり、その

ため耐圧容器が必要で、場合によってはその重量は電池総重量の20%以上も占めることになるし体積エネルギー密度にも限界が生じる。⁴⁾

そこで、金属水素化物の形で水素を化学的に貯蔵させることにより電池の内圧や体積を減少させようとする試みがEarlとDunlop⁵⁾の研究に始まり、その後もいくつか見られる。初期の研究でEarlとDunlopが使用した実験セルを図1に、その結果を図2に示す。また、最近Holleckら⁶⁾が用いた電池の構造を図3に示す。前者は通信衛星用、後者は民生用を目指した研究である。いずれの電池でも水素吸蔵合金は電解液から完全に隔離されている。ニッケル-水素電池と類似の銀-水素電池に対しても水素吸蔵合金の同じような利用法がごく最近SchultzeとAntoine⁷⁾によって検討されている。このような利用における水素吸蔵合金の選択基準としては、①合金が適当な圧範囲(0.1~5 atm)で作動すること、②電池環境(KOH, H₂O, O₂)下で安定であること、③水素吸蔵容量が大きいこと、などが挙げられる。⁶⁻⁸⁾

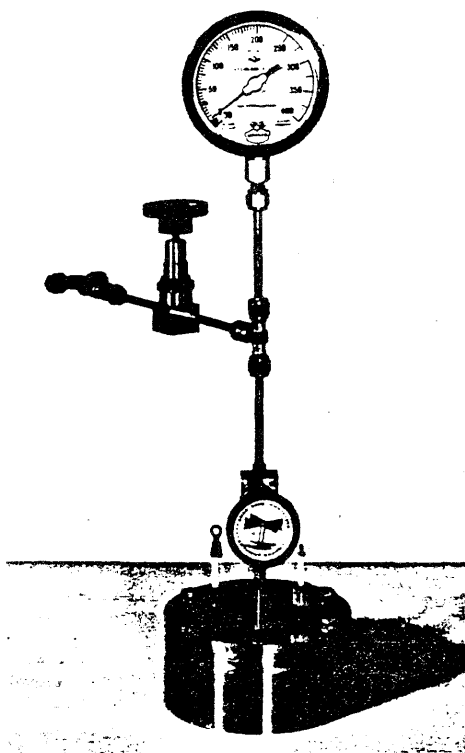


図1. 水素化物反応器を取り付けた実験用ニッケル-水素電池⁵⁾

このような利用法の場合における問題点の一つは、電池に使用した水素吸蔵合金の劣化であろうがこの点については矛盾する結果が得られている。すなわち、EarlとDunlop⁵⁾の研究ではLaNi₅を使用したニッケル-水素電池で合金の劣化なしに首尾よく1,000回以上サイクルできたが、Holleckら⁶⁾の研究では20~40サイクル後に合金の激しい劣化が見い出されている。また、

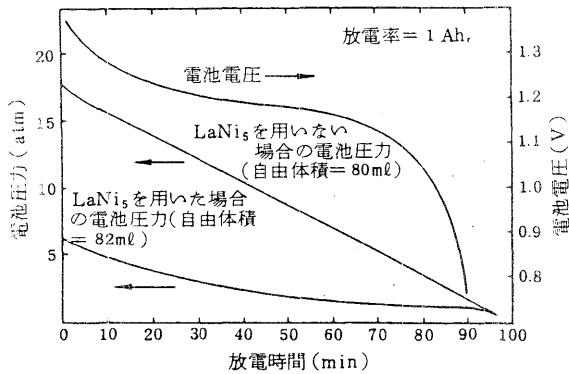


図2. LaNi_5 を用いた場合と用いない場合の完全放電時における電池圧力および電池電圧の変化⁵⁾

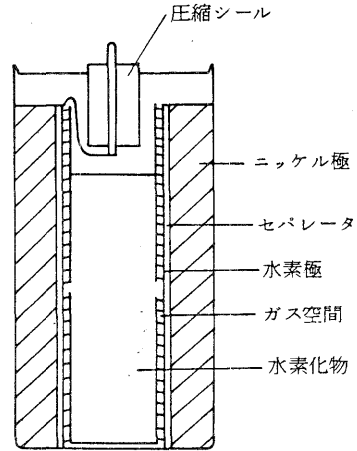


図3. 水素化物を用いたニッケル-水素電池 (Dサイズ, 容量 5 Ah) の構造⁶⁾

Schultze と Antoine⁷⁾ の研究では LaNi_5 を用いた銀-水素電池が合金の明白な劣化なしに 2,000 回以上サイクルできている (図4) が, このような矛盾した結果は LaNi_5 の試料の違いやその使用法の違いに原因があるのではないかと考えられる。^{8, 9)} それを明らかにするため, Bitner⁸⁾ は電池環境下における合金自体の特性を検討しており, 湿潤水素中で長時間サイクルさせたときの LaNi_5 の劣化はサイクル条件に依存し, 深いサイクリングは金属相の消耗 (酸化あるいは不動態化) によってかなり速やかに合金を劣化させるが, 浅いサイクリングは激しい劣化をもたらさないことを報告している (図5)。

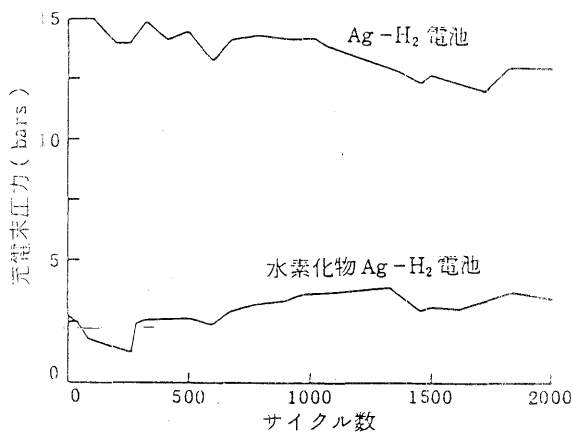


図4. $\text{LaNi}_{4.7}$ 水素化物を用いた銀-水素電池と用いない銀-水素電池のサイクル寿命試験中における圧力変化⁷⁾

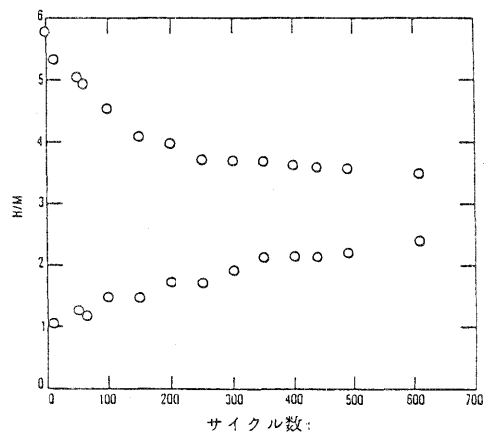


図5. LaNi_5 に対して長期間深いサイクリングをさせたときの水素温度の変化 (サイクル条件: 31% KOH 溶液上, 約 1 ~ 3 atm H_2)⁸⁾

3. 可逆水素電極としての利用

3.1 電極特性

水素吸蔵合金を電池系の可逆水素電極として利用する試みは Justi ら¹⁰⁾ や Gutjahr ら¹¹⁾ の研究に始まり、その後も比較的多くなされている。この場合には前述のような単に水素ガスの貯蔵を目的とする場合に比べて、さらに厳しい条件が要求される。^{10,12-14)} すなわち、①耐酸化性が大きく電解液中で化学的に安定であること、②広い温度域にわたって電気化学容量 (mAh/g) が大きいこと、③触媒活性が高く、電極反応の可逆性が良いこと、④長い充放電サイクルにわたって合金の劣化がないこと、などである。

Justi ら¹⁰⁾ や Gutjahr ら¹¹⁾ は $Ti_{1-x}Ni_x$ あるいは $Ti_2Ni - TiNi$ 混合物を取り扱っているが、充放電の可逆性、放電動力学などの点で両者の研究結果は非常に対象的である。例えば、Justi らは図6および図7に示すように、 $TiNi$ は全く可逆的に充放電できるが、 Ti_2Ni は放電できない水素化物相も形成すると報告しているのに対して、Gutjahr らはほとんど完全な水素の放電をもたらす2つの相、 Ti_2Ni と $TiNi$ 、の間の相互作用を見い出し、水素移動機構を提出している。 $TiNi$ の比較的遅い放電速度や Ti_2Ni の比較的乏しい安定性も Ti や Ni を Mo や Cu などで部分置換すると改善されるという。¹⁰⁾ ジルコニウムで部分置換した $Ti_{1-y}Zr_yNi_x$ ($0.5 < x < 1.0$, $0.05 < y < 0.7$) が $TiNi_x$ に比べて容量及び耐食性の点で優れていることも報告されている。¹⁵⁾ いずれにしても $Ti-Ni$ 系は容量やサイクル寿命の点で有望な合金材料の1つと言えそうである。^{10,11,16)} この外、チタン系では $TiMn_{1.5}$ (Ni を含む) も最近の研究¹⁷⁾ で取り上げられている。

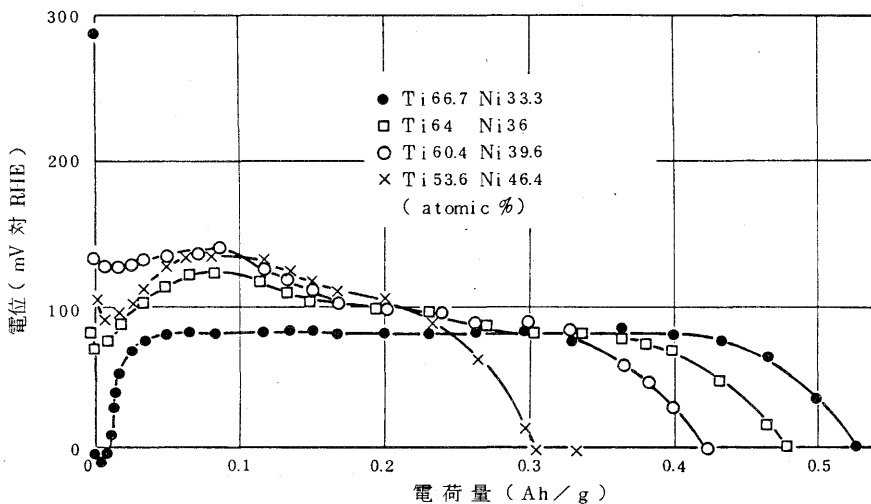


図6. 最初の定電流 (5 mA) カソード充電過程における4種のTi-Ni合金電極の電位と電荷量との関係¹⁰⁾

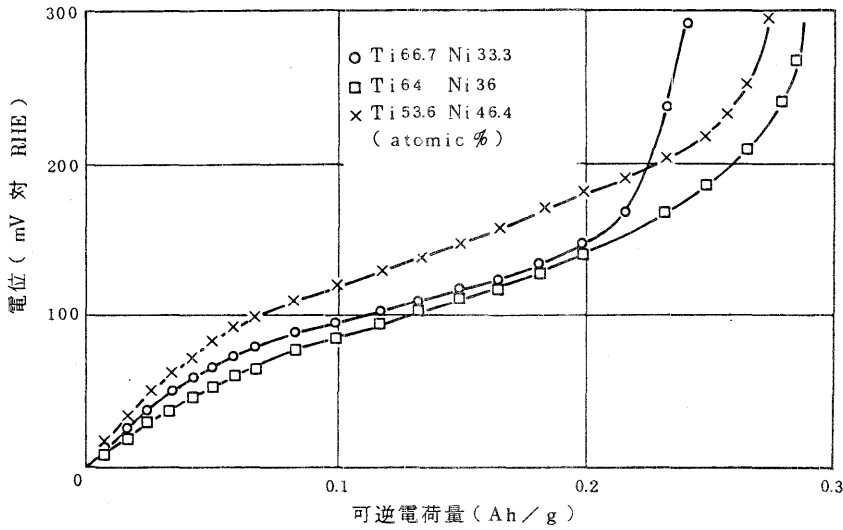


図7. 図6. のカソード充電に続いて5 mAで最初にアノード放電したときの3種のTi-Ni合金電極の電位と電荷量との関係¹⁰⁾

可逆水素電極の材料として最も良く取り上げられているのは LaNi_5 である。その場合、初期のEweら¹⁸⁾の研究では 100mAh/g 程度の容量となっているが、最近の研究では 300mAh/g 以上が普通である。なお、水素吸蔵合金電極の放電容量に影響を与える要因としては①活性化の程度、②電極の作製方法、③合金組成の変化、④充放電時の圧力、温度、電流密度、や電極の履歴^{12, 19)}などがあげられる。特に温度の影響は顕著であり、広い温度領域で高容量を保つ合金を得る目的で LaNi_5 のNiを部分置換した研究がいくつか見られる。^{13,20,21)} その例を図8、図9および表1に示す。

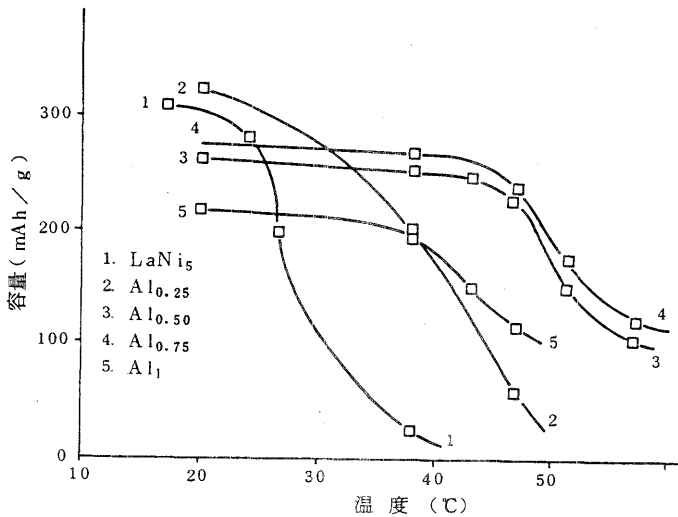


図8. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Al}_x$ 系の電気化学容量の温度依存性²¹⁾

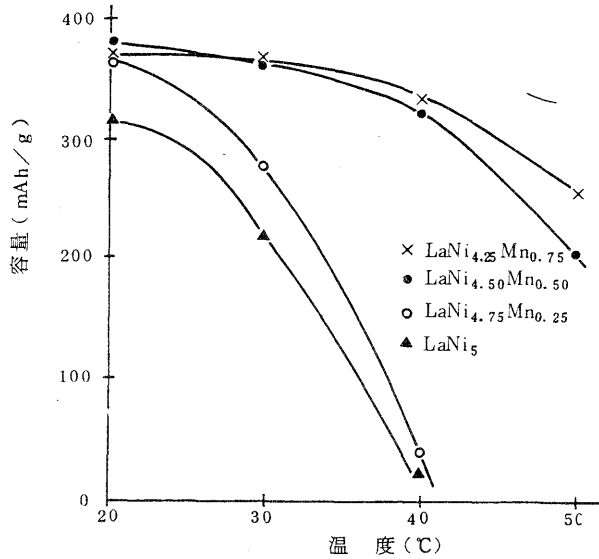


図9. $\text{LaNi}_{5-x}\text{Mn}_x$ 系の電気化学容量の温度依存性¹³⁾

表1. 各種合金の40°Cにおける電気化学容量²¹⁾

合金	LaNi_5	LaNi_4Cu	LaNi_4Cr	LaNi_4Al	$\text{LaNi}_{4.25}\text{Mn}_{0.75}$
容量 (mAh/g)	25	150	185	200	335

LaNi_5 よりも安定な水素化物を形成するこれらの系列の合金は開放セル中で温度が高くなっても大きい容量を持つことがわかる。van Rijswijk¹⁴⁾は密閉セル中で測定すると LaNi_5 極の容量は350 mAh/gであって開放セルで報告されている310 mAh/g²¹⁾よりも高く、また55°Cでも室温の値とほぼ同じであったと述べている。放電容量に及ぼす圧力と温度の影響は筆者ら^{22,23)}が詳細に検討しており、例えば図10のような関係が得られている。このような結果は固-気相系で測定した圧力-組成等温線に基づいて大体説明できる。また、水素吸蔵合金電極の平衡電位は合金の平衡水素圧と密接に関係している(図11, 12)。²³⁾

3.2 金属酸化物-水素吸蔵合金電池

正極にニッケル酸化物を用いるニッケル-水素吸蔵合金電池は、Ni-Cd電池とほぼ同じ起電力をもつが、①Ni-Cd電池より理論エネルギー密度が高い、②反応に水が関与しないので充放電時に電解液濃度が変化しない、③公害物質を含まない、などの利点がある。合金として LaNi_5 を使用する一連の研究がMarkinら²⁴⁻²⁶⁾によって行われている。その中で、彼らは LaNi_5 極の水素貯蔵容量の低下について種々検討し、その原因が充電末や過充電時にNi極で発生する酸素がセパレー

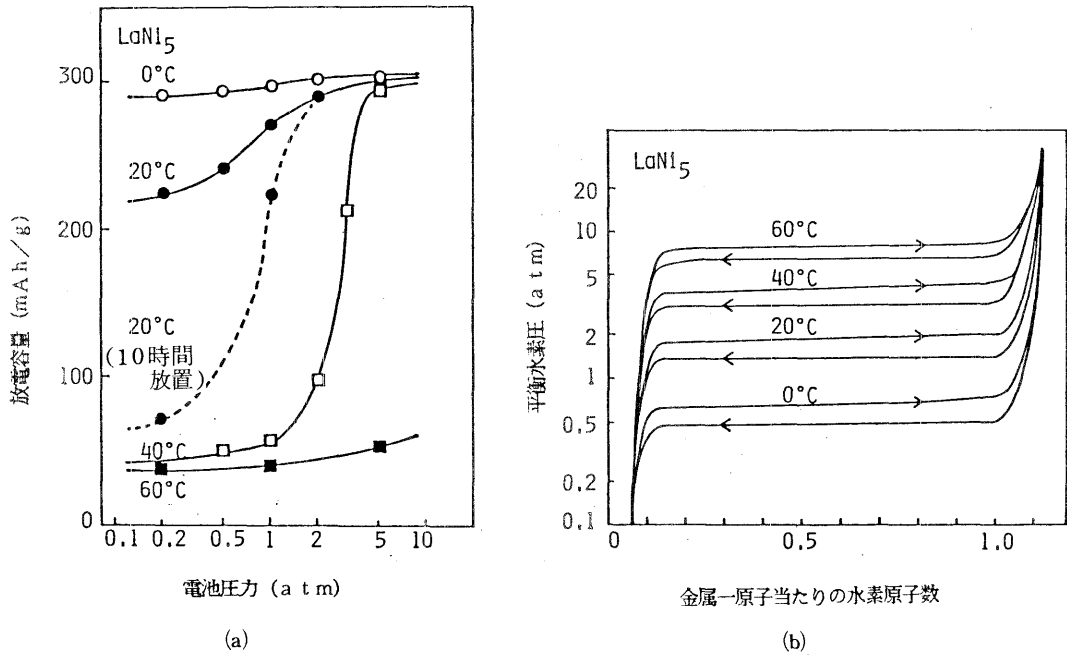


図10. LaNi_5 の放電容量の温度と圧力に対する依存性(a)と固-気相系における圧力-組成等温線(b)。²³⁾

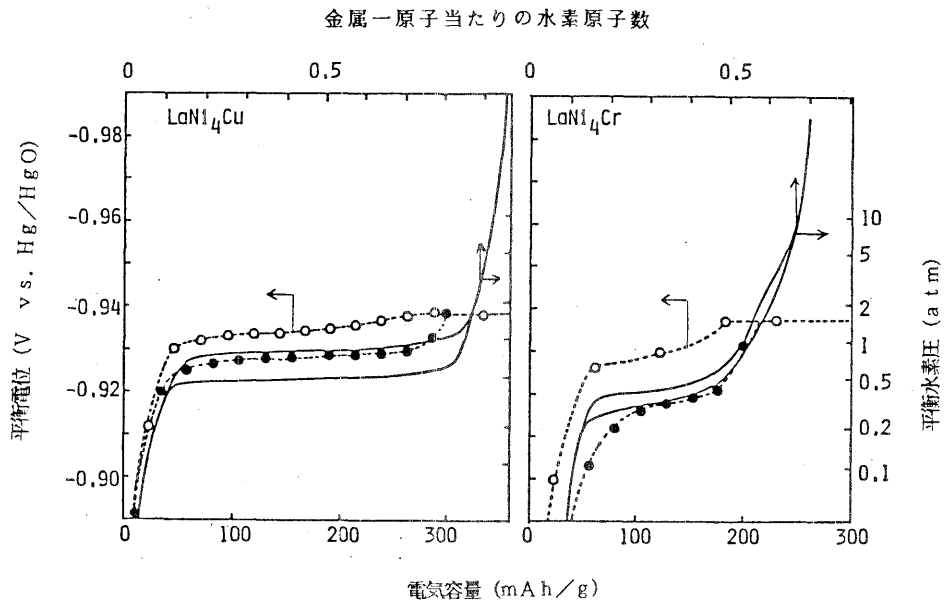


図11. 合金の平衡電位-電気容量曲線と平衡水素圧-組成曲線の比較。²³⁾

---○--- 充電時
 ---●--- 放電時
 ——— 圧力-組成等温線
 温度, 20°C

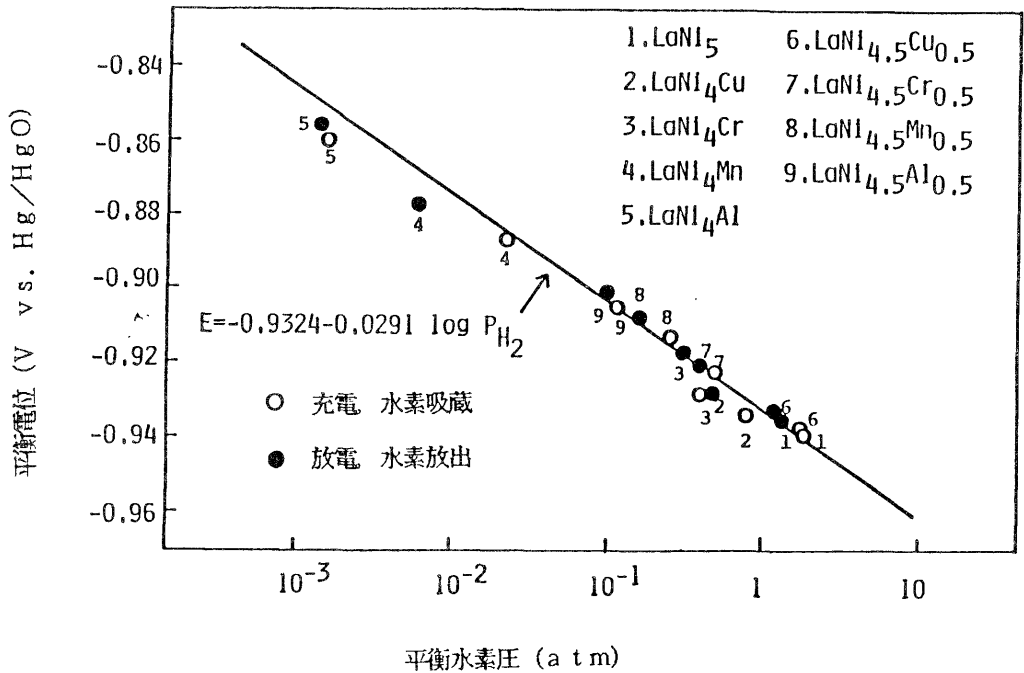


図12. 種々のLaNi₅系合金における平衡電位と平衡水素圧の関係。(23)

タやガス相を経て移動してくるためであることを明らかにしている。そしてLaNi₅と反応する前にその酸素を水素あるいは水と再結合させることを目的として、次のようなスタックを組み立てている。ここで、Pt 黒は溶存酸素再結合用、炭素電極はガス状酸素再結合用である。図13に示すよ

ガス拡散 Niグリッド	LaNi ₅ (12.6 g)負極	-ve Pt 黒 (1~3 mg/cm ²)	K ₂ TiO ₃ 膜 セパレータ	Ni(OH) ₂ 正極 +ve	ナイロン セパレータ	-ve 炭素 電極	ガス拡散 Niグリッド
----------------	---------------------------------	------------------------------------------	--------------------------------------------	----------------------------------	---------------	-----------------	----------------

うに、このような炭素電極の使用によって合金の劣化はかなり抑制できる。

最近、Willemsら^{27,28)}はLaNi₅系合金電極の充放電サイクルに伴う容量低下の原因を詳細に検討して、水素吸蔵時における格子の膨張率が小さいほどその劣化速度が遅いことを見いだしている(図14、表2)。そして、初期容量はLaNi₅より低いサイクル寿命が飛躍的に改善された多成分系合金(La_{0.8}Nd_{0.2}Ni_{2.5}Co_{2.4}Si_{0.1}, La_{0.7}Nd_{0.2}Ti_{0.1}Ni_{2.5}Co_{2.0}Al_{0.5}など)を開発した。電極は、これらの合金粉末とこの4倍量(重量比)の電解Cu粉末を圧縮成形して作製されるが、これを用いた密閉形ニッケル-水素電池は1000回以上のサイクル寿命

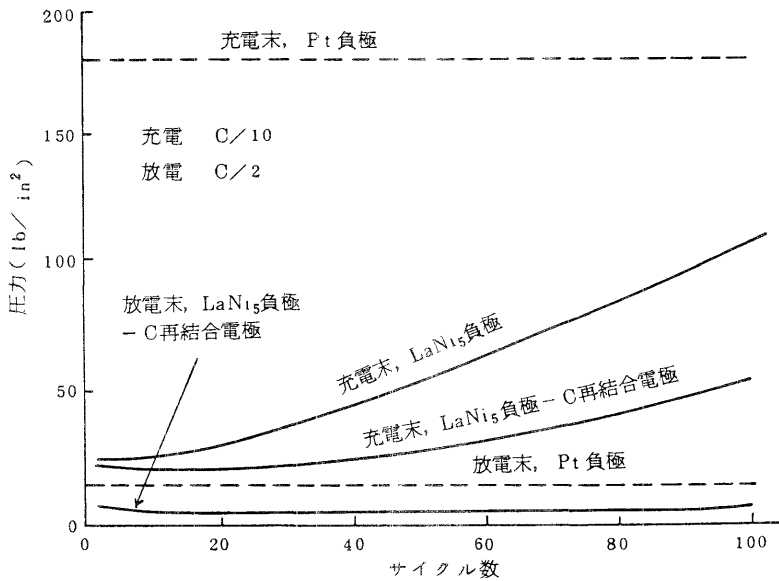


図13. LaNi₅ 負極および Pt 負極を用いたニッケル-水素電池 (6セル, 8Ah) の充電末圧力と放電末圧力²⁴⁾

を持っていると報告されている。このような多量の銅粉末の使用は電池のエネルギー密度を低下させる難点があるとは言え、これらは電池用水素吸蔵合金の開発に一つの指針を与える極めて注目すべき研究である。

表2. 各種 LaNi₅ 系合金の水素吸蔵時における格子膨張率と充放電サイクルにともなう合金の容量減少速度。²⁸⁾

化合物	格子膨張率 (%)	容量減衰速度 (mAhg ⁻¹ cycle ⁻¹)
LaNi ₅	24.3	1.43
LaNi ₄ Co	22.5	1.01
LaNi ₃ Co ₂ Al _{0.1}	19.1	0.34
LaNi _{2.5} Co _{2.5} Al _{0.1}	17.1	0.14
La _{0.7} Nd _{0.3} Ni _{2.5} Co _{2.5} Al _{0.1}	14.3	0.10
La _{0.7} Nd _{0.2} Ti _{0.1} Ni _{2.5} Co _{2.0} Al _{0.5}	12.8	0.03

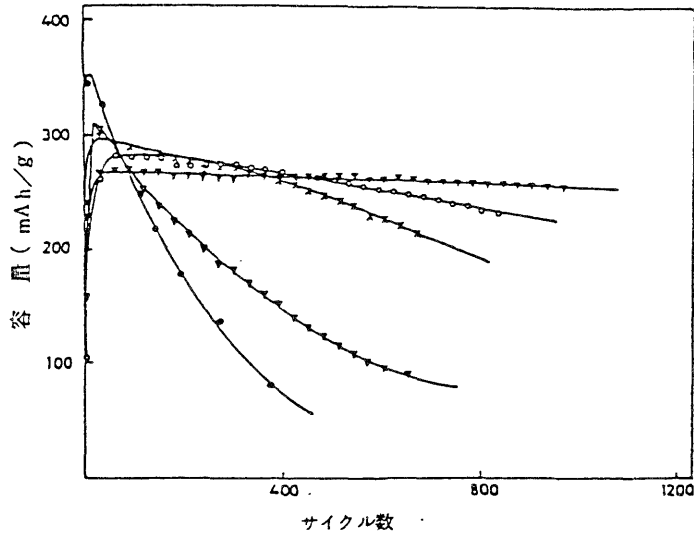


図14. 各種 LaNi_5 系合金の電気容量と充放電サイクル数の関係²⁸⁾

〔温度：25℃、充電率：1.25C（100サイクル以下）、
2.5C（100サイクル以上）、放電率：1.25C（250
サイクル以下）、2.5C（250サイクル以上）〕

- ▼ : $\text{La}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.0}\text{Al}_{0.5}$
- : $\text{La}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{2.4}\text{Si}_{0.1}$
- × : $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}\text{Al}_{0.1}$
- ▽ : $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$
- : LaNi_5

筆者ら^{22,29)} は水素吸蔵合金粉末の表面を1ミクロン厚程度（20wt.%）の銅薄膜で被覆してマイクロカプセル化すると電極の特性が向上することを見いだしている（図15）。このマイクロカプセル化の効果は密閉形電池において顕著であり、耐久性、充放電特性ともに大幅に改善された（図16）。これは被覆された銅薄膜が①合金粉末の電気・熱伝導度を飛躍的に増大させ、合金粒子表面での電気化学反応を容易にするマイクロ集電体の役割、②合金表面の酸化を抑える酸素バリアーの役割、③微粉化した合金の電極からの脱落を防止する役割などを果たしているためと考えられる（図17）。また、電極成形のためのバインダーも不要であるため、実効エネルギー密度を高めることも容易で、電池の実用化にあたっては有望な電極成形加工技術になると思われる。試作した円筒密閉形電池の自己放電率は20℃、30日で35%程度であった。これは高圧型ニッケル-水素電池³⁾の1/3以下であるが、Ni-Cd電池より3倍程度大きい。しかし、この自己放電率は電池構造に大きく依存するものと思われるので、その改善は今後の課題であろう。

ごく最近、毛利ら³⁰⁾ は電解質としてプロトン導電性固体電解質を用いた固体電池〔 $\text{TiNi} : \text{MmH}_\alpha$ ($\alpha=1\sim 2$) | $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | MnO_2 〕を試作し、放電は低率（0.013C）で深度も浅い

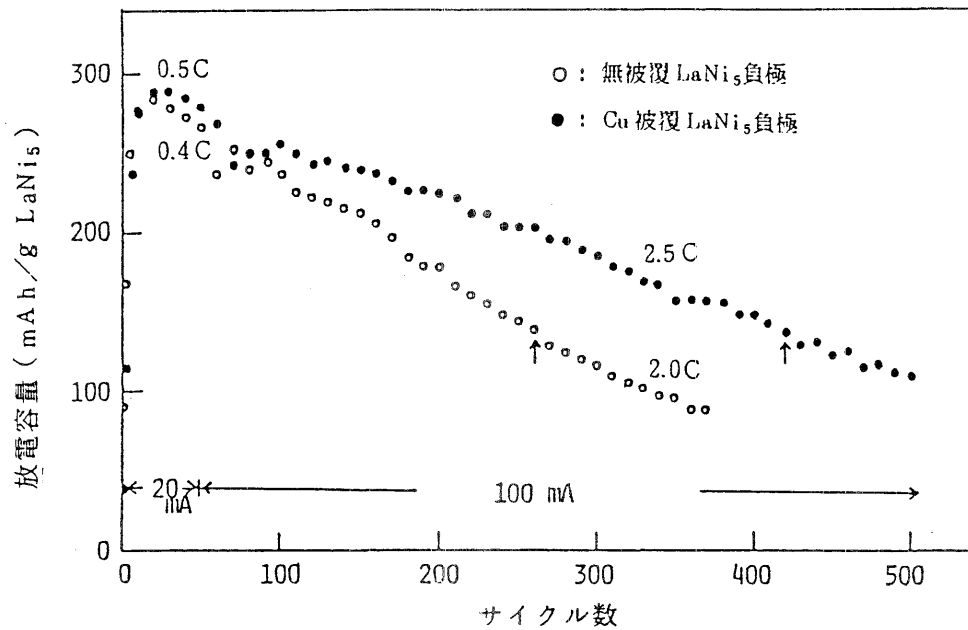


図15. 無被覆LaNi₅ 負極およびCu被覆LaNi₅ 負極の典型的な容量減衰曲線²²⁾

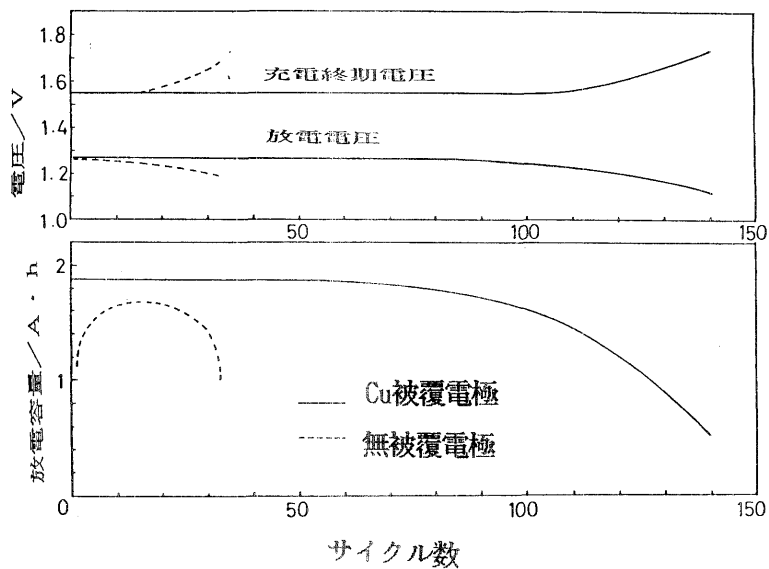


図16. LaNi_{4.7}Al_{0.3} 負極を用いた密閉形ニッケル-水素吸蔵合金電池 (2Ah) の寿命試験。(充電率; 0.2C, 放電率; 0.2C)²⁹⁾

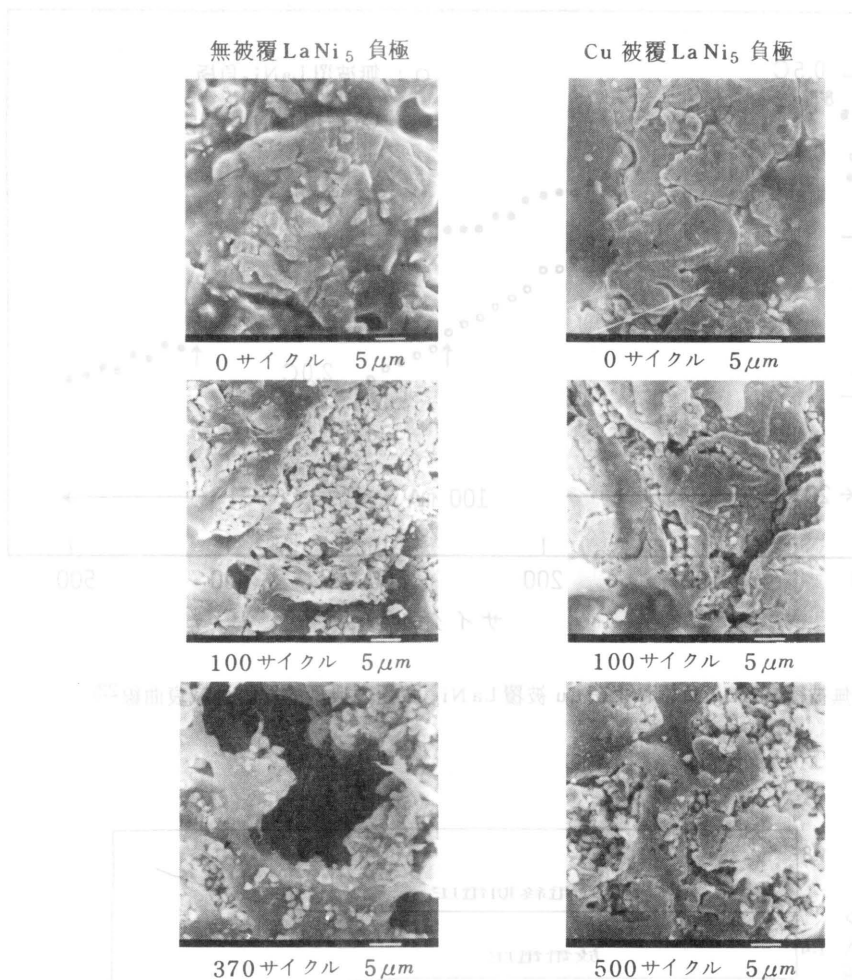


図17. 種々のサイクル後における無被覆LaNi₅負極およびCu被覆LaNi₅負極のSEM写真²²⁾

(2.7%)が、500回以上のサイクリングができたと報告している。固体電解質の使用によって内部抵抗は高くなるが、電池からの液漏れの心配はなくなるので、低率放電の用途には適していると思われる、今後の展開が注目される。

3.3 空気-水素吸蔵合金電池

正極に金属酸化物の代わりに空気を用いる電池も電気自動車用や家庭用として検討されている。^{13,19,31)} この電池は電気での充電はもちろん、水素ガスで急速充電することも可能であるといってきた従来の二次電池にはない特長を有している。また、水素貯蔵タンクを内蔵した燃料電池ということもでき、電池構成が単純でエネルギー密度が高い。図18にVidem¹⁹⁾の提案した家庭用に熱と電気を供給するための電池システムを示す。この場合、電解液としてアルカリ水溶液を用いるので空气中より二酸化炭素を除去する必要がある。そこで、Folonariら³¹⁾は電解液の代わりに固体

電解質の使用を検討し、図1-9に示すようなアニオン交換膜を用いる単電池を組み立て、図20に示すような性能を得ている。この結果に基づき960Wの電池モジュールの性能を評価し、出力効率
は熱機関より高く(約48%)、エネルギー密度は鉛蓄電池やニッケル-亜鉛電池より高くなる
(64-90Wh/kg)と報告している。

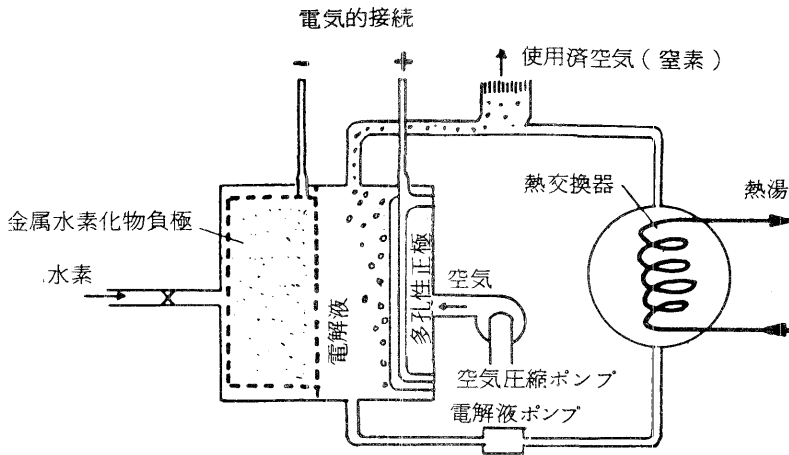


図18. 家庭用に熱と電力を供給するための水素化物-空気燃料電池システム¹⁹⁾

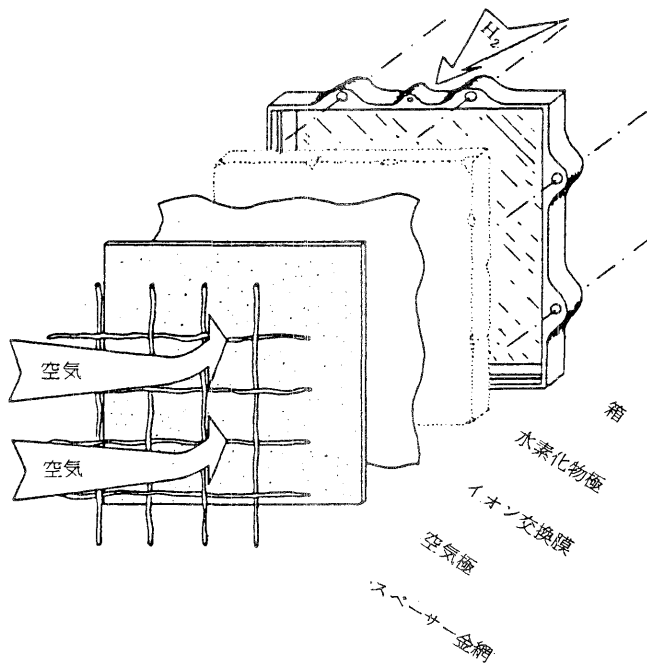


図19. 水素化物-空気単電池の構成³¹⁾

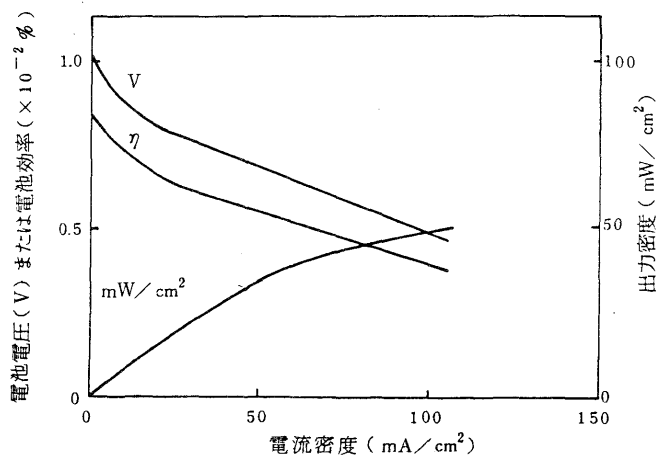


図 20. 水素化物-空気単電池の性能³¹⁾

4. その他の利用法

アルカリ型水素-酸素燃料電池の水素極側で貴金属触媒の代わりに水素吸蔵合金を用いることもできる。金木ら³²⁾は、 LaNi_5 水素極に関する一連の研究の中で電極性能と電極細孔径の関係について詳細に検討している。

アルカリ型燃料電池において水素吸蔵合金膜を無孔性水素拡散電極として利用することもできる。この場合、電解液の漏出の問題や水素精製の問題(CO_2 の除去など)が解消される。城上ら³³⁾はPd合金膜を用いてニッケル-水素電池を構成している。Pd系以外では、水素の吸蔵-放出に対して微粉化しない LaNi_5 系薄膜³⁴⁻³⁶⁾も作製されており今後の応用が期待される。

水素吸蔵合金は密閉形アルカリ蓄電池の水素吸収剤としても利用できる。例えば、 LaNi_5 とテフロン³⁷⁾の圧縮成形体をニッケル-亜鉛電池の芯にのせると電解液漏れを防ぐことができるし、Ti系合金を多孔性Ni担体に充填してニッケル-カドミウム電池に入れると内圧が低く保持される³⁸⁾。また、これを水素消費電極としてダイオードを介して正極に接続させると、電池充電中に発生する水素は電気化学的に消費され、内圧上昇を防止できる³⁹⁾。

5. おわりに

水素吸蔵合金を用いる電池の実用化にあたっては、厳しい電池環境や使用条件に耐え、かつ電池特性に優れた合金の開発とともに、これらを電極に成形加工する技術の開発や電池構成の最適化などの課題がある。現在、合金はかなり高価であるが、これらを利用した電池は従来の電池にはない特長を数多く有しており、かつ無公害であるため、今後の発展が期待される。

参 考 文 献

- 1) 大角泰章, "金属水素化物—その物性と応用", 化学工業社(1983).
- 2) 岩倉千秋, "燃料電池の技術と経済性"(吉澤四郎監修), 第2章5・3節, p.178(1985), シーエムシー, 東京.
- 3) S.Font, J.Goualard, "Power Sources"(Ed.by D.H.Collins), Vol.5, p.331(1975), Academic Press, London and New York.
- 4) J. Giner, J.D. Dunlop, J.Electrochem. Soc., 122, 4 (1975).
- 5) M.W. Earl, J.D. Dunlop, "Proceedings of the 26 th Power Sources Symposium" Atlantic City, N. J., 29-30 April and 1-2 May (1974).
- 6) G. L. Holleck, J. R. Driscoll, B.E. Paul, J. Less-Common Met., 74, 379(1980).
- 7) J.-P. Schultze, P. Antoine, "Power Sources" (Ed. by J. Thompson)Vol.9, P.257(1983), Academic Press, London and New York.
- 8) H. F. Bittner, M. V. Quinzio, C. C. Badcock, "Hydrogen Energy Progress V" (Ed. by T. N. Veziroglue, J. B. Taylor), Vol.3, p.1371(1984), Pergamon Press, New York.
- 9) H. F. Bittner, C. C. Badcock, J. Electrochem. Soc., 130, 193C(1983).
- 10) E. W. Justi, H. H. Ewe, A. W. Kalberlah, N. M. Saridakis, M. H. Schaefer, Energy Conversion, 10, 183(1970).
- 11) M. A. Gutjahr, H. Buchner, K. D. Beccu, H. Saufferer, "Power Sources", (Ed. by D. H. Collins), Vol. 4, p.79(1973), Oriel Press, Newcastle Upon Tyne.
- 12) 馬場英男, 電池技術委員会資料 58-8 (1983).
- 13) J. Sarradin, G. Bronoel, A. Percheron-Guegan, J. C. Achard, "Power Sources", (Ed. by J. Thompson), Vol. 7, p.345 (1979), Academic Press, London.
- 14) M. H. J. van Rijswick, "Hydrides for Energy Storage", (Ed. by A. F. Andresen and A. J. Maeland), p.261 (1978), Pergamon Press, Oxford.
- 15) S. Wakao, Y. Yonemura, H. Nakano, and H. Shimada, J. Less-Common Met., 104, 365 (1984).
- 16) 生駒宗久, 川野博志, 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行, 電気化学協会第51回大会講演要旨集, p.224 (1984).

- 17) H. Yayama, O. Ichinomiya, K. Hirakawa, *Japanese J. Appl. Phys.*, **22**, L621 (1983).
- 18) H. Ewe, E. W. Justi, K. Stephan, *Energy Conversion*, **13**, 109 (1973).
- 19) K. Videm, "Hydrides for Energy Storage," (Ed. by A. F. Andresen and A. J. Maeland), p.463 (1978), Pergamon, Press, Oxford.
- 20) G. Bronoel, J. Sarradin, M. Bonnemay, A. Percheron-Guegan, J. C. Achard, L. Schlapbach, *Int. J. Hydrogen Energy*, **1**, 251 (1976).
- 21) A. Percheron-Guegan, J. C. Achard, J. Sarradin, G. Bronoel, "Hydrides for Energy Storage" (Ed. by A. F. Andresen, A. J. Maeland), p.485 (1978), Pergamon Press, New York.
- 22) 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 境 哲男, 石川 博, 小黑啓介, *電気化学*, **53**, 722 (1985).
- 23) 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 米山 宏, 境 哲男, 石川 博, 小黑啓介, 第26回電池討論会要旨集, p.289 (1985).
- 24) T. L. Markin, N. J. Bridger, R. Bennett, R. M. Dell, "Proceedings of the 28 th Power Sources Symposium", Atlantic City, N. J., 12-15 June (1978).
- 25) T. L. Markin, R. Bennett, N. J. Bridger, R. M. Dell, "Power Sources, (Ed. by J. Thompson), Vol.8, p.445 (1981), Academic Press, London and New York.
- 26) T. L. Markin, R. M. Dell, *J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem.*, **118**, 217 (1981).
- 27) J. J. G. Willems, *Philips J. Res.*, Vol. 39, Suppl. No.1 (1984)
- 28) J. R. van Beek, H. C. Donkersloot, J. J. G. Willems, Uncorrected Preprint from the 14 th International Power Sources Symposium 1984.
- 29) 境 哲男, 石川 博, 小黑啓介, 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 米山 宏, *電気化学協会第53回大会要旨集*, p.13 (1986).
- 30) 毛利元男, 田中英明, 米田哲也, 田島善光, 笠原三千世, 第26回電池討論会要旨集, p.261 (1985).
- 31) C. Folonari, G. Iemmi, F. Manfredi, A. Rolle, *J. Less-Common Met.*, **74**, 371 (1980).
- 32) 金木則明, 原弘, 島田浩次, 城本義光, *化学工学論文集*, **6**, 172 (1980), **7**, 40 (1981); 金木則明, 原弘, 徳橋和明, 城本義光, 遠藤一夫, *化学工学論文集*, **7**, 429 (1981), *日本化学会誌*, 1981, 613; 金木則明, 原弘, *化学工学論文集*, **8**, 455 (1982), **9**, 172 (1983); 金木則明, 原弘, 遠藤一夫, *化学工学論文集*, **9**, 221 (1983).

- 33) 城上保, 電気化学, **40**, 127, 390, 605, 882 (1972); 城上保, 村田讓二, 小倉弘幸, 電気化学, **44**, 668 (1976).
- 34) G. Adachi, N. Niki, H. Nagai and J. Shiokawa, *J. Less-Common Met.* **88**, 213 (1983).
- 35) 釜崎清司, 那須勇樹, 馬場宣良, 金属表面技術協会第72回大会要旨集, p.140 (1985).
- 36) 石川 博, 境 哲男, 小黒啓介, 谷口 昇, 坂口裕樹, 足立吟也, 塩川二郎, 第4回希土類討論会要旨集, p.12 (1986).
- 37) Toshiba Corp., *Jpn. Kokai Tokyo Koho JP 57/154775* (1982), CA 98 (10), 75408w.
- 38) Matsushita Electric Industrial Co., Ltd. *Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 57/148883* (1982), CA 98 (8), 57187u.
- 39) N. Yanagihara, S. Ikeyama, T. Iwaki, *Jpn. Kokai Tokky Koho JP 54/15140* (1979), CA 90 (26), 207211y.