

고밀도 수산화니켈 분말의 제조에 관한 연구-I

신동엽*, 조원일, 신치범**, 조병원, 강탁*, 윤경석

한국과학기술연구원 화공연구부 전기화학연구팀, *서울대학교 금속공학과, **아주대학교 화학공학과

Fabrication of High-Density Nickel Hydroxide Powder-I

Dong-Yup Shin*, Won-Il Cho, Chi Burm Shin**, Byung-Won Cho

Tak Kang*, and Kyung-Suk Yun

KIST, P.O.BOX 131, Cheongryang, Seoul 136-791, Korea

*Dept. of Metallurgical Eng., Seoul National Univ., Seoul 151-742, Korea

**Dept. of Chemical Eng., AJOU Univ., Suwon 442-749, Korea

Abstract

To increase the capacity of positive electrode materials for matching the high capacity negative electrode materials in alkaline rechargeable batteries, high-density nickel hydroxide powders were made through a continuous process from nickel sulfate reacted with ammonia and sodium hydroxide. The effect of operating conditions on structure, shape, size distribution, apparent density and tap density of powders were investigated. Crystal structure of nickel hydroxide powder was hcp according to Bravais Lattice. The increase of mean residence time promoted the growth of (101) plane. The shape of powder was nearly spherical. Their size was in the range of 2~50 μ m. The size distribution of the powders prepared was narrower than that of commercially obtained nickel hydroxide. Apparent density and tap density were 1.6~1.7g/cc and 2.0~2.1g/cc, respectively.

1. 서 론

고성능 신형전지에 있어서, 니켈양극의 용량이 음극재료에 비해 작고, 전지의 전체 용량은 니켈양극의 용량에 의해 결정되기 때문에 전지의 고용량화는 니켈양극의 고용량화를 해결해야만 달성될 수 있다¹⁻⁵⁾. 기존의 니켈양극은 소결식 니켈기판에 활물질인 수산화니켈을 생성시켜 제조되어 왔으며,^{6,7)} 이 소결식 니켈양극에서는 집전체로서 니켈망이나 확장된 니켈판을 사용하여 왔다. 이런 형태의 집전체에서는 2차원적인 집전효과만 얻어지므로 전극

을 두껍게 할 수 없고 도전체를 일정량 첨가해야 하며 집전체로부터 먼 부분에서는 미반응에 의해 이용률이 떨어지게 된다.^{4,8)}

페이스트식 니켈양극에 사용되는 수산화니켈로는 밀도가 크고, 입자형상이 구형이며, 동시에 입도 분포가 좁은 것이 요망되며, 일반적으로 사용되고 있는 고밀도 수산화니켈은 겔보기밀도는 1.4~1.6g/cc, 충전밀도는 1.8~2.1g/cc 정도이며, 입자 크기는 5~50 μ m 정도이다.^{2),9),10)} 이러한 성질을 갖는 수산화니켈은 페이스트 제조시 페이스트의 유동성이 우수하고 충전성 및 충전률이 양호하여 활

물질의 이용률 및 방전률을 향상시킬 수 있으므로, 성능이 우수한 전극의 제조가 가능하다.

일반적인 방법인 니켈염과 수산화물염을 혼합한 후 물을 가하는 중화법에 의해 제조된 수산화니켈은 입도분포가 불규칙하고 밀도가 낮아서 전지용으로는 부적합하다. 또한 수용액에서 중화시 반응속도가 매우 빠르므로 입자가 미세하여, 여과 및 수세시 시간이 오래 걸리며, 건조전 표면의 흡수율이 매우 높으므로 전극용 페이스트 제조시 고밀도 충전이 곤란하다.¹¹⁾

고밀도의 구형 수산화니켈을 제조하기 위해서는 수산화니켈을 서서히 성장시키며 제조해야 하는데, 반응속도를 느리게 하기 위해 니켈을 암모니아와 착이온을 형성시킨 후 용액의 온도를 높여서 암모늄착이온의 분해에 의해 수산화니켈을 생성하는 방법이 이용되고 있다. 이러한 방법으로 제조된 수산화니켈은 밀도는 높지만 입도의 제어가 어렵고, 반응중 용액의 조성 및 pH의 변화가 심하므로 안정되고 연속적인 분말의 제조가 곤란하다.

따라서 본 연구에서는 반응조에 니켈염과 수산화물염 및 암모니아수를 연속적으로 공급함으로써, 수산화니켈 분말의 연속제조공정을 개발하였으며, 제조된 분말의 구조, 형상, 크기, 입도분포 및 밀도 등의 물성을 조사하여, 연속공정에 의한 고밀도 수산화니켈 분말의 제조가능성을 모색하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 실험장치

수산화니켈의 제조에 사용한 실험장치는 Fig.1과 같다. 수산화니켈의 연속적인 제조를 위해 반응조의 하단부 측면에서 황산니켈 수용액과 암모니아수를 일정속도로 공급하고, 이보다 약간 위쪽에서 수산화나트륨 수용액을 연속적으로 공급하며, 상부에서 수산화나트륨 수용액을 적하시키며 용액의 pH를 조절하였다. 용액의 공급은 정속순환펌프 4대를 사용하였으며 그중 1대는 pH조절장치에 연결하였다. 반응조는 용액이 상부에서 연속적으로

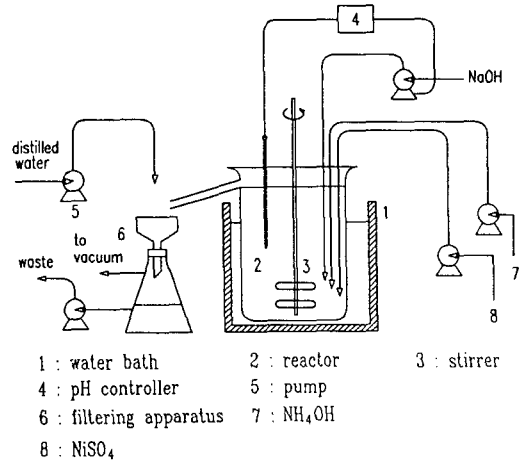


Fig. 1. Schematic diagram of fabrication apparatus for nickel hydroxide.

배출되는 over-flow식의 용량 4 리터의 원통형 반응용기를 사용하였으며, DC motor를 사용하여 300rpm의 회전속도로 교반하였다. 교반하에서 반응조내의 용액의 부피는 3.2 리터였다. 용액의 충분한 교반 및 생성된 수산화니켈의 원활한 배출을 위해, 반응조내에 3개의 impeller와 원통형 baffle을 설치하였으며, 상부에 원판형 baffle을 설치하였다. 반응조는 항온조를 이용하여 일정 온도($50 \pm 2^\circ\text{C}$)를 유지하였으며, pH의 조절을 위해 반응조 중간부에 pH전극을 설치하였고, pH조절장치에 의해서 반응조 상부에서 수산화나트륨수용액을 단속적으로 적하시켜서 일정 pH를 유지하였다. 배출된 용액은 감압여과장치에서 여과되도록 하였고, 여과과정에서 계속적인 수산화니켈의 생성을 방지하기 위해 여과장치 상부로 부터 증류수를 분사하여 충분히 세척되도록 하였으며 여과된 용액은 자동으로 배출되도록 하였다.

용액의 공급은 Master Flex사의 1~100 및 6~600rpm 정속순환펌프를 사용하였으며, 공급속도는 10-turn volume에 의해 시간당 $\pm 1.0\text{ml}$ 이하의 오차범위로 조절하였다. 제조된 수산화니켈의 구조는 XRD를 이용하여 관찰하였고, 입자형상 및 입자크기는 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 측정하였으며, 입도분포 및 비표면적은 Particle

Size Analyzer를, 겉보기밀도는 ASTM B703에 근거한 Arnold Meter를 이용하여 측정하였다. 한편, 충전밀도는 ASTM B527에 근거한 Mechanical Tapping Device를 이용하여 구하였다.

2. 2. 실험 방법

가. 용액의 준비

황산니켈염과 수산화나트륨을 증류수에 용해하여 상온으로 냉각한 후 2.0M 황산니켈수용액와 6.0M 수산화나트륨수용액으로 만들어 100ml당 눈금이 표시된 4.0리터 용량의 보관조에 담아 사용하였다. 암모니아수는 29wt.% NH₃(15.3M NH₃)를 희석하지 않고 그대로 사용하였다.

나. 용액의 공급속도

용액의 공급비율은 용액의 농도와 당량비에 의해서 결정되는데 통상적으로 황산니켈염 1.0mol당 수산화나트륨 1.7~2.0mol, 암모니아 0.5~1.5mol의 비율이 적당하다. 용액의 공급속도는 반응조내의 평균체류시간(mean residence time, t_R)에 따라서 결정되는데 평균체류시간(t_R)은 2, 4 및 8시간으로 하였다. Table 1에 일정공급비율에서 평균체류시간과 공급속도의 일례를 나타냈다.

다. 분말제조실험

온도 50℃로 조절된 항온조에 3.2리터의 증류수를 넣은 반응조를 설치하여 300rpm의 회전속도로 교반하면서 각각의 용액을 일정속도로 공급하였으며, 반응온도는 50±2℃를 유지하며 pH는 10.0 또는 11.0으로 유지하였다. 반응시간은 평균체류시간(t_R)의 3~6배로 하였으며 매 0.5t_R 마다 10~20분간 over-flow 되는 석출물을 채취하여 수세, 건조후 SEM관찰과 입도분석을 하고, 매 0.5t_R 동안 over-flow 되는 석출물을 채취하여 수세, 건조후 겉보기밀도와 충전밀도를 측정하였다. 겉보기밀도(Apparent Density)는 ASTM B703의 규정에 따라 Arnold Meter를 사용하여 매 시편당 3회 측정하여 산술평균하였으며, 충전밀도(Tapping Density)는 ASTM B527의 규정에 따라 자체 제작한 Mechanical Tapping Device를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 수산화니켈의 구조

평균체류시간이 4시간, 8시간일 때 정상상태에서 제조된 순수 수산화니켈 분말의 결정구조를 Fig. 2에 나타냈다. 제조된 수산화니켈 분말은 모

Table 1. Solution composition and the flow rate of each chemicals to reactor

| | | | | | | |
|--------------------------|--------------------------------------|-------|---|------|------|------|
| Solution Composition | | | NiSO ₄ 2.0mol/L NaOH 6.0mol/L NH ₄ OH 15.3mol/L | | | |
| Flow Rate | Mol Ratio | | $\frac{NaOH}{NiSO_4} = 1.8 \quad \frac{NH_4OH}{NiSO_4} = 1.0$ | | | |
| | Relative (ml/hr) | | NiSO ₄ : NaOH : NH ₄ OH = 1000 : 600 : 131 | | | |
| Flow Rate (3.2 liter) | Mean Residence Time(t _R) | | 1hr | 2hr | 3hr | 4hr |
| | Total Flow Rate(ml/hr) | | 3200 | 1600 | 800 | 400 |
| | NiSO ₄ | pump① | 1850 | 924 | 462 | 231 |
| | NaOH | pump② | 1110 | 555 | 278 | 139 |
| | NH ₄ OH | pump③ | 242 | 121 | 60.5 | 30.3 |

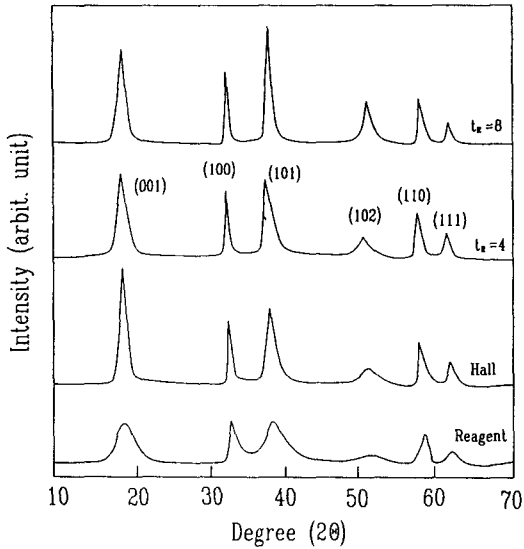


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of nickel hydroxide.

두 수산화니켈 고유의 구조인 육방정계를 갖는 것으로 나타났으며, 평균체류시간에 따라 회절강도의 차이를 나타내었다. 일반 시약에 비하여 결정구조가 잘 발달되었으며, 이는 암모늄착이온에 의해 수산화니켈의 침전속도가 적절히 제어되어 결정성장이 서서히 진행되었기 때문으로 생각된다.

3. 2. 수산화니켈의 밀도

50℃, pH 10.0에서 황산니켈염 1.0mol당 수산화나트륨 1.8mol, 암모니아수 1.0mol의 당량비로 용액을 공급하면서 반응조내의 평균체류시간 (mean residence time, t_R)을 2, 4 및 8시간으로 하고 전체 반응시간을 $t_R=2, 4$ 시간일 때 12시간, $t_R=8$ 시간일 때 24시간으로 하여 제조된 수산화니켈의 겉보기밀도와 충전밀도를 측정하였다. 또한, 평균체류시간이 각각 $t_R=2, 4$ 및 8시간일 때 제조된 수산화니켈의 반응시간에 따른 겉보기밀도와 충전밀도의 변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 3과 4에 나타냈다.

수산화니켈의 겉보기밀도와 충전밀도는 반응초기에는 반응시간에 따라 크게 증가하다가 정상상태

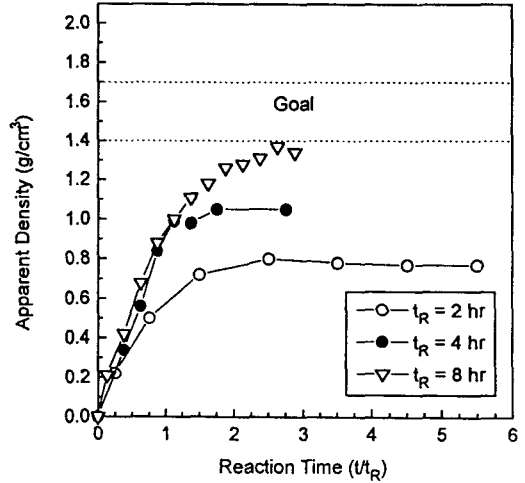


Fig. 3. Apparent density of high density $Ni(OH)_2$ precipitated at pH 10.0 as a function of reaction time.

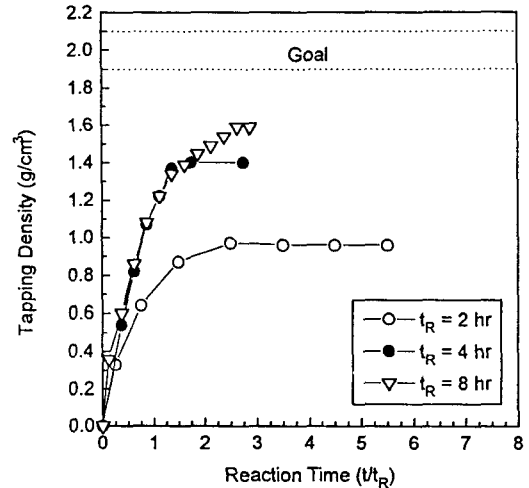
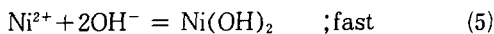
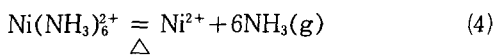
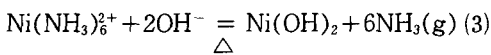
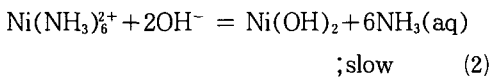
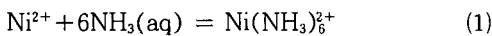


Fig. 4. Tapping density of high density $Ni(OH)_2$ precipitated at pH 10.0 as a function of reaction time.

(steady state)에 도달하면서 일정한 값을 나타내었다. 정상상태에 도달하는 시간은 평균체류시간(t_R)에 관계없이 약 $3t_R$ 였으며, $3t_R$ 이후부터는 연속 조업상태를 유지하여 겉보기밀도와 충전밀도의 큰 변화는 보이지 않았다. 반응이 끝난 후 반응조에 남아있는 수산화니켈의 겉보기밀도와 충전밀도를

측정한 결과 반응중에 over flow된 수산화니켈의 값보다 약간 큰 값이 측정되었는데, 이는 반응조내에 남아있는 수산화니켈의 입도분포가 넓어서 밀도 측정시 충진이 잘 되었기 때문이다. 정상상태에서 얻어진 겔보기밀도와 충전밀도 값은 평균체류시간에 따라서 크게 차이가 나으며 평균체류시간이 길어질수록 밀도값은 증가되었다. 이러한 밀도값의 차이는 반응속도의 차이 때문이다.

수산화니켈의 생성반응기구는 다음과 같다¹²⁾.



공급된 니켈이온은 (1)식에 의해 암모니아와 쉽게 착이온을 형성하며, 암모늄착이온은 비교적 높은 pH(9~12)영역에서도 수산화물로 침전되지 않고 용액중에서 안정하다. 암모늄착이온은 pH가 더 증가하거나 온도가 올라가면 분해되어 (2)식과 (3)식의 반응에 의해 수산화니켈로 석출되면서 암모니아로 분해되며, 이러한 암모늄착이온의 분해반응은 느리게 일어나므로, 결과적으로 수산화니켈은 결정의 성장과 더불어 고밀도로 석출된다. 온도가 너무 낮으면 암모늄착이온의 분해속도가 낮으며 반대로 너무 높으면 (4)식과 같이 암모니아 가스의 발생이 심하여 암모니아의 소모가 많아지므로 불리하다. 이에 반해 암모니아가 없는 상태에서는, (5)식의 반응에 의해 니켈이온은 pH 6 이상에서 수산화물로 급격하게 침전·석출되며, 이 침전물은 매우 미세하고 밀도가 매우 낮다. 또한 암모니아의 양이 모자라거나 니켈이온과 수산화물의 농도가 너무 높으면 수산화니켈의 침전반응이 급격히 일어나서 고밀도의 분말을 얻을 수 없다.

정상상태(steady state)에 도달하기 전의 상태에서 밀도가 낮은 이유는 반응조내의 암모니아 농

도가 적정 수준에 도달하지 않았으므로 공급된 니켈이온의 대부분이 (5)식의 빠른반응에 의해, 핵의 고른 성장이 일어나기 전에 미세한 저밀도의 수산화니켈로 석출되었기 때문이다.

평균체류시간이 길수록 밀도값이 증가한 것은 공급되는 니켈이온과 수산화물의 공급량의 차이 때문이다. 평균체류시간은 용액의 공급속도에 반비례하므로, 평균체류시간이 길어질수록 수산화니켈의 석출속도는 감소하게 된다. 또한 수산화니켈의 밀도는 반응속도가 느릴수록 증가되는데 그 최대값은 공급되는 니켈이온이 모두 암모늄착이온을 형성하고, 형성된 암모늄착이온의 분해반응에 의해서 수산화니켈의 석출이 일어날 때이다. 암모늄착이온의 분해반응은 온도가 증가하면 빨라지며 수산화니켈의 성장속도도 증가된다. 결과적으로, 수산화니켈의 핵생성속도와 성장속도의 균형에 의하여, 얻어지는 석출물의 크기와 밀도가 결정된다. Fig. 3 및 Fig. 4에서 보는 바와 같이 제조된 수산화니켈의 겔보기밀도의 최대값은 평균체류시간 8시간에서 1.45g/cc였으며, 또한 충전밀도도 최대값 1.6g/cc로 나타났다. 제조된 수산화니켈의 충전밀도가 겔보기밀도에 비해 목표치에 크게 떨어지는 이유는 주사전자현미경 관찰과 입도분석 결과에서 나타난 매우 좁은 입도분포 때문이었다.

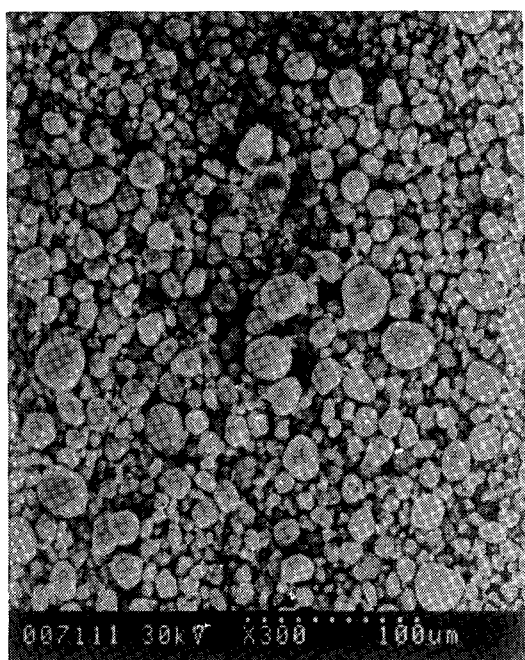
밀도값이 낮은 이유는 과다한 암모니아 농도와 낮은 pH 때문으로 생각되어, 황산니켈염과 암모니아수의 공급비를 조절하여 pH를 11.0으로 유지하여 수산화니켈을 제조하였으며, 얻어진 수산화니켈의 밀도를 구하여 Table 2에 나타났다. 겔보기밀도는 Hall Chemical사 수산화니켈의 밀도보다 더 높게 나타났으며 탭밀도는 거의 유사하게 나타났다.

3. 3. 수산화니켈의 입자형상 및 입도분포

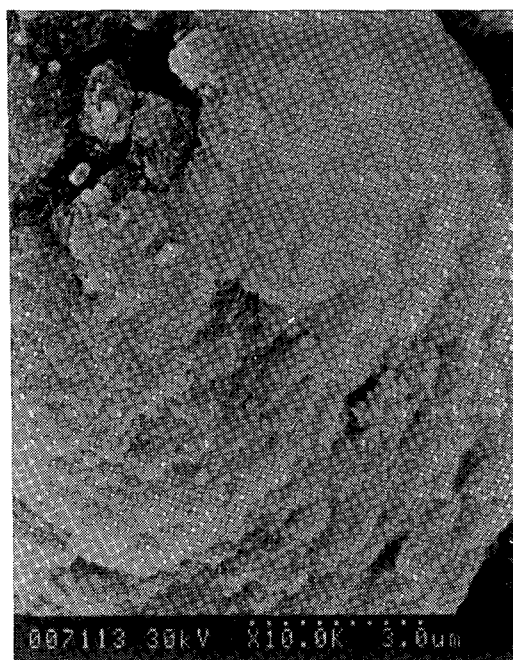
제조된 수산화니켈의 입자형상 및 입도분포를 주사전자현미경과 입도분석기를 사용하여 조사하였다. Fig. 5는 미국 Hall Chemical사의 니켈양극용

Table 2. Physical properties of various kinds of nickel hydroxide powder

| | | Ni(OH) ₂ (Hall) | Ni(OH) ₂ (t _R =8hr) | Ni(OH) ₂ (t _R =4hr) | Ni(OH) ₂ (Junsei) |
|---|--------------|-------------------------------|--|--|---------------------------------|
| density, g/cm ³ | ρ_{app} | 1.61 | 1.73 | 1.71 | 0.77 |
| | ρ_{tap} | 2.08 | 2.04 | 2.13 | 1.06 |
| mean diameter, μm | | 9.0 | 20.4 | 14.6 | 40 |
| size distribution, μm | | 0.5~17 | 6.5~42 | 1.0~32 | 2.5~80 |
| B.E.T. specific surface area, m ² /g | | 20.0 | 17.1 | 50.4 | — |



(a)



(b)

Fig. 5. S.E.M. photographs of nickel hydroxide (Hall Chemical Co.).

수산화니켈의 주사전자현미경 사진인데, 수산화니켈은 구형으로서 평균입도 7 μm , 최대 입자크기 40 μm 이고, 그 표면이 매우 치밀함을 알 수 있다. 이 수산화니켈 분말의 겉보기밀도는 1.61g/cc이며, 충전밀도는 2.08g/cc였다. 높은 밀도값은 Fig. 7 (b)에서 보는 바와 같이 치밀한 결정 성장의 결과이다. Fig. 6은 각각 t_R=2, 4, 8시간일 때 반응시간이 3t_R 경과된 후 over flow된 수산화니켈의 주사전자현미경사진이다. 제조된 수산화니켈의 입형

은 모두 구형이었으며, 평균체류시간이 길어짐에 따라 입자의 크기도 점차 커졌고 표면이 매끈해졌다. 또한 t_R=2, 4시간의 경우에는 입자표면에서 많은 주름이 관찰되었으며 t_R=8시간에서는 이러한 주름이 거의 관찰되지 않았다. 전항의 밀도조사 결과에서 알 수 있는 바와 같이 제조된 수산화니켈 분말의 밀도값이 작게 나타난 이유는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 수산화니켈 결정의 표면 및 내부에 존재하는 기공 때문이다. 제조된 수산화니켈의 표

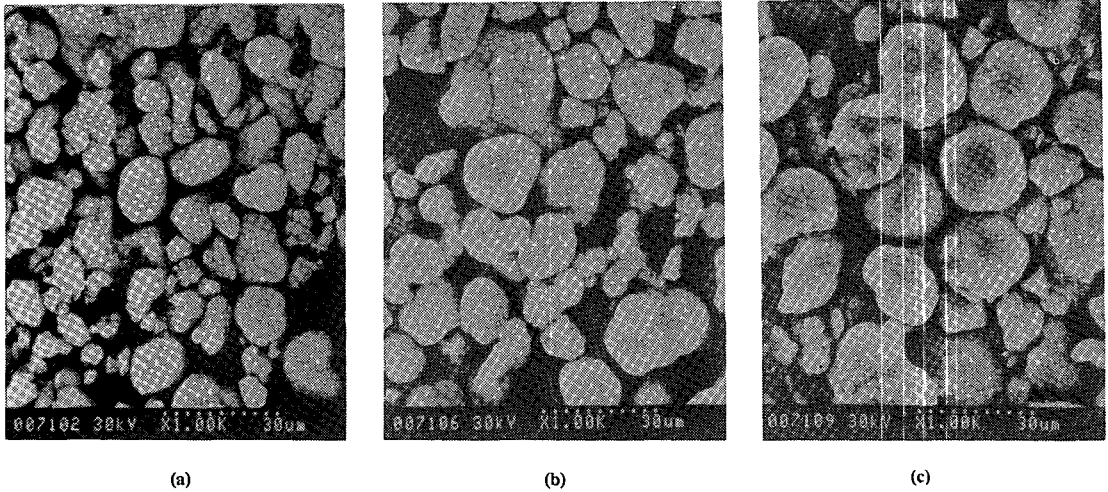


Fig. 6. S.E.M. photographs of nickel hydroxide

(a) t_R : 2 hr, after 6 hr($3t_R$), (b) t_R : 4 hr, after 12 hr($3t_R$), (c) t_R : 8 hr, after 24 hr($3t_R$).

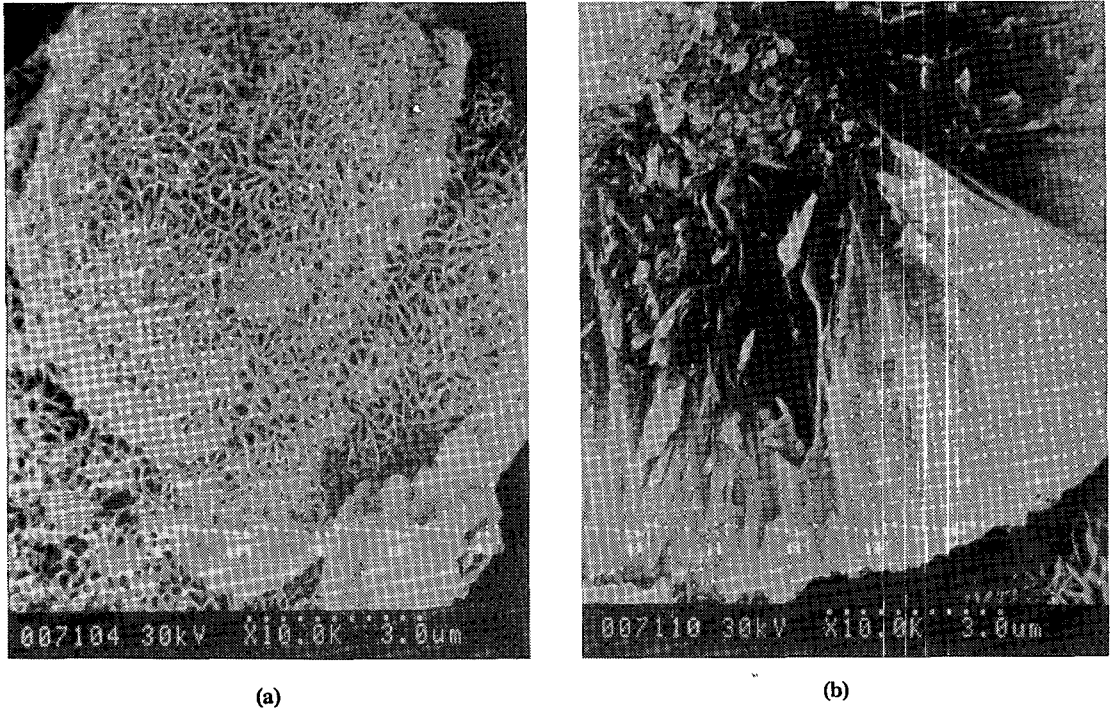


Fig. 7. S.E.M. photographs of nickel hydroxide (t_R : 8 hr, after 24 hr($3t_R$)).

면에는 많은 기공들이 존재하며 이러한 기공들은 내부로 연결되어 있다. 내부 기공들은 밀도값의 저하를 가져오지만, 총방전시 수소이온의 이동을 원활히 하여 이용율을 증대시킬 것으로 생각된다.

Fig. 8은 Hall Chemical사와 $t_R=8$ 시간에서 24시간($3t_R$)후 얻어진 수산화니켈의 저배율 주사전자현미경 사진이다. Hall Chemical사의 수산화니켈이 제조된 수산화니켈에 비해 입자크기가 작아

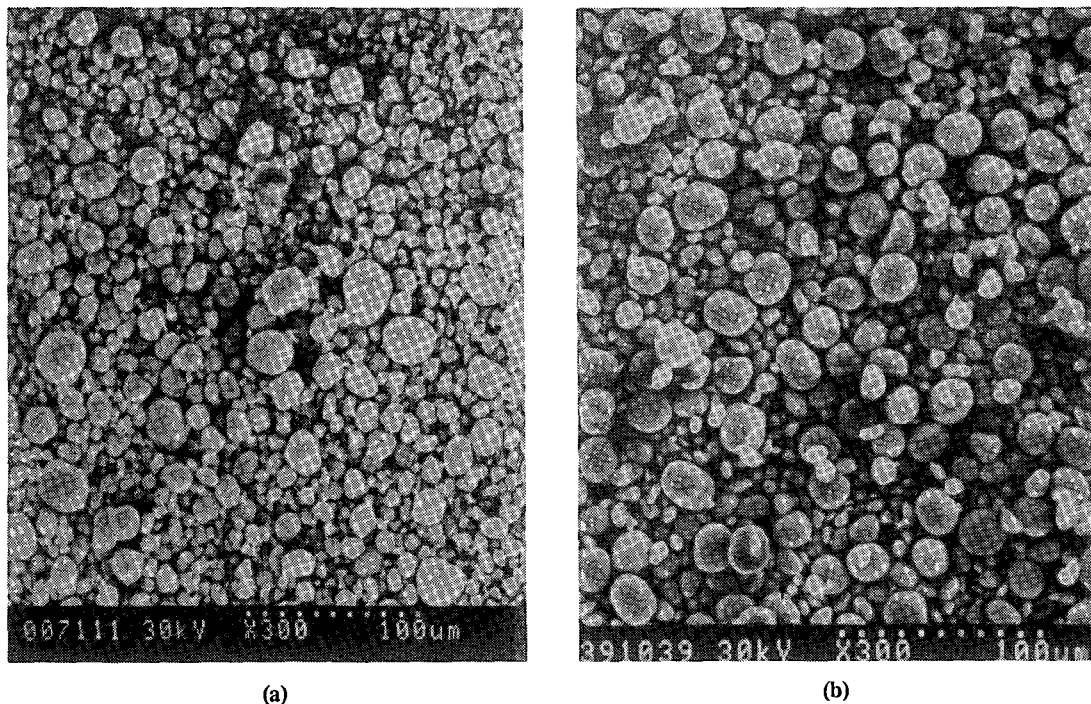


Fig. 8. S.E.M. photographs of nickel hydroxide (a. Hall Chemical Co., b. t_r : 8 hr, after 24 hr ($3t_r$)).

서, 대부분 $10\mu\text{m}$ 이하인데 반하여, 제조된 수산화니켈의 입자크기는 대부분 $10\sim 30\mu\text{m}$ 였으며 $10\mu\text{m}$ 이하의 작은 입자의 양이 Hall Chemical사의 수산화니켈에 비해 크게 적었다. Hall Chemical사와 평균체류시간이 $t_r=8$ 시간에서 24시간($3t_r$)인 경우에 얻어진 수산화니켈 분말의 밀도값을 살펴보면, 제조된 수산화니켈의 겉보기밀도는 Hall Chemical사 제품의 90.1% 정도인데 비해서 충전밀도는 77.4%로서 큰 차이를 보이고 있다. 그 이유는 Fig. 8에서 관찰된 바와 같이 제조된 수산화니켈의 입자가 $10\sim 30\mu\text{m}$ 로 큰 반면 $10\mu\text{m}$ 이하의 작은 입자의 양이 크게 적음으로 인해서 큰 입자들 사이의 공간이 많이 비어 있기 때문으로 생각된다.

앞으로 상기한 특성을 갖는 수산화니켈을 원료로 한 전극을 제조하여, 실제 전지용 양극으로서의 특성을 연구할 계획이며, 제조공정의 개선을 통하여 겉보기 밀도 및 충전밀도를 더욱 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

고성능 전지용 양극을 개발하기 위하여, 양극의 주성분인 수산화니켈의 고밀도화를 연구하였다. 연속적 수산화니켈 제조공정을 통하여, 고밀도 수산화니켈 분말을 제조하였으며, 분말의 물리적 특성에 미치는 반응시간 및 체류시간에 대한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 얻어진 수산화니켈의 분말은 hcp구조를 가지고 있으며, 평균체류시간이 증가할수록 입자크기가 증가하였으며, (101)면의 성장이 두드러졌다.
2. 수산화니켈의 겉보기밀도와 충전밀도는 반응 초기에는 반응시간에 따라 크게 증가하다가 정상상태에 도달하면서 일정한 값을 나타내었으며, 정상상태에 도달하는 시간은 평균체류시간(t_r)에 관계없이 약 $3t_r$ 이었다.
3. 평균체류시간이 길어질수록 밀도값은 증가되었으며, 겉보기밀도와 충전밀도가 각각 $1.6\sim 1.7\text{g}$

/cc 및 2.0~2.1g/cc였다.

4. 제조된 수산화니켈의 입형은 모두 구형이었으며 평균체류시간이 길어짐에 따라 입자의 크기는 점차 커졌고 표면이 매끈해졌으며, 평균입도는 10~15 μ m, 최대입자크기는 50 μ m로 나타났다.

후 기

본 연구는 1992년도 한국전력공사 지원자금으로 시행한 기술개발사업의 기술개발 결과 중 일부임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. 松本 功, 池山正一, 岩城 勉, 小川博通 : *Denki Kagaku*, 54 (1986) 159
2. 押谷政彦, 錦田正治, 油布 廣, 松丸雄次 : *ibid.*, 57 (1989) 480
3. H.H. Law and J. Sapjeta : *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 2418
4. M. Oshitani, H. Yuhu, K. Takashima, and Y. Matsumaru : *ibid.*, 136 (1989) 1590
5. M.J. Avena, M.V. Vazquez, R.E. Carbonio, C.P. De Pauli, and V.A. Macagno : *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 256
6. A.H. Zimmerman and P.K. Effa : *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 709
7. F. Porter, A. Delahaye-Vidal, and M. Figlarz : *ibid.*, 139 (1992) 671
8. 松本 功, 池山正一, 岩城 勉, 梅尾良之, 小川博通 : *Denki Kagaku*, 54 (1986)
9. 植村道夫, 山本五男, 津幡昌, 林富男 : 日本重化学工業(株), 日本特許公報, 昭64-42330 (1989) 205
10. 箕浦敏雄 : 關西觸媒化学(株), 日本特許公報, 平 2-6340 (1990) 353
11. 中村敏昭, 城上保, 佐佐木邦彦 : 東京池浦電氣(株), 日本特許公報, 昭53-6119(1978) 211
12. 神林 誠 : 三洋電機(株), 日本特許公報, 昭61-181074(1986) 359