

海水電解とグローバル二酸化炭素リサイクル

橋本功二、山崎倫昭*、松井徹郎*、泉屋宏一[#]、目黒眞作、佐々木昭仁、
片桐 洋、秋山英二**、幅崎浩樹*、川嶋朝日*、浅見勝彦*、熊谷直和[&]

東北工業大学 982-8588 仙台市太白区二つ沢 6

*東北大学金属材料研究所 980-8577 仙台市青葉区片平 2 丁目 1-1

**金属材料技術研究所 305-0047 つくば市千現 1-2-1

[#]三井造船株式会社 290-8601 市原市八幡海岸通 1

[&]大機エンジニアリング株式会社 277-8515 柏市新十倉 2 11

Global Carbon Dioxide Recycling using Seawater Electrolysis

Koji Hashimoto, Michiaki Yamasaki*, Tetsuro Matsui*, Koichi Izumiya[#],
Shinsaku Meguro, Teruhito Sasaki, Hiroshi Katagiri, Eiji Akiyama**,
Hiroki Habazaki*, Asahi Kawashima*, Katsuhiko Asami* and Naokazu Kumagai[&]

Tohoku Institute of Technology, Sendai 982-8588

*Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577

**National Research Institute for Metals, Tsukuba 305-0047

[#]Mitsui Engineering Shipbuilding Co., Ichihara 290-8601

[&]Daiki Engineering Co., Kashiwa 277-8515

We are proposing global carbon dioxide recycling which gives a final solution not only to avoid global warming but also to supply abundant energy. Power generation by solar cell on only less than 1 % of the main desert area on the Earth is sufficient for generation of electricity necessary for all people in the whole world. Because the electricity cannot be transmitted more than 500 km, at the seaboard of deserts the electricity will be used for hydrogen production by seawater electrolysis. Since hydrogen combustion facilities are not widely distributed, hydrogen will be used for production of methane by the reaction with carbon dioxide, methane being used widely as liquefied natural gas. After combustion of methane, carbon dioxide will be recovered at large fuel combustion plants at energy consuming districts and sent back to the seaboard of the deserts. Key materials for global carbon dioxide recycling are active cathodes for hydrogen production in seawater electrolysis, stable anodes for oxygen evolution without chlorine evolution even in seawater electrolysis and active catalysts for production of only methane from carbon dioxide. We succeeded to tailor these key materials and substantiated the idea by building a prototype plant which has successfully been operating since March 1996.

1. はじめに

二酸化炭素(CO₂)の排出量は経済成長に応じて増大する。アメリカ政府機関によれば、全世界の CO₂ 排出量は 2015 年には、炭素換算で 1990 年の 60.12 億トンの 1.6 倍を越え、97.04 億トンになる [1]。しかし、気候変動に関する政府間パネルは、1990 年の会議において、CO₂ のような長寿命の温室効果ガスの濃度を 1990 年の水準に安定化するためには、人為的な排出量の 60%以上を直ちに削減する必要があると述べている [2]。経済活動を低下させることが出来ない以上、努力だけで CO₂ 排出量を減らすことは不可能である。きわめて近い将来、先進工業国では、CO₂ を固定発生源で回収して処理することが求められるであろう。回収した CO₂ をどう処理するか^{の答えが必要である。}

エネルギーを得るために発生した CO₂ であるから、それを処理するには、エネルギーを必要とし、捨てる以外に解決の道はないとも言われる。しかし、太陽エネルギーという無限で未利用のエネルギーを手掛かりに道を探ることは可能である。

2. グローバル CO₂ リサイクル

著者らが提案しているグローバル CO₂ リサイクル [3] は、地球温暖化を確実に防止するものであるが、同時に世界のエネルギー問題の解でもある。全世界で人為的に排出されている CO₂ に対応する年間 60 億トンの炭素の燃焼によって放出される全エネルギーを、炭素の燃焼の代わりに砂漠で太陽エネルギー発電によって電力の形で手に入れることを考えてみる。砂漠を 1 日 8 時間効率 10% で太陽電池発電に利用するとして、必要な砂漠の面積は、世界の主な砂漠の面積のわずかに 0.83%、1,340 万 ha で十分である。太陽エネルギーがいかに豊かなエネルギーであるか良く分かる。しかし、電力は長距離輸送できないので、砂漠で作られる電力を運ぶ他の方法を見つけないといけない。

砂漠における太陽電池発電で得た電力を用い、砂漠最寄りの海岸で海水を電解して水素(H₂)を生成し、H₂を液化してタンカーで輸送することも考えられる。しかし、世界の CO₂ 問題を解決しようとする大量のエネルギーとして H₂ を利用するために、各種水素燃焼施設を開発し大量に普及するのは社会の負担が大きすぎる。したがって、H₂ を使い慣れた燃料に変換する必要がある。

H₂ は CO₂ と反応して、 $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$ のように常圧の発熱反応でメタン(CH₄)を容易に生じる。CH₄ は、日本では都市ガスの 90% を占める液化天然ガス(LNG)の主成分であり、世界で使い慣れた燃料である。

したがって、図 1 に示すように、砂漠の太陽電池発電で得た電力を使って、砂漠沿岸で海水電解によって H₂ を得、一方、回収した CO₂ を液化してタンカーで海水電解施設のある海岸に送り、海水電解で得た H₂



図 1 グローバル CO₂ リサイクル

と CO₂ を反応させて CH₄ を生成し、これを液化してタンカーで送り返すことは、世界的規模で CO₂ による温室効果を防止すると共に、太陽エネルギーを源として、メタンという使い慣れた燃料を豊富に供給することができるという理想的な CO₂ リサイクルである。

3. CO₂ リサイクルのための電極と触媒

著者らは 1980 年代から、海水電解用アモルファス合金電極材料、CO₂ と H₂ から CH₄ を生成するアモルファス合金触媒等の研究を行っており、これらの研究を基礎に上記のグローバル CO₂ リサイクルを提案して来た。この CO₂ リサイクルを実現するために必要なのは、砂漠最寄りの海岸で海水を電気分解するための電極と、CO₂ と H₂ から CH₄ を生成する触媒であった。

これを世界規模で実現させるためには、二酸化炭素を輸送して来る以外に、送電や水の輸送を必要としないことが、経済的に見て大前提となる。こう考えると、ナイル川流域など特殊なところを除けば、砂漠の近くで淡水を得ることはほとんど不可能なので、H₂ を得るには、砂漠が海岸まで迫っているところで、海水を電解せざるを得ない。

3.1 水素発生極

水素発生には貴金属電極が最も高活性であるが、世界の CO₂ を処理するため大規模に H₂ を発生する大量のカソードに、貴金属を用いることはできない。したがって、貴金属に次いで高活性なニッケルを用い、ニッケルの水素過電圧を下げるために種々のアモルファスニッケル合金電極を考案してきた。これは、アモルファス合金が種々の元素を多量に添加しても均一固溶体となり、電極触媒活性のような電子的性質を合金化によって修正するのに最適であるという特徴を利用したものである。例えば、スパッター法で作製したアモルファス Ni-Mo 合金の水素過電圧はニッケルよりはるかに低く、通常の電解電流である 10³ Am⁻² で水素過電圧はわずかに 80mV である [4]。

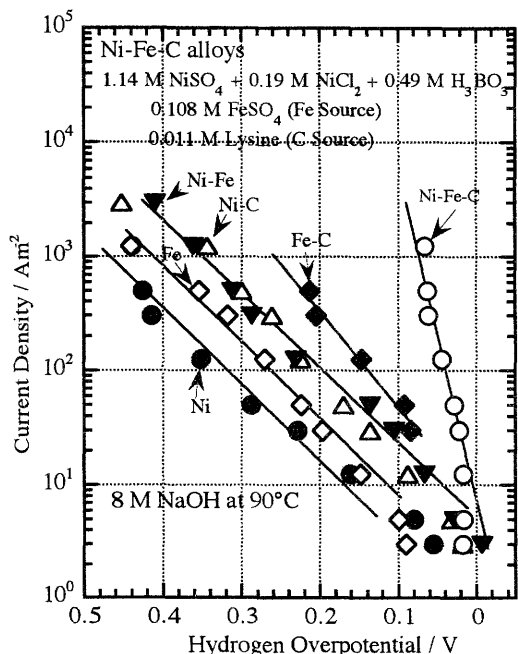


図 2 めっき法で作製したニッケル、鉄および Ni-C、Fe-C、Ni-Fe ならびに Ni-Fe-C 合金の 90°C 8 M NaOH 中におけるカソード分極曲線 [6]

海水の電解による水素発生は、カソード室の pH を著しく上げ、また液温を上げる。また、塩素イオンは、カソードの性能に影響を与えないので、ソーダ電解における高温濃厚 NaOH 溶液中での水素発生に高活性で耐久性のある電極は、それより穏やかな環境である海水電解による水素発生にも有効であるため、高温濃厚 NaOH 溶液中で水素発生に高性能な電極の創製をめっき法で試みた [5,6]。図 2 にめっき法で作製したニッケル、鉄および Ni-C、Fe-C、Ni-Fe ならびに Ni-Fe および Ni-Fe-C 合金を用い 90°C の 8 M NaOH 中で測定した水素発生のカソード分極曲線を示す [6]。ニッケルより鉄が水素発生に活性であり、Ni-Fe 合金はさらに活性であることが分かる。また、ニッケルに炭素を添加することも有効である。これらは、いずれも同じ Tafel 勾配を示し、プロトンの放電が律速反応である。鉄への炭素の添加は水素発生を著しく加速する。しかし Fe-C 合金は、電解停止時には高温濃厚 NaOH 溶液中で腐食されるため、電極としては使えない。これに対し、fcc ナノ結晶単相からなる Ni-Fe-C 三元合金は、異常に高い水素発生能を備え、プロトンの放電が著しく加速されるために、水素の脱離が律速反応になって

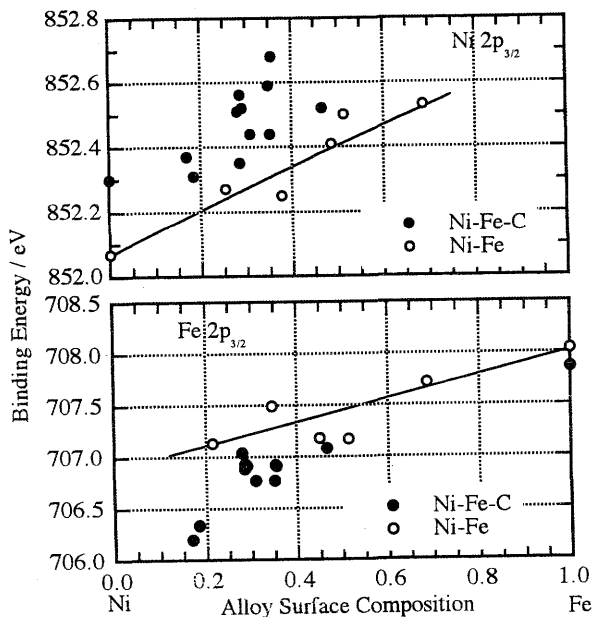


図3 めっき法で作製した Ni-Fe ならびに Ni-Fe-C 合金を構成する金属元素の内殻電子の結合エネルギーの金属元素濃度による変化 [5]

た [6]。

3.2 酸素発生極

海水電解のアノードは特に難しい。海水電解は、塩素を製造するために行うのが常識である。しかし、地球温暖化を防止する抜本的方策と称して、大気に塩素を無制限に放出するのは許されない。海水を電解しても塩素を発生せずに酸素のみを発生する電極が必要である。

塩化ナトリウム溶液の電解において、酸素発生効率が高い物質として酸化マンガンが知られているが、これらもかなり塩素を発生する [7-13]。したがって、酸化マンガんに種々の元素を添加して酸素発生効率の向上を図った。種々の元素を添加した酸化物電極を容易に作製する方法に熱分解法がある。電極の導電体となる金属に、電極活物質となる酸化物を構成する金属の塩を塗布し、焼成して金属塩を酸化物に変える方法である。海水中でアノード分極される導電体には耐食性の高いチタンを用いるが、分極中にチタンが不動態化し絶縁被膜で覆われることを避けるために、中間層として、酸化イリジウムをチタンに被覆したものを導電体基板とした。熱分解法で得られる酸化マンガンは $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ であり、pH 8 の 0.5 M NaCl 溶液を電解する際の酸素発生効率は約 70% である。これに少量の第 2 の元素を添加すると酸素発生効率が上昇する。特にモリブデンとタングステンの添加が有効である [14-16]。いずれの場合も、 Mo^{6+} あるいは W^{6+} を固溶した $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 構造のナノ結晶からなる酸化物が 90% を越える酸素発生効率を示す。しかし、異種元素の多量添加はいずれも有害であって、例えば MnMoO_3 あるいは MnWO_3 構造の酸化物が生じるような組成では、酸素発生効率は

いる。

XPS によって測定した合金構成元素の電子状態は、高活性の原因を明かにしている。図 3 に示すように、Ni-Fe 合金中では、Ni $2p_{3/2}$ 電子の結合エネルギーは増大し、反対に Fe $2p_{3/2}$ 電子の結合エネルギーは減少している。これは、通常観察される合金化の効果であって、合金形成によってニッケルから鉄に電荷移動が起こっていることを示している。ニッケルより鉄の方がプロトンを放電させ易いが、図 3 に見られるようにニッケルから鉄に電荷移動が起こっていると、プロトンの放電はさらに加速される。これが Ni-Fe 合金が鉄よりさらに高活性な理由である。Ni-Fe-C 合金中では、ニッケルから鉄への電荷移動が、さらに促進されている。したがって、鉄上でのプロトンの放電はさらに加速され、もはやプロトンの放電は律速反応ではなくなり、プロトンの放電で生じた吸着水素の脱離が、律速反応になっている。

この電極について、 50000A/m^2 というような高電流密度で電解の加速試験を行った結果、実際のソーダ電解において、2 年以上水素過電圧はほとんど変わらないこと、また、高温濃厚 NaOH 溶液中で電解を停止して、数日間の自然浸漬を繰り返しても、水素発生過電圧は変化せず、また、鉄の溶解も見られないことが判明し

低下する。このように少量の異種元素の添加は有効であるが、熱分解法で作製する酸化物の場合、最高の酸素発生効率は90%程度である。また、熱分解法では α - Mn_2O_3 構造の3価の酸化物しか生じることがなく、酸素発生のアノード分極条件では、 α - Mn_2O_3 のような低次の酸化物は安定ではない。

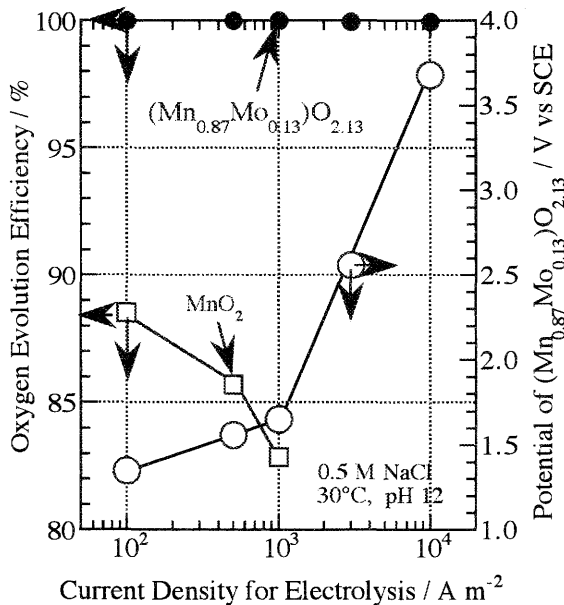


図4 アノード電着法で作製した MnO_2 および $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ の 0.5 M NaCl 中における酸素発生効率と $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ 電極の電位の電解電流密度による変化 [20]

デンを含む $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ は 100%の酸素発生効率を示し、塩素は全く検出されない。特に、10000A/m²のような高電流密度で電極電位が過マンガン酸生成の平衡電位より 3V 以上高くても、 $Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x}$ を構成するマンガンは 4 価を保ち、過マンガン酸イオンとして全く溶解しない。アノード電着による電極の作製は、酸素発生に活性な酸化物を激しい酸素発生条件で作製するため、激しい酸素発生を伴う。このようにして作製した電極の耐久性は、前述のように過マンガン酸イオンとなって溶解することではなく、激しい酸素発生による電極活物質の剥離で決まる。このため、作製法に関する種々の検討の結果、激しく酸素が発生する条件で電極の作製を行うほど密着性がよく、

一方、2 価のマンガン水溶液からアノード電着することによって、 MnO_2 構造の 4 価の酸化物が得られる。また、熱分解法で作製した酸化物において Mo^{6+} あるいは W^{6+} の添加が酸素発生効率を向上させることが判明したが、これらは、いずれも水溶液中では陰イオンである MoO_4^{2-} 、 WO_4^{2-} として存在するため、これらの陰イオンを含む水溶液からアノード電着の際に、 MoO_4^{2-} および WO_4^{2-} はアノードに引きつけられ、マンガンと共に酸化物を構成する。したがって、モリブデン酸ナトリウムあるいはタングステン酸ナトリウムを含む硫酸マンガン水溶液から、IrO₂/Ti 基板にアノード電着を行った [17-20]。アノード電着で作製した MnO_2 のみの電極は 91%の酸素発生効率を示すが、高電流密度での電解によって剥離すると共に過マンガン酸イオンとして溶解する。これに対し、タングステンを含む $Mn_{1-x}W_xO_{2+x}$ ナノ複酸化物は 99.6%の酸素発生効率と優れた耐久性を示した [16,17]。モリブデンを含む酸化物はさらに優れた電極特製を示した。図 4 [20] に 1 例を示すように、10mol%程度のモリブ

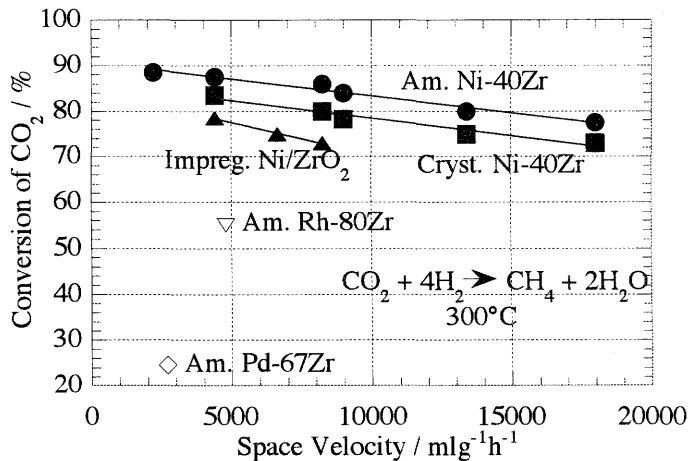


図5 アモルファス Ni-40Zr 合金を前駆体とした触媒上で H₂ との反応により CO₂ の CH₄ への変換率の流速依存性、結晶質 Ni-40Zr 合金を前駆体とした触媒、ZrO₂ 微粉末にニッケルを担持した触媒、貴金属元素を活性元素とする触媒の活性との比較 [22]

耐久性に優れた電極を作製できることが判明した。

3-3 触媒

CH₄を生成する反応条件では、酸素との親和力が高い金属は酸化されるが、鉄族金属などは金属状態に留まる。均一固溶体であるアモルファス Ni-Zr 合金を前駆体として用い、これに酸化還元処理を施して得た触媒は、微細な ZrO₂上に金属状態のニッケルが微細に分散した高活性触媒である [21]。アモルファス Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x} モルファス合金触媒を用 Mn_{1-x}Mo_xO_{2+x} いた場合、CH₄生成の選択率はほぼ 100%であって、C₂H₆が副産物としてわずかに生じるのみである。図 5 に示すように、アモルファス Ni-40Zr 合金触媒は、大気圧であるにもかかわらず CO₂の CH₄への非常に高い変換率を備えている [22]。2 種類の金属間化合物からなる結晶質

Ni-Zr 合金に酸化還元処理を施しても、微細な ZrO₂に微細にニッケルを担持することが出来ないため高活性は得られない。ZrO₂微粉末にニッケルを担持した通常作製される触媒の場合は、比表面積は他に比べて桁違

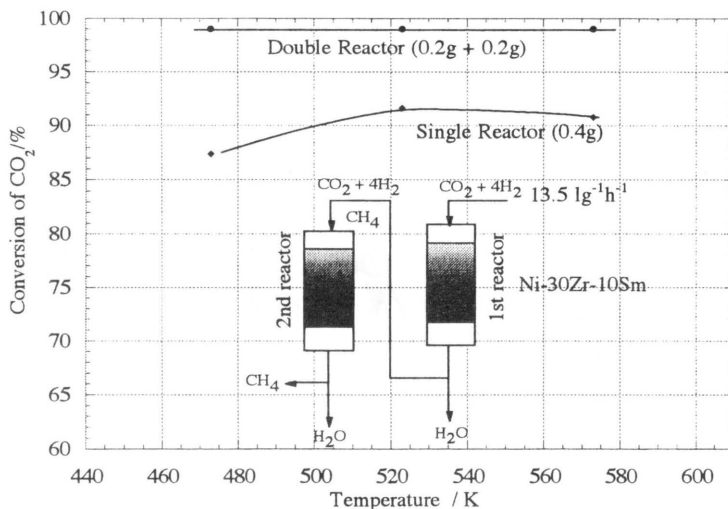


図 6 反応器を 1 段にした場合および反応器を 2 段にして 1 段目の反応の後 H₂O を除いて 2 段目の反応を行わせた場合の CH₄ への変換率 [21]

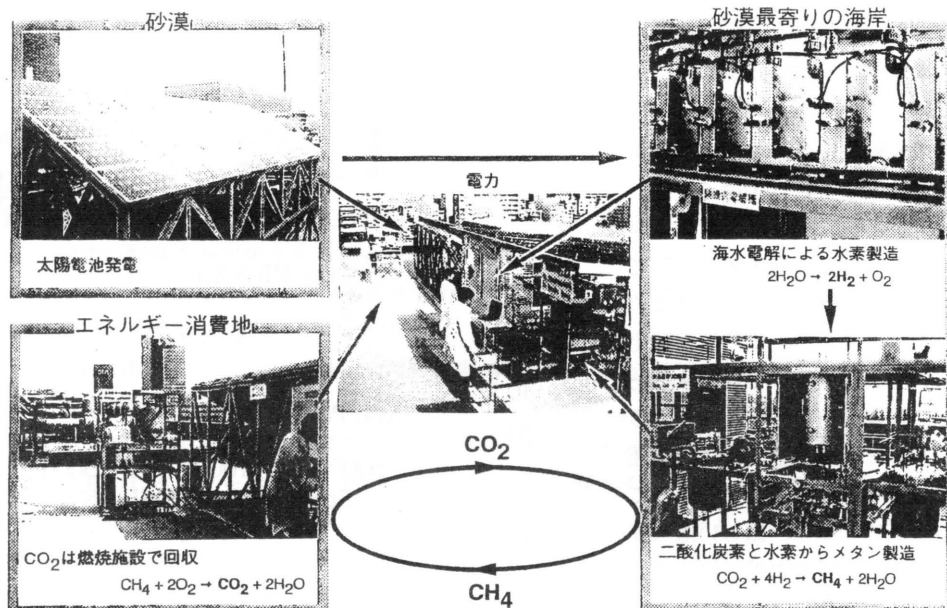


図 7 東北大学金属材料研究所屋上に設置された CO₂リサイクル実証プラント

いに大きいにもかかわらず、有効な触媒活性が実現しない。アモルファス合金を前駆体とすることが有効であることがよく分かる。CH₄生成反応は同時にH₂Oを生じるので、図6に示すように、反応器を2段にして1段目の反応の後H₂Oを除いて2段目の反応を行わせるとCH₄への変換率が99%で高速にCH₄を生成できる[21]。CO₂の変換は、複雑な装置を用い高圧で時間と経費をかけて行う場合はいろいろなものが考えられるが、CO₂という処理すべき対象が大量であることを考えると、本気でCO₂を変換するためには、常圧高速かつ選択率100%のこの反応以外は、対象外であろう。

4. CO₂リサイクル実証プラント

平成7年度には日本学術振興会産学共同研究支援事業費を得て、東北大学金属材料研究所の屋上に、CO₂リサイクル実証プラントを作ることが出来た[23]。これは、図7に示すように、砂漠を模した太陽電池発電の電力を用いて砂漠最寄りの海岸で海水を電解してH₂を作り、一方燃焼施設から回収して運んできたCO₂とこのH₂を反応させCH₄を作り、これをエネルギー消費地に送り、エネルギー消費地の燃焼施設ではCO₂を回収して砂漠最寄りの海岸に送り返し、再びH₂と反応させCH₄を作ることからなる世界で初めてのプラントである。建設されたCO₂リサイクル実証プラントには、著者らが新しく創りだした電極および触媒を用いた。これによってエネルギー消費地では砂漠の太陽エネルギーを使い慣れたCH₄の形で燃焼させ、大気にCO₂を排出せず回収するシステムが有効であることが実証された。

5. CO₂リサイクルのCO₂排出削減効果

実証プラント作製当時のエジプト政府の科学研究大臣は化学者で橋本の知人であって、グローバルCO₂リサイクルを共同で実施することに同意してくれている。そこで、中東との間でグローバルCO₂リサイクルを行い、日本において1GWのCH₄専焼発電所を効率39%、利用率75%で稼働させる場合のエネルギー収支

1GW メタン専焼発電所で1年間に放出する二酸化炭素

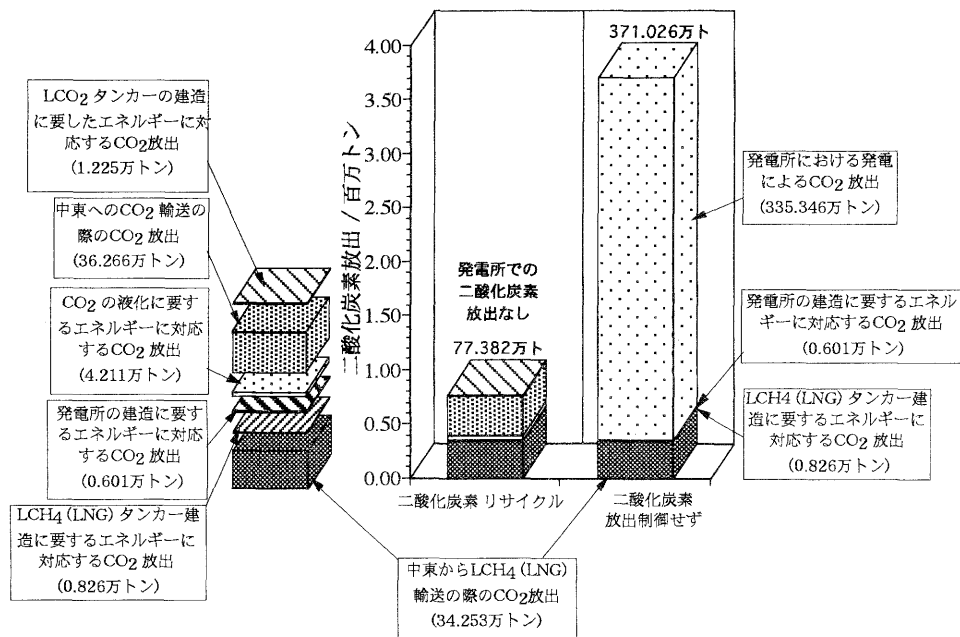


図8 中東との間でグローバルCO₂リサイクルを行う場合と中東から供給されるLNGを使いCO₂を回収しない場合の1GWCH₄専焼発電所稼働によるCO₂年間排出量の比較 [24]

と CO₂削減量を求めた。なお、天然ガスは採取の際に多量の CO₂を排出するが、この量に関する定量的資料がない。ここでは、輸送および発電における CO₂排出量を比較した結果を図 8 に示す [24]。CH₄の輸送、CO₂の回収輸送など避けがたい CO₂の放出はあるが、特に改良を施さず現在使われている装置、施設、システムのみを使うことを想定しても、CO₂を回収しない場合に比べ、79%CO₂排出量は減少する。

6. まとめ

石油資源が有限であることは、誰もが知ることである。50 億年と言われる太陽の寿命を考えると、エネルギー問題を解くためには、無尽蔵の太陽エネルギーを活用しない方はない。また、地球規模で温室効果を避けるためには、近い将来、CO₂の回収・処理は避けられない。特に先進工業国では、環境保全の国際戦略としてせざるを得ないときが、きわめて近い将来やって来よう。その時には、CO₂処理自体が、大規模な産業になろう。エネルギーを得るために生じる CO₂を処理するには、別のエネルギーが必要である。本提案は、エネルギー枯渇と温室効果の二つの問題を同時に解決するためのものである。

エジプトの砂漠に太陽電池を設置し、エジプトの海岸で海水電解、メタン生成・液化を共同して行うことには、既に著者の知人であるエジプト政府の前科学研究大臣の努力で、エジプト政府国際協力計画大臣、高等教育および科学研究大臣、電力およびエネルギー大臣が実現に直接力を貸してくれている。

近い将来、日本国内で太陽電池が累積で 400 万 kW を越えて大量生産されるようになると、太陽電池も一般家庭で普通に買える価格になると言われている。そうなれば、太陽電池発電に有利なグローバル CO₂リサイクルによる CH₄供給は、価格の点でも液化天然ガスに十分太刀打ちできるようになる。

したがって、グローバル CO₂リサイクルは夢物語ではなく、エネルギー的にも経済的にも十分に可能性があり、豊富にエネルギーを供給しながら CO₂放出を 80%近く減らすことができる魅力的な方法である。21 世紀のエネルギー問題と環境問題を共に解決できるこのグローバル CO₂リサイクルを現実化することが待たれている。

文 献

- 1) Energy Information Administration/International Energy Outlook 1996-1997/Web site.
- 2) 地球サミットハンドブック、朝日新聞社(1992) p.139.
- 3) 橋本功二、金属 63 [7] (1993),5. K. Hashimoto, Mater. Sci. Engng. A179/A180 (1994) 27. 橋本功二、まてりあ 34 [5].(1994) 559.
- 4) A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama and K. Hashimoto, Mater. Sci. Engng, A226-228 (1997) 905.
- 5) S. Meguro, T. Sasaki, H. Katagiri, H. Habazaki, A. Kawashima, T. Sakaki and K. Hashimoto, Fundamental Aspects of Electrochemical Deposition and Dissolution Including Modeling, R. Aogaki, D. Landolt, M. Matlosz, Y. Sato and J. B. Talbot, Eds. the Electrochemical Society (1999) in press.
- 6) K. Suetsugu, T. Sakaki, K. Yoshimitsu, K. Yamaguchi, A. Kawashima and K. Hashimoto, Chlor Alkali and Chlorate Technology: R. B. MacMullin Memorial Symposium, H. S. Burney, N. Furuya, F. Hine and K.-I. Ota, Eds. the Electrochemical Society (1999) 169.
- 7) M. Morita, C. Iwakura and H. Tamura, Electrochim. Acta 22 (1977) 325.
- 8) M. Morita, C. Iwakura and H. Tamura, Electrochim. Acta 23 (1978) 331.
- 9) M. Morita, C. Iwakura and H. Tamura, Electrochim. Acta 24 (1979) 357.
- 10) J. E. Bennett, World Hydrogen Energy Conf. 1978, p.291.
- 11) J. E. Bennett, Int. J. Hydrogen Energy 5 (1980) 401.
- 12) 広井正男、室田正彰、多田栄一、小川倉一、電気化学 57 (1989) 837.
- 13) 広井正男、竹本保幸、室田正彰、多田栄一、小川倉一、電気化学 58 (1990) 184.

- 14) K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima and K. Hashimoto, *Mater. Trans. JIM*, 38 (1997) 899.
- 15) K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima and K. Hashimoto, *Mater. Trans. JIM* 39 (1998) 308.
- 16) K. Izumiya, K. Fujimura, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima and K. Hashimoto, *Proc. on EUROMAT'98, Conf. on Materials in Oceanic Environment, The Federation of European Materials Sciences*, (1998) p.37.
- 17) K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima and K. Hashimoto, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 3303.
- 18) K. Fujimura, K. Izumiya, A. Kawashima, H. Habazaki, E. Akiyama, N. Kumagai and K. Hashimoto, *J. Appl. Electrochem.* 29 (1999) 765.
- 19) K. Fujimura, T. Matsui, K. Izumiya, N. Kumagai, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, *Mater. Sci. Eng. A267* (1999) 254.
- 20) K. Fujimura, T. Matsui, H. Habazaki, A. Kawashima, N. Kumagai and K. Hashimoto, *J. Appl. Electrochem.* in press.
- 21) H. Habazaki, T. Tada, K. Wakuda, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, in "Corrosion, Electrochemistry and Catalysis of Metastable Metals and Intermetallics", C. R. Clayton and K. Hashimoto Eds., *The Electrochemical Society* (1993) p.393.
- 22) K. Shimamura, M. Komori, H. Habazaki, T. Yoshida, M. Yamasaki, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, *Supple. to Mater. Sci. Eng. A226-228* (1997) 376.
- 23) 橋本功二、秋山英二、幅崎浩樹、川嶋朝日、嶋村和郎、小森充、熊谷直和、*材料と環境*、45(1996) 614.
- 24) K. Hashimoto, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, M. Komori, K. Shimamura and N. Kumagai, *Science Reports RITU A43[2]* (1997) 153.