

ガスタービン用燃料供給源としての 水素吸蔵合金--水素系の水素放出特性

東京都立科学技術大学 湯 浅 三 郎 後 藤 登

Abstract

In the prospect of using metal hydrides as a fuel storage tank for hydrogen gas turbines, a fundamental study was performed experimentally on the properties of hydrogen desorption under the isothermal condition at pressures and temperatures of practical interest using a mass flow meter system. A hydrogen storage alloy selected was MmNi_{4.15}Fe_{0.85}, because of having high equilibrium plateau pressures over wide ranges of hydrogen concentration in its metal hydride. It was found that the alloy could be easily activated at low temperatures and short incubation times. The hydrogen release rates from the hydride increased with an increase in ambient temperature and a decrease in ambient pressure. The rates could be represented as a function of equilibrium hydrogen concentration in the hydride, and the activation energy of the hydrogen desorption reaction was obtained. From the release rate data, a storage tank volume of the alloy was estimated to be comparable with those of liquid hydrogen tanks.

1. はじめに

著者らは、水素を現実のガスタービン燃料とし て実用化する一つの試みとして、自動車用のター ボチャージャを圧縮機・タービンに転用し、新た に製作した高負荷燃焼器を具備した超小型水素ガ スタービンシステムの開発を行い、高負荷燃焼器 の燃焼特性やシステム全体の特性を調べてき た^{(1)~(3)}。その結果、水素燃料ガスタービンを実用 化する上では水素燃料の高密度貯蔵・供給システ

(平成4年1月21日原稿受付)

ムの開発が最も重要かつ早急な課題の一つである との認識を持つに至った。この点を解決するには 小型で簡便な水素燃料供給システムを開発する必 要があり,その水素供給源としては液体水素ある いは水素化された水素吸蔵合金(金属水素化物) が有望である。液体水素はロケットや航空機のよ うに短時間に大量の水素を消費するエンジンに適 しているが,長期間保存したり比較的少量の水素 を長時間にわたって供給することが要求されるエ ンジンには水素化物の方が適している。そこで筆 者らは,後者の用途を想定して水素吸蔵合金を用 いた燃料供給システムの開発を試みることにした。

水素吸蔵合金による燃料供給システムの例とし ては、水素自動車用に開発されたシステムが報告 されてはいるが^{(4),(5)}、ガスタービン用はまだ開発 されておらず、明らかにすべき事柄は多い。特に 燃料供給システムを設計する上で欠くことの出来 ない、金属水素化物からの水素の放出速度のデー タは非常に少ない。本研究では水素ガスタービン 用水素吸蔵合金燃料供給システム開発の第一段階 として、各種水素吸蔵合金の特性の比較検討に基 づいて、筆者らの開発した超小型水素ガスタービ ンの燃料貯蔵源に適した吸蔵合金を選定し、その 水素化物の水素放出特性を調べた。続いてこの結 果を基に、水素吸蔵合金を用いた燃料供給タンク のサイズについて検討を加えた。

2.水素吸蔵合金-水素系の一般的特性と水 素ガスタービン用合金の選定

水素吸蔵合金は,加圧・冷却すると多量の水素 ガスを吸収する合金であって,最終的には水素化 物に変化する。逆にこの水素化物を減圧・加熱す ると水素ガスを放出して元の水素吸蔵合金に戻る ことができる。可逆的なこの過程は以下の反応式 で表される。

吸蔵(加圧・冷却) 水素吸蔵合金+水素ガス与水素化物+反応熱(1) 放出(減圧・加熱)

水素吸蔵合金一水素系の静的な特性は、一般的に 平衡圧力ー組成等温線図によって知ることができ る。図1(a)はこの線図を模式的に示したもので、 温度がT1とT2の二つの等温下での金属水素化 物中の水素濃度(横軸の濃度は合金を構成する元 素の総原子数と水素の原子数との比で表され る(6)。)と平衡水素圧との関係を示したものであ る。これより水素圧力が水素濃度によらずほぼ一 定となる領域(プラトー領域と呼ばれる)が存在 すること, 吸蔵・放出時にヒステリシスが存在し 吸蔵時の方が平衡圧が高いこと,温度が高いほど 平衡圧が高くなることがわかる。このような平衡 圧力-組成等温線図から,平衡状態に達している ときの水素化された吸蔵合金の水素の吸蔵量や放 出圧力が予測できる。図1(b)は平衡圧の温度依存 性を示したもので,温度の逆数に対する勾配から (1)の反応のエンタルピーの変化、すなわち反応熱 を求めることができる(5)。

水素吸蔵合金を構成する成分元素としては、水 素の吸蔵能力が優れた希土類金属(La, Ce, Pr, Nd等)やMg, Ni, Fe, Ti等が有望であり、これら を組み合わせた数多くの種類の水素吸蔵合金が知 られている。高圧水素ガスを一定圧力で供給する 必要があるガスタービン燃料供給源としての吸蔵 合金を考えた場合、①水素吸蔵量が多いこと、② 水素化物のプラトー領域における等圧性が良く、 またその領域が広いこと、③常温でのプラトー圧



が高いこと、④水素化物の水素放出速度が早いこ と、⑤活性化が容易なこと、⑥水素化物の生成熱 が低いことが要求される。特に④は、直接的に水 素吸蔵合金タンクの容量に関係するばかりでなく、 ④の場合には温度・圧力制御に関する水素供給シ ステムの構築が容易になる点からも重要である。

市販されている各種の水素吸蔵合金において, ①の特性の違いはそれほど大きくはなく、また④ は不明であるため、特に②と③に重点を置いて超 小型水素ガスタービン用燃料供給源に適した吸蔵 合金を調査した。調査は5社,26種の水素吸蔵合 金に対して行い、イ)常温におけるプラトー圧が 0.8MPa 以上あること、ロ) (プラトー領域の圧力 差/平均的なプラトー圧)で定義した等圧度が0.3 以下であること,を選定基準とした。その結果, 日本重化学工業社製のMmNi4.15Fe0.85 (Mm: ミッシュメタル。希土類金属の合金で,比重は 8.2, 組成は質量パーセントでLa: 27.6%, Ce: 51.8%, Pr: 15.8%,Nd: 4.6%である。)⁽⁷⁾が, 少な くとも著者らの知る限りでは最も優れている合金 であるとの結論に達した。図2に30°Cにおけるこ の合金一水素系の平衡圧力一組成等温線図のを 示す。([H/M] =1.0におけるこの合金の水素吸



MmNi_{4.15}Fe_{0.85}一水素系の平衡圧力一組成等温 線図⁽⁷⁾

-17-



蔵量は1.39x10⁻² [gH₂/g Metal] である。) この合 金の水素化物の場合,雰囲気温度によってプラ トー領域の平衡圧力は大きく変化するものの,例 えば0℃の時の放出プラトー圧は3~4気圧に低 下するが,プラトー圧よりも高い圧力で吸蔵した ときの水素吸蔵量そのものは殆ど変わらず,水素 の吸蔵能力に及ぼす雰囲気温度の影響は少ない⁽⁷⁾。 この合金を使い,機関仕様に見合った大きさの燃 料供給システムを実際に開発する上では,平衡時 の静的な性能以外に活性化の容易さや水素化物の 水素放出の速度などの動的な性能を知る必要があ るが,これらのデータはこれまでに報告されてい ない。

3. 実験装置と方法

図3に水素吸蔵合金を活性化し、水素の放出速 度などの測定を行うための実験装置の系統図を示 す。本装置は大別して水素ガス加圧供給系、反応 容器と恒温水槽、質量流量計と排気系とから成っ ている。水素吸蔵合金は図4に示す反応容器(RV; 銅製、内径30mm、深さ5 mm)内に入れて恒温水 槽内に設置する。一度に試験する合金量は、水素 化による体積膨張を考慮して約4gとした。水槽 の温度は0~100℃の範囲で制御できるように なっており、合金の温度は試料層内に挿入した熱 電対で測定した。リザーバー1(R-1)は平衡



圧力一組成等温線図を求める際に必要な水素タン クであり,配管部も含めてその容積は厳密に計測 されている。リザーバー2(R-2)は放出速度 測定時の放出圧力設定用のタンクで,水素ボンベ からの配管のバルブの開度を操作することによっ て、タンク内の圧力を真空から0.6MPaの範囲内 で設定できる。このタンクの容積は反応容器の容 積に比べて十分に大きくとってある。また反応容 器からリザーバー2までの配管は極力短くして圧 力損失が少なくなるように注意を払った。ここで 水素放出速度は、従来よく利用されていた容積法 や定圧法による間接測定ではなく、放出される水 素流量を質量流量計(MFM)で直接測定すること により求めた。この方法は、反応容器内圧力ある

いは試料合金の質量の変化の精密な測定を要すこ となく,ほぼ理想的な等温・等圧の条件下で水素 の放出速度を比較的簡単かつ直接的に測定できる ところに利点がある。

製造された水素吸蔵合金は空気中で粉砕されて 使用に供されるが、この過程で合金表面に酸化物 や水酸化物,吸着ガス層が形成され、これらが水 素と合金との反応を阻害する。従って、合金の水 素化を促進させるためには、前処理としてこれら を除去して合金表面を活性化する必要がある。本 実験では16メッシュパス(1 mm 以下)の粒子径 に粉砕された MmNi4.15 Fe0.85 を用い,以下の手順 で活性化処理を行った。すなわち,反応容器に入 れた試料をまず80°Cに加熱した状態で1時間真空 に引き、続いて0°C近くまで冷却したのち水素で 約5 MPa に加圧し12時間程度放置する。この一 連の操作を,反応容器内の水素の明かな吸蔵が認 められるまで数回繰り返して活性化処理を完了さ せる。続いて活性化した合金試料に,所定の雰囲 気温度のもとで反応容器内の圧力を1.8MPa に 保って, 平衡状態が達成されるまで水素を吸蔵さ せる。最後にリザーバー2の圧力を所定の圧力に 設定する。これらの操作終了後、ある時刻におい てコックC-9を開け、金属水素化物からの水素 の放出速度の時間的変化を調べる。一般的に、放 出速度に影響を与える因子としては水素化物の温 度,放出雰囲気の圧力,合金内の熱伝導の速さ, 吸蔵水素ガス中に含まれる不純物ガスの濃度,吸 蔵・放出の繰り返し回数等がある。今回は市販の 高圧ボンベ水素ガス(純度: 99.99%以上。露点: -60°C以下。含有他ガス濃度: O₂ < 3 ppm, N₂ < 80 ppm, CO < 1 ppm, $CO_2 < 1$ ppm, HC < 1 ppm) を用い、雰囲気温度(測定開始時の反応容器内温 度)と圧力(リザーバー2の圧力)をそれぞれ4 ~30°C, 0.1~0.6MPa の範囲で変えて, 放出速度 に及ぼす温度と圧力の影響を調べた。

4. 実験結果と考察

4.1 活性化特性

MmNi_{4.15}Fe_{0.85}の活性化の進行状況を知るため に、3.の実験方法の節で述べたような加熱・減圧 と冷却・加圧の操作を繰り返す際の水素吸蔵過程 における圧力の時間変化を調べた。図5に、活性 化達成時における反応容器内の水素ガス圧の時間



的変化を示す。この図のような圧力変化は活性化 操作を2~3回繰り返した後に初めて起った。そ の時には図に示すように加圧1時間後あたりから 水素の吸蔵が開始されて容器内の水素圧が低下し 始め、2時間後にはほぼ平衡に達するのが観察さ れた。この後の繰り返し操作では、加圧後数分間 で容器内圧力が平衡値まで急激に低下するように なった。従って図5に示した様な圧力低下が認め られる時点で合金の活性化が完了することがわ かった。すなわち MmNi4.15 Fe0.85 の場合,活性化 処理のための吸放出操作は比較的簡単で、数回で 済むことがわかった。またこの合金の活性化前後 の試料の形状を比較観察したところ、明らかに粒 径が微細になっているのが認められた。これより 活性化処理によって合金は表面層が除去されるば かりでなく, 微細化も促進され水素との接触表面 積が増大することが明らかになった。

4.2 水素放出時の諸特性

本実験における放出速度測定は,原理的には等 温の条件下で行われることを前提としている。こ のことを確かめるために,水素化されたMmNi_{4.15}Fe_{0.85} の水素放出時の反応容器内の温度変化を測定し, 容器内に水素吸蔵合金を入れずに水素ガスのみを 貯えた場合と活性化していない合金を入れた場合 の温度変化の結果と比較した。図6は反応容器内 の温度の時間変化の代表的な例である。常温の水 素ガスが,放出開始時の圧力である1.8MPa から 大気圧まで可逆断熱膨張した場合には,理論上は

温度が約170°C低下する。しかし図6からわかるよ うに、この反応容器内の水素ガスのみの場合の温 度降下は約1℃であり、また活性化していない MmNi_{4.15}Fe_{0.85} を入れた場合には反応容器内から の水素の放出による温度降下は殆ど認められな かった。これは反応容器の表面積/容積比が大きく かつ熱伝導率の大きい銅製反応容器であるために 周囲との熱交換が速やかに行われるためと考えら れる。従って放出反応が起こらない場合には、こ の反応容器内はほぼ等温状態が保持されることが 確認された。一方、水素化されたこの合金から水 素が放出される場合には、最初大きく温度が低下 した後,水素を放出している間中1~2℃の温度 低下が観測された。このことは水素放出反応は明 らかに吸熱反応であることを示しているが、反応 容器を通して水素化物試料へ周囲から熱が速やか に供給されるため, 放出過程の初期の段階を除い てはその温度低下は少なく,本実験では等温条件









がほぼ満足されていると見なせる。

金属水素化物は水素の吸蔵、放出を繰り返すこ とによって粒径が微細になることが知られてい る^{(5),(8)}(4.1参照)。この現象の放出特性に及ぼす影 響を把握する一つの目安として、図7に示すよう に放出回数に対する MmNi4.15 Fe0.85 単位質量当 りの水素の総放出量の変化を,雰囲気温度をパラ メータにして調べた。この図より放出回数が増え るにつれて総放出量は減少する傾向が見られるが、 5回前後でほぼ落ち着くことがわかる。このこと は,活性化後の合金では総放出量に及ぼす表面積 の増加の効果は見られず、むしろ最初の数回の放 出の間に水素ガス中に含まれる酸素などの不純物 ガスによって水素吸蔵合金表面が"被毒"(5)され放 出量が減少した可能性すら示唆しているが、詳細 な原因については現時点では不明である。また雰 囲気温度が高いほど総放出量が多い傾向が認めら れるが、顕著ではない。いずれにせよここで得ら れた総放出量の値は,平衡圧力-組成等温線図(図 2)から求められる値とほぼ同じであり、質量流 量計を用いた本実験の放出水素質量測定方法が妥 当であることを示している。

図8と9に、MmNi_{4.15}Fe_{0.85}単位質量当りの金 属水素化物の水素放出速度と総放出量の時間的変 化の代表的な例を示す。放出過程においてはコッ クC-9を開けた瞬間に反応容器内に貯っていた 水素ガスがまず放出されるが,その時間は約3秒 間であり,金属水素化物から水素が放出される時 間に比べて十分に短い。従って図8と9にはその 後からの変化を示してある。またこれら曲線は、 総放出量が回数によって変化しなくなった後の. 同一合金試料の4回分の放出結果の軌跡の幅を示 したものであるが、反応容器内の合金試料を取り 替えて新たに活性化した試料を用いた場合には. 雰囲気温度・圧力が同じであっても実験によって は絶対値の再現性が悪い場合も観察された。従っ て図7や以下における同一図面のデータはすべて 同一合金試料に対して比較したものである。さて 図8より、水素化されたこの合金からの水素の放 出速度は最初の約20秒間の間は比較的高い値を示 すものの,時間とともに終始単調に減少するのが わかる。そして平衡圧と雰囲気圧との圧力差がほ ぼ一定となるプラトー領域に対応した組成になっ



たときにおいても放出速度は時間に対して一定値 をとらない。この傾向は,実験した全ての雰囲気 温度と圧力のもとで同じであった。図8を時間積 分して求めた図9の水素の総放出量は時間ととも に単調に増加し,最終的には雰囲気温度と圧力と によって決まる平衡水素組成にほぼ等しい水素量 を放出するのが確認された。

4.3 放出速度に及ぼす温度と圧力の影響

平衡組成の状態から水素化された MmNi_{4.15} Fe_{0.85} が水素の放出を開始すると仮定すれば,合 金単位質量当りの水素放出速度および総放出量の 時間変化のデータを用いて水素放出速度と平衡組 成との関係を求めることができる。この様にして 求めた時間とともに変化する水素放出速度と平衡 組成との関係を,雰囲気圧力と温度とをパラメー タにして図10と11に示す。これらの図より



図10 水素放出速度と平衡組成との関係: 雰囲気温度 による影響



図11 水素放出速度と平衡組成との関係: 雰囲気圧力 による影響

 MmNi_{4.15}Fe_{0.85}一水素系の放出速度は *W*_{H2} = a·exp(b·[H/M]) (2)
 なる速度式で表すことが出来ることがわかった。
 ここで *W*_{H2} は吸蔵合金単位質量当りの水素化物の水素放出速度, a と b はそれぞれの温度と圧力によって決まる定数, [H/M] は水素化された吸蔵
 合金中の水素の平衡組成である。(2)の速度式は,

ゼルドビッチーロジンスキーの式として知られて いるニッケル線や金属酸化物への水素の化学吸着 あるいは脱離速度式⁽⁹⁾ と同じ関数の形をしてい る。このことは、金属水素化物からの水素の放出 過程は貯気槽からの気体の噴出のような単純な物 理過程ではなく、気体水素と水素吸蔵合金表面と の複雑な化学反応過程によって支配されているこ とを示唆している。さらにこれらの図より明らか なように、放出速度は雰囲気温度が高いほど、ま た圧力が低いほど大きくなる。次に図12と13に、 放出速度定数 a と b の雰囲気温度および圧力に対 する変化を示す。これらの図は,定数 a が一般の 反応速度定数と同じくアレニウス型の関数,すな わち

 $a = A[(p_p - p_a)/p_o]^n \cdot exp(-E/RT)$ (3) で表せることを示している。ここでAは定数, p_p はプラトーE, p_a は雰囲気圧力, p_o は標準圧力, nは圧力指数, Eは見かけの活性化エネルギー, R はガス定数である。雰囲気圧力が0.1~0.48 MPaの範囲では定数bは温度と圧力によらずほぼ



図12 放出速度定数 a の温度及び圧力依存性



図13 放出速度定数 b の温度及び圧力依存性

-22-

技術論文

GTSJ 20-78 1992

一定であり、nは約1.35, Eは約8.5kJ/molであ る。この活性化エネルギーの値はこれまでに知ら れている MmNi 系の金属水素化物の放出時の活 性化エネルギーの値とオーダーが一致しているこ とがわかった⁽⁵⁾。しかし雰囲気圧力が0.58MPaと 高くなると定数bが温度の上昇とともに減少する 様になり、活性化エネルギーも約100kJ/molと非 常に大きくなった。このことは雰囲気圧力が高い ところでは水素放出の反応機構が変化することを 示唆しているが、詳細は現時点では不明である。

これらの放出速度の測定より,雰囲気の温度と 圧力とを一定に保っている限りでは単位合金質量 当りの水素放出速度は時間とともに変化してしま うが,温度あるいは圧力を適当に変化させること によって放出速度を一定に保つことが原理的には 可能であることが明らかになった。現実の供給装 置を想定した場合には,温度を制御する場合の方 が得策であると考えられる。

4.4 水素吸蔵合金タンクの容積の評価

MmNi4.15Fe0.85 を使った実際の水素吸蔵合金燃 料供給システムの大きさを検討するため、得られ た放出速度のデータに基づいて合金貯蔵タンクの 容積を見積ってみた。見積りにあたって第一に、 雰囲気温度と圧力はそれぞれ18°Cと0.58MPaで 一定に保たれ, 金属水素化物は水素の放出によっ て平衡水素組成が「H/M]=0.9から0.5に変化す るまで使用するものとした。また4.3の実験で明ら かになったように,温度と圧力を一定に保つとす れば、水素が放出されて組成が最も低くなる[H/ M] =0.5において、放出速度は最も小さくなる。 その速度は、データのばらつきを考慮して最も小 さい値を選ぶとすれば0.2×10⁻⁴[gH₂/(gMetal・ s)]程度である。(図11参照)。従って第二に, MmNi_{4.15}Fe_{0.85}一水素系が常にこの放出速度を保 つと仮定し,供給水素流量として超小型水素ガス タービンの自立時と最大出力時の流量に対応した 0.2~0.4g/sの範囲を想定する(1)~(3)。これらの条 件下での試算結果を図14に示す。図中の横軸には 水素化された吸蔵合金に含まれる水素と同質量の 液体水素の容積を比較のため併せて示している。

これより、上述の範囲の水素流量を得るのに必要な最も少ない合金の質量は10~20kgなり、それ ぞれの流量で約4.6分間水素を放出できることが



わかった。より実際的には、例えば水素化された MmNi_{4.15}Fe_{0.85} が10ℓ(合金質量で82kg)である 場合には、0.4と0.2g/sの水素流量に対してそれ ぞれ19及び38分間に渡って超小型水素ガスタービ ンを運転できることになる。(この貯蔵タンク容量 の場合,放出初期の短時間であれば10g/s以上の 速度で水素ガスを放出することが可能である。)こ の間にこの容積から放出される全水素流量は460 gであり、この放出量は液体水素の体積に換算す ると6.5ℓに相当する(この時点でも水素化された 吸蔵合金内には[H/M]=0.5に相当する水素がま だ貯蔵されているので, 横軸の液体水素の体積は その分も含んで換算してある)。このことは、この 水素吸蔵合金を用いた燃料供給システムは同質量 の水素を貯蔵する液体水素と容積的にほぼ同じで あり, 質量的には不利ではあるものの十分に実用 的な大きさに納まると言える。

実際にこのような貯蔵タンクから水素を供給す るときには,放出時の吸熱反応による合金の温度 低下やタンク内の圧力変動に伴う放出速度の変化 が予想される。従って水素吸蔵合金による現実の 水素ガス供給システムを構築する際には,水素化 物内の熱交換を促進する工夫とともに温度・圧力 を一定,場合によっては所定のプログラムに沿っ

て制御することが必要となると考えられる。

5. まとめ

水素吸蔵合金による水素ガスタービン用燃料供 給システム開発の第一段階として,筆者らが開発 した超小型水素ガスタービンを対象にこのガス タービンに最適な水素吸蔵合金の選定およびその 水素化物の水素放出特性を調べる実験を行い,以 下のことが明らかになった。

- プラトー特性の点からは MmNi_{4.15}Fe_{0.85} が、 市販されている最も有望な水素吸蔵合金の一つ である。
- (2) MmNi_{4.15}Fe_{0.85} は活性化処理が比較的容易で、
 冷却・加圧と加熱・減圧による水素の吸放出を
 2~3回繰り返すと活性化できる。
- (3) 水素化された MmNi_{4.15}Fe_{0.85}の単位質量当 りの水素放出速度 W_{H2} は、雰囲気温度が高く、 圧力が低いほど速くなる。この水素化物の平衡 水素組成 [H/M]を用いると、aとbを雰囲気 温度と圧力に依存する定数としてその放出速度 は、

 $W_{H_2} = a \cdot \exp(b \cdot [H/M])$

なる速度式で表すことができる。また定数 a は アレニウス型の反応速度定数の形で整理するこ とができる。

(4) MmNi_{4.15}Fe_{0.85}の水素化物を用いる燃料供給
 装置は、雰囲気温度を10~30°Cの間で変えることによって容易に放出速度を制御することが可能であるばかりでなく、貯蔵水素質量が同じで

あるならば液体水素とほぼ同容積を占め、十分 に実用的である。

上記の実験結果に基づき,筆者らは超小型水素 ガスタービン用の水素吸蔵合金燃料供給システム を現在製作中であるが,今後はガスタービンと供 給システムとのマッチング,水素供給時の金属水 素化物内の温度や圧力の変化など,実際の供給装 置を用いて吸蔵合金による水素燃料供給上の問題 点を明らかにしていく予定である。

本研究を遂行するに当たって平成2~4年度の 東京都特定学術研究費の補助を受け,また実験に 際しては本学学生田村 穂,山村健一君両君の協 力を得た。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 湯浅三郎他5名,日本ガスタービン学会誌, 15-59 (1987),122.
- (2) 湯浅三郎他6名,東京都立科学技術大学研究報告,5 (1991),131.
- (3) 湯浅三郎・後藤登, 日本機械学会論文集 (B編), 58-551 (1992), 2288.
- (4) Hama, J. et al., SAE Paper 880036 (1986)
- (5) 大角秦章,金属水素化物-その物性と応用-,(1986),化学工業社.
- (6) 中村秦・鈴木良一・鉄と鋼, 72-2 (1980), 10.
- (7) 日本重化学工業社資料,ハイドマック,(1987)
- (8) Van H. H., "Stability of Ternary Hydrides and Some Applications," Philips Research Reports Supplements, (1976).
- (9) 慶伊富長,吸着,(1973),共立出版.

-24 -