

またFig. 2の写真の中に小さな円板状などの面的コンラストが見られるが、これは大分前にNH₃をドーブした氷単結晶に多く観察された積層欠陥¹⁰⁾である。氷の場合、積層欠陥が何故こんな大きなものになるのか興味のある問題であり、その生成メカニズムと共に現在私たちの関心の的である。

転位の存在や挙動を明らかにしたいと思って始めた氷のX線回折顕微法による研究もこのように段々と拡がりを見せて来ている。それと共に欠陥像の解釈や新しい観察方法の開発のため従来のキネマチカルなアプローチからダイナミカルなアプローチへと入ってゆく必要が感ぜられているのが現状である。

以上の研究は筆者の研究室の福田明治、小黑 貢(現在北教大旭川)、本堂武夫、庄子 仁、伊藤泰蔵らの諸君との共同になるものであることを付記し、未発表の写真の提供を含めて感謝する。

参 考 文 献

- (1) A. Higashi and N. Sakai : J. Phys. Soc. Japan **16** (1961), 2359
- (2) E. Orpwan : Proc. Phys. Soc. **52** (1940), 8
- (3) W. G. Johnston and J. J. Gilman : **Solid State Physics** Vol. 13, Academic Press, New York (1962), 147
- (4) W. W. Webb and C. E. Hayes : Phil. Mag. **16** (1967), 909
- (5) A. Higashi : J. Cryst. Growth **24/25** (1974), 102
- (6) M. Oguro and A. Higashi : Presented at ICC-5, Boston, Aug. 1977. Paper in preparation
- (7) A. Fukuda and A. Higashi : Crystal Lattice Defects, **4** (1973), 203
- (8) H. Shoji and A. Higashi : Jap. J. Appl. Phys. **17** (1978), 993
- (9) T. Hondoh and A. Higashi : J. Glac. **21**, No. 85 (1978), 629
- (10) M. Oguro and A. Higashi : **Physics and Chemistry of Ice**, Ed. E. Whalley, S. J. Jones and L. W. Gold, Royal Society of Canada, Ottawa, (1973), 338

新しいエネルギー変換機能材料としての 金属水素化物の研究

小野 修一郎*

Study on metal hydrides as new energy conversion functional materials

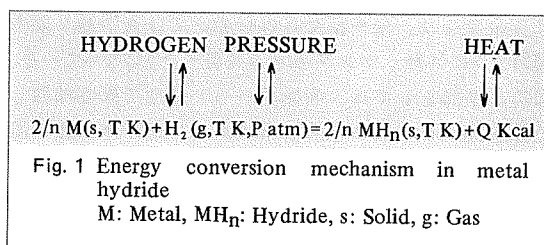
Shuichiro ONO

Energy Chemistry Division, National Chemical
Laboratory for Industry,
1-1-5 Honmachi, Shibuya-ku, Tokyo 151

Reversible reactions of metals and hydrogen have been shown to have energy conversion functions among thermal, chemical and mechanical energies. And to investigate such reversible solid-gas reactions, thermogravimetry and differential thermal analysis under high gas pressure is a new powerful method. Some experimental results were shown for the LaNi₅-H₂ and CaNi₅-H₂ systems.

1. 金属の水素化反応とそのエネルギー変換機能

ある種の金属または合金は適当な温度圧力条件下で水素ガスと反応し、金属水素化物を生成する。これが相当の発熱を伴う可逆性のよい反応であり、その平衡分解水素圧の温度こう配が大きいことを利用して、Fig. 1



* 東京工業試験所エネルギー化学部第二課長

代表的な金属水素化物として、 LaNi_5H_6 の平衡分解圧は、 17°C で1 atm、 77°C で10 atm、 100°C で21 atm程度である。したがって 100°C 以下の低質の熱源を使って、2点の温度間に10 atm程度の圧力差を得ることができる。この圧力差を利用してピストン等の圧力機械エネルギー変換器を動かし、機械エネルギーを得る外熱式熱機関を考えることができる。¹⁾²⁾ 水素を入れれば熱を出し、熱を入れれば水素を出す「熱—化学エネルギー変換機能」は、水素貯蔵や熱貯蔵への応用が期待されている。ヒートポンプもその一つである。³⁾

金属水素化物の反応の最も重要な特質は、その可逆性にあると云える。この場合の可逆性とは、正逆両方向の反応が、実用的な条件下で実用的な程度の速度で進行し得るという意味である。Fig.2は、各種の金属水

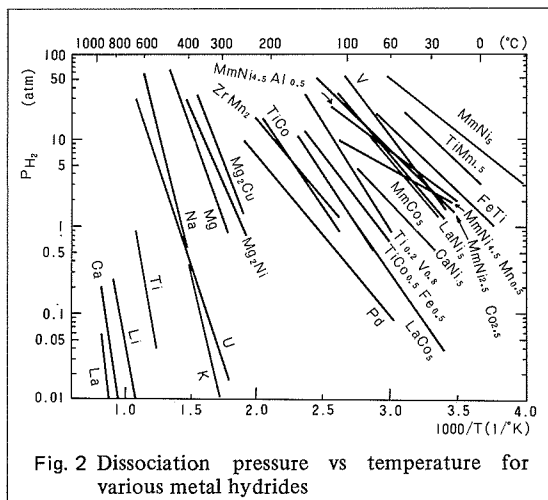
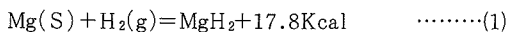


Fig. 2 Dissociation pressure vs temperature for various metal hydrides

素化物の平衡解離圧の温度変化を示したものである。
例えば、 MgH_2 の解離圧は 290°C で 1atm 、 380°C で 10atm であり、温度と水素ガス圧条件をこの線より上側に設定すると、(1)式の反応



は右側へ、つまり水素化の方向へ進行する。逆にこの線より下側の温度圧力条件では、(1)式は左へ、つまり分解する方向へ進行する。こうして温度と圧力により反応の方向を制御することができる。

平衡分解圧の高さを表わす目安として、平衡分解圧が 1 atm になる温度 T_1 を使うことにする。

金属水素化物のエネルギー変換機能を論ずる場合のもう一つの重要な値は、反応熱であり、Fig.3では、各種金属水素化物の分解反応の標準エンタルピー変化と、 T_1 との関係をプロットしてある。

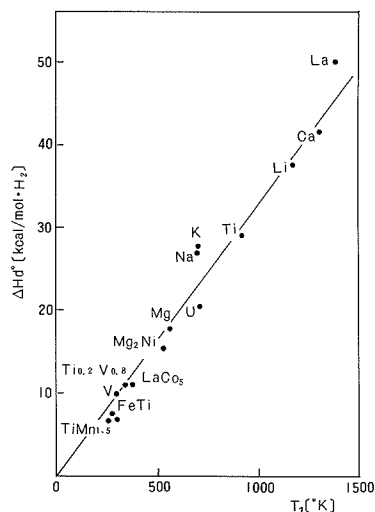


Fig. 3 Relationship between ΔH°_d and T_1 for various metal hydrides

勿論、用途に応じて、条件に応じて、適当な金属水素化物を多数の可能性の中から選択する必要がある、現在でも充分な金属水素化物が開発されたとは云えない。今後とも、安価で適当な特性をもった新しい水素化物材料の開発探索が極めて重要であり、その為の新しい実験手段として、高圧水素中での熱分析を紹介するのが、本文の目的である。

2. 熱エネルギーシステムにおける金属水素化物の応用技術の展望

ここでは少し広い視点から金属水素化物のエネルギー変換機能の応用を展望してみたい。

我々が今直面している問題は、近い将来石油が次第に不足する時に、如何にして現在我々が持っているエネルギーの流通システムを確保するかという課題である。現在のシステムは、タンカーによる石油の輸入、トラックや鉄道による輸送、送電線のネットワーク、パイプラインによる天然ガス輸送などにより、各工場、各家庭に必要なエネルギーを分配供給することができる。今後エネルギー消費における化石燃料の比率が低下し、原子力、太陽、地熱、再利用エネルギー(廃熱等)の必要性が高まるにつれて、夫々のエネルギー源に対応した最も効率的なエネルギーシステムを開発する必要がある。

エネルギーシステムの役割を一言で表現すれば、必要な時に必要な場所へ必要な量の「エネルギーの分配」である。そしてシステムを構成する要素技術は、「エネルギー貯蔵」と「エネルギー輸送」であり、エネルギーシステムの質的向上には、まずこれらの要素技術のレベルアップが前提となる。

Table.1は、エネルギーの形態による分類を示し、各

Table 1 Summary of energy storage technology

	Example
(a) Dynamic energy	
kinetic energy	—— high speed flywheel
potential energy	—— pumping power generation
elastic energy	—— spring
compressive energy	—— compressed air
(b) Thermal energy	
sensible heat	—— sensible heat storage
latent heat	—— latent heat storage
(c) Electromagnetic energy	
electric energy	—— condensor
magnetic energy	—— superconductive coil
(d) Chemical energy	
electrochemical energy	—— battery
chemical energy	—— Eva-Adam system
	synthetic fuel
	heat storage by hydride

形態について、現在既に実用化されているか、研究開発の対象となっているエネルギー貯蔵、および輸送技術を列挙したものである。夫々のエネルギー形態には一長一短があるけれども、卒直に言って、輸送媒体として最も優れた性質を持っているのが、電気エネルギーであり、貯蔵形態として最も優れているのは、化学エネルギーであり、この二つのエネルギー形態が今後もエネルギーシステムの中で主要な地位を占めると予想される。付け加えると、電気エネルギーの最大の欠点は貯蔵できないことであり、それを補うために、揚水発電や電池のように、他の貯蔵しやすい形態に変換する技術が重要な意味をもつ。反対に化学エネルギーは、輸送媒体としても決して悪い訳ではなく、特に重量あるいは体積当りのエネルギー密度が高い利点のため、輸送用や交通機関の燃料のような移動用エネルギーとしても重要であり、その意味で、化学エネルギーは最も守備範囲の広いオールラウンドプレイヤーと云うことができる。

これまで我々が使ってきたエネルギー源の大部分は化石燃料と云う形の化学エネルギーである。今後我々が使わなければならない新しいエネルギー源の多くは、まず熱としてエネルギーを提供することになる。軽水炉で $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、高温ガス炉で $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、ソーラハウスで得られる太陽熱が 100°C 前後と云うように得られる熱エ

ネルギーの質も色々である。しかも我々の最終エネルギー消費の大半がやはり熱であることを考えると、将来、熱エネルギーを如何に効率的に発生源から消費点まで分配するかと云うテーマが浮び上ってくる。これを「熱エネルギーシステム」と云う言葉で表現してもよいと思うが、この中における化学エネルギーの位置付けは、さらに明確になってくる。

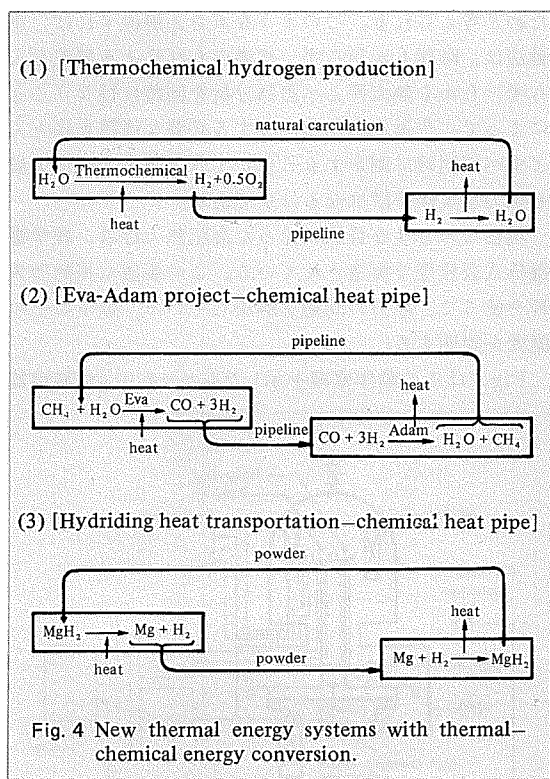
熱は、貯蔵するにも輸送するにも具合の良くないエネルギーの中の劣等生である。従ってこの熱をまず別のエネルギー形態に変換することが必要になる。既に実用化されている方法として、原子力発電のように、電力への変換がある。この方法は勿論有効な輸送分配システムであるが、電気エネルギーを貯蔵する必要がある場合、少くとも一度他のエネルギーに変換し、さらにもう一度電気エネルギーに戻さなければならない。エネルギー変換を繰り返すことは、それだけエネルギー効率を下げることになり望ましくない。さらに、太陽熱や工場廃熱のような低質で変動する熱エネルギーの場合、低い変換効率で電気に変えることが得かどうか問題があり、安定したエネルギー源として使えるためには、一度集積してエネルギーの“溜め”をつくるのが大切で、この“溜め”の良し悪しによって全体のシステムの有用性が決められると云ってもよい位である。この“溜め”としては、熱エネルギーの形態のまま蓄熱する方法も勿論あるが、熱—化学エネルギー変換により、一度化学エネルギーに変換して、貯蔵輸送媒体として利用することは、極めて当然の考え方と筆者には思われる。つまり、熱エネルギーシステムの中で、エネルギーの貯蔵、輸送手段として、熱—化学エネルギー変換、および化学エネルギーを利用する技術開発が、「エネルギー化学」とでも呼ぶべき新しい応用化学の一つの目標になると考えられるのである。

化学エネルギーを熱エネルギーに変換することは、昔から燃料を燃やして熱を発生させるという形で親しんできた方法であり、新しい技術上の問題点は、熱から化学へのエネルギー変換の方法である。この課題の意味を具体的に云うと、熱エネルギーを使って「合成燃料をつくることになる。

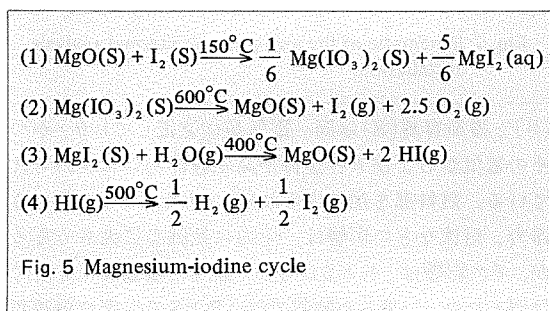
合成燃料をつくるためには、原料が必要である。安価で、資源的に豊富で、化学原料として扱い易い物質としては、地球上ではまず水が考えられる。水を原料にして燃料をつくるとすると、水素という答えが出てくる。これが「水素エネルギーシステム」の出発点であると筆者は考える。但し、原料として水以外のものも可能性があるとするれば、答が違ってくるとも充分考えられる。特に炭素源については今後も議論されることになるだろう。

このような熱エネルギーシステムをFig.4に模

式的に示した。熱エネルギーだけを使って化学的に水を分解して、水素を得る方法は、熱化学法と呼ばれ、現在、米国、西独、日本などで盛んに研究されている。



一例として東京工業試験所でサンシャイン計画のテーマとして開発されている、 $MgO-I_2$ サイクルをFig.5に



紹介した。⁴⁾ このサイクルは、4段の化学反応から成り最高600°Cの熱を使って、第3段で水が入り、第2段で酸素、第4段で水素が出てくる以外、他の化学物質は循環使用されるもので、全体として一つのクローズドシステムが構成される。

ここで注意しなければならないのは、“燃焼”と云う反応の非可逆性である。水素を燃やすと、(2)式により大

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) = H_2O(g) + 57.8Kcal \quad \dots\dots(2)$$

きな熱を発生するが、逆反応により再び水素に戻そうとすると、直接分解は事実上困難で、例えばFig.5に示したような複雑な多段反応を使わなければならない。

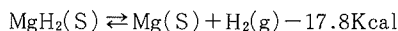
ここにもっと可逆性のよい反応は使えないだろうか？ 勿論、炭化水素を空气中で燃やして酸化反応により熱を得る限り、それはむずかしい注文であろう。しかし環境汚染を防ぐためにはクローズドシステム化が将来の望ましい形として指向されることを考えると、熱を得る反応を、酸化反応に限定する必要は無いと思われる。クローズドシステムの中でなら、酸化反応よりもっと可逆性に優れた熱吸収反応を利用することができは

ずであろう。

Fig.4に例として、西独のユーリッヒ研究所で開発されている「EVA-ADAM」システムを挙げた。⁵⁾ これは、



の可逆反応を使って、熱源のそばで吸熱反応を行わせ、反応生成物を常温でパイプラインにより熱エネルギーの需要地まで輸送し、そこで逆反応により熱を回収する。発熱反応生成物はパイプラインで熱源に返送される。この反応は触媒を必要とし、吸熱反応が800~850°C、発熱反応が450°C程度である。こうして反応物質は循環し、クローズドシステムで熱エネルギーの輸送が行なわれるシステムを「化学ヒートパイプ」と呼んでいる。EVA-ADAMシステムでは、物質は水を除いてすべて気体であり、熱の輸送システムとして考えられているもので、気体の体積が大きいため、熱の貯蔵システムとしては適当でない。熱貯蔵システムに使うための可逆的熱吸収反応としては、体積当りの蓄熱密度の点から気体を含まないことが必要である。Fig.4に



のマグネシウム水素化物の熱分解反応を挙げてあるが、ここで生ずる水素ガスは、水素吸蔵用の他の合金に吸蔵させて、コンパクトに貯蔵できる技術があるため、金属水素化物の分解反応は蓄熱反応として可能性をもっている。⁶⁾ 蓄熱反応としては、他にもいくつかの熱分解が提案され研究されているが、最も重要な性質は反応の可逆性であり、その点では水素化物の分解反応は、最も優れていると云っても差しつかえない。

別の見方をすれば、酸素で燃料を燃やすかわりに、マグネシウムを水素で燃やして熱を得る訳である。そうすれば、“燃えかす”である水素化物に再び熱を与えて分解させ、元の燃料に戻すことができることになる。

蓄熱反応に適した化学反応は他にもあるだろうと期待され、このような観点からこれまで知られている化学反応を見直すことが必要ではないかと考えている。そこに「エネルギー化学」の一つの出発点があるような気がするのである。

3. 金属水素化物の分解反応の熱分析

金属水素化物に代表される固体の熱分解反応は、比

較的低温での蓄熱反応として最も典型的なものであり、今後も種々の熱分解反応が探索の対象になると予想される。ある反応が蓄熱反応として適しているかどうかと知るためには、反応の可逆性、反応熱、反応速度、分解気体の解離圧等について調べなければならない。金属水素化物を例にとれば、分解反応の熱力学的な特性を調べ、それを表現するために一般的に使われているのは、Fig.11に示したような水素圧-組成図における等温線(P-C等温線図)である。一言つけ加えると、この反応における水素圧は、熱分解反応を制御するための最も重要な反応条件である。しかも必要な性質は、反応の可逆性であるから、平衡の解離圧が、扱い易い圧力範囲、つまり常圧から20気圧程度になることが望ましく、その範囲の実験が必要になる。従って上述のP-C等温線図の作成には、耐圧反応容器の中で金属水素化物粉末を密封し、その温度と圧力を測定しながら、反応量を追跡する装置がなければならない。通常、Fig.6

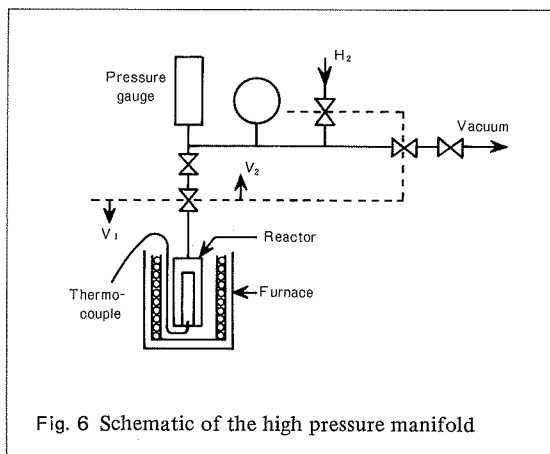


Fig. 6 Schematic of the high pressure manifold

に示したような高圧反応系を使い、反応量は、水素ガスの量を既知の体積中の圧力変化から求める「容量法」がとられている。Fig.6について簡単に説明すると、反応容器(Reactor)内に粉末試料を入れ、真空系(Vacuum)と高圧水素系(H₂)を使って完全に系内を水素に置換する。水素の導入力および取出し量は、すべて既知の容積V₂の温度(普通室温)、圧力を測定して、圧力変化から算出する。さらに空実験との関係から、固相中に存在する水素の量を求めることができる。この方法は、理論的には精度の高い測定が可能だが、そのためには測定中に水素のもれがないことが条件である。しかもこの方法で一本の等温線を求める測定は、一週間以上もかかる実験であり、水素は極めてもれ易い気体であるため水素のもれによる致命的な誤差が生ずる可能性が常に存在する。時間もかかり、エラーも生じやすい容量法にかわって、固体の熱分解反応を追跡する手段として、重量変化を微量天秤によって測定する、「重量

法」が当然考えられる。この方法がこれまでほとんど使われていなかった理由は、高圧ガス中での重量測定が、装置的にむずかしいことと、浮力の補正がめんどろなためと考えられる。このような点さえ解決すれば、重量法は、時間もかからず、水素のもれによる誤差も入らず、しかも熱天秤と示差熱分析を同時に行なうことによって、金属水素化物に関する必要な情報をほとんどすべて同時に測定することができ、研究の遂行上最も強力な実験手段になるはずである。

現在このような目的にそった高圧熱天秤は、理学電機株式会社等で製造されている。この装置は差動型天秤を使って、浮力の問題を解決している。以下にその概要を説明する。

Fig.7はその動作原理を示したものであり、試料容器

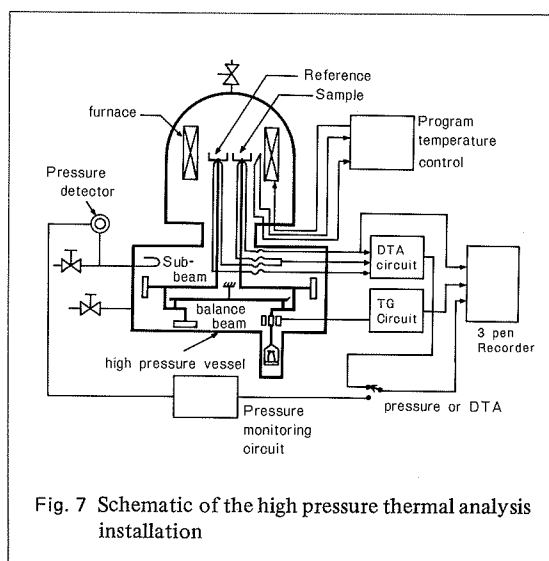


Fig. 7 Schematic of the high pressure thermal analysis installation

(S)と標準容器(R)は同一電気炉に位置しており、かつその電気炉および天秤全体が高圧容器内におさめられている。試料部を加熱することにより生ずるSが受ける浮力、対流などの影響は、圧力に比例して大きくなるが、その影響は、RとSに等しく働き、重量変化としては現われない。又この装置では、RとSの温度を熱電対で測定し、示差増幅することにより、示差熱測定も同時にできるように作られている。主な仕様は次の通りである。

オートクレープ 材質：SUS32, 内容：約10ℓ,

最高使用圧力：50kg/cm²

電気炉 ヒーター：モリブデン0.6mmφ×6m,

制御用熱電対：WRe5%~WRe26%、

温度範囲：常温~1000℃

差動型熱天秤 試料および標準容器：SUS32製,

試料重量：5g以下, 試料容積：15cc,

感度：5μg, 測定範囲：0.05~2000mg

圧力測定は、ストレインゲージ型圧力ゲージを使い、

温度測定は、W-Re熱電対を使い、水素圧力最高50kg/cm² 温度500℃程度までの実験を行なうことができる。

実験のやり方は、およそ二通りに分けられる。定圧で温度を変化させる実験と、定温で圧力を走査する実験である。

(1) 定圧実験

高压容器を所定圧の水素を充填し、密封して行なうか、あるいは、水素を所定流量流して行なうかで、後は通常の熱分析と同じである。温度を上げたり下げたりしてTGとDTA曲線を同時に測定することにより、金属水素化物の分解反応の可逆性、反応開始温度、さらに平衡分解圧の推定、ヒステリシスの程度等を簡便に知ることが出来、便利である。

昇降温速度は、0.625 deg/minから10 deg/min程度の範囲で変えられるが、降温の場合100℃以下になると、冷却能力が充分でないため、あまり急速な降温速度は無理であった。

(2) 等温実験

試料を所定の温度を保持したまま、水素ガスの入口と出口のニードルバルブを手動で操作することにより、圧力を走査して、TG、DTA測定を行なうことにより、上に述べた、圧力-組成等温線を直接測定することができる。

(3) 反応速度の測定

定温で平衡状態にある系から急激に圧力を変化させ、その後の重量変化を、定温定圧で測定することにより、直接反応速度を求めることも可能である。

4. 金属水素化物の高压示差熱天秤による実験例

4.1 LaNi₅-H₂系の熱分析

合金試料は、純度99.9%程度のLaとNi金属を1:5の組成で高周波炉溶解し、さらにアーク溶融して均質化したものを用いた。その合金を内容30ml程度のステンレス製オートクレープ中で、300℃で真空脱気した後、50 atmの水素を導入し、常温まで冷やした。この過程でLaNi₅は水素化され、微粉のLaNi₅H₆になっている。この試料約0.8gを高压示差熱天秤(HPTA)にとって、以下の実験を行なった。

水素圧：6 atm、昇降温速度：5 deg/min、温度変化範囲：40~120℃、の実験条件でTG、DTA測定をくり返した結果の一例をFig.8に示してある。分解開始温度(Td)が42℃、水素化開始温度(Th)が56℃、反応の中間辺りでのヒステリシス巾が約15 degで、反応の可逆性の良さが理解できる。分解した水素量は1.24 wt%程度で、LaNi₅H₆の理論水素含有量1.38wt%に比べて少し少ない。TdよりThの方が高い理由は次のように考えられる。LaNi₅H₆の解離圧は合金の組成のずれによって著しく変化する。BuschowとVan Mal⁷⁾の報告によると、LaNi_x

の水素化物の解離圧は、40℃において、 $x=4.9$ で2.7 atm、 $x=5.5$ で9.2 atmである。従って溶融法で合成した合金の組成が完全に均質でなく、多少のばらつきがあれば、Td、Thにも巾があることになる。もっと十分に合金を均質化する処置をすれば、TdよりThの方が低温になると思われる。いずれにしても、50℃辺りの解離圧が既に6 atmあることがわかる。このTG、DTA曲線の形は、以後40~120℃の間で繰り返してもほとんど変化は見られなかった。

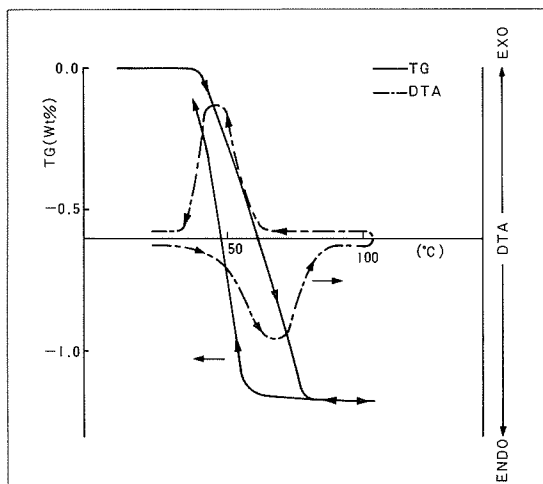


Fig 8 Thermal analysis of the LaNi₅-H₂ system
P_{H₂} = 6 kg/cm², scanning rate = 5 deg/min

新しい試料をセットして、60℃における、圧力-組成等温曲線を測定した。水素圧走査速度：0.15 atm/min、圧力変化範囲：1~30 atmの実験条件で行なった結果をFig.9に示してある。測定は、新しくセットした試料、

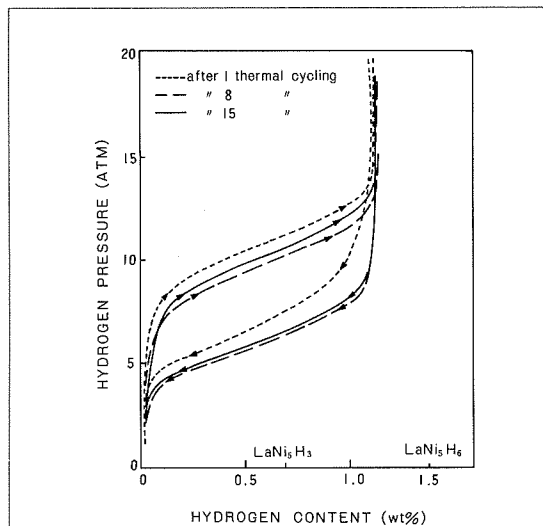


Fig. 9 P-C isotherms for the LaNi₅-H₂ system at 60°C (scanning rate = 0.15 atm/min)

40～120℃の間で6atmの定圧下、熱サイクルを8回行なった後、および15回熱サイクルを行なった後の試料について、同様に実験した。注目すべきことは、反応を繰り返すにつれて、等温線が低圧側に移動している点である。8回と15回ではほとんど差がないので、初期の数回で移動は起こるものと予想される。

LaNi₅合金粉末の比表面積を、セットする前の試料、1回熱サイクルを行なった試料、16回熱サイクルを行なった試料について測定した所、いずれも1 m²/g前後で熱サイクルの数による変化は認められない。つまり反応の速度に重要な影響をもちそうな粒径についても相違はない。

Mg₂Ni-H₂系等では、空気に触れた試料では、粉体表面が不活性化されていて、Tdが高くなり、以後反応が繰り返されて活性化されるにつれて、低温に移る現象が認められるが、この場合、活性化につれて、ヒステリシス巾も顕著に縮まるので、LaNi₅-H₂系のように、分解方向と水素化方向のずれ、つまりヒステリシス巾が

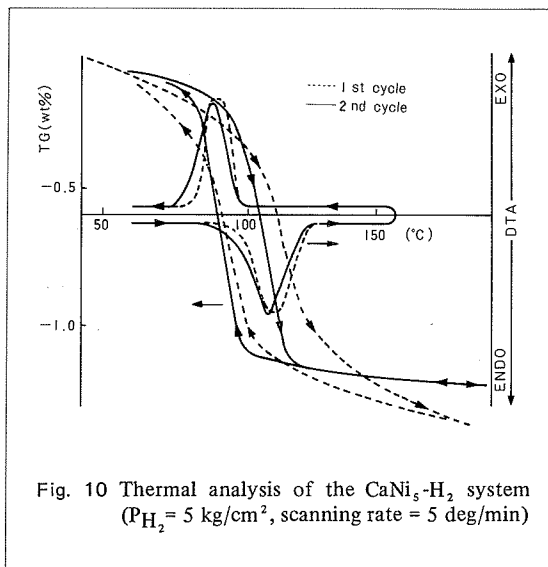


Fig. 10 Thermal analysis of the CaNi₅-H₂ system (P_{H₂} = 5 kg/cm², scanning rate = 5 deg/min)

ほとんど変化せず、そのまま低圧側に平衡移動したような形にはあてはまらない。何らかの原因で、平衡解離そのものが変化した可能性もあるが、明らかでない。

4.2 CaNi₅-H₂系の熱分析

CaNi₅合金は、米国のMPD Technology Limitedから購入したものを用いた。水素圧5atm、昇降温速度5 deg/minで、50～200℃の範囲を熱サイクルした結果をFig. 10に示してある。1回目と2回目のTG曲線を比較すると、明らかにヒステリシス巾が減少していることがわかる。これは、Mg系合金水素化物でも観察された「活性化」の現象で、空气中で表面に吸着した分子(原子)により「不活性」な状態から、吸着種が次第に表面から取り除かれることによる「活性」な状態へ変化することに対応する⁸⁾。LaNi₅-H₂系ではこの現象は明らかでない。

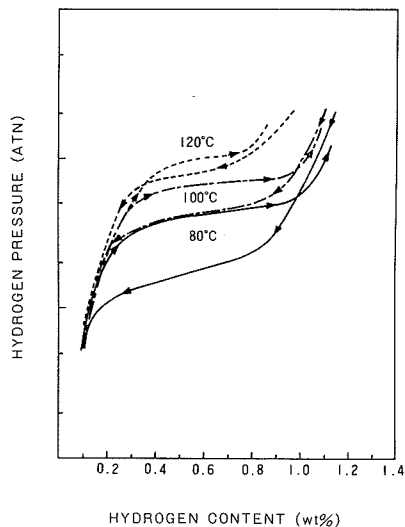


Fig. 11 P-C isotherms for the CaNi₅-H₂ system at 80, 100, 120°C

Fig.11は、充分活性化された試料について、80、100、120℃の各温度で、昇降圧速度0.15 atm/minで測定した圧力-組成等温線図を示したものである。LaNi₅-H₂系に比べて、可逆的に吸放出される水素量は少なく、温度が高くなると、プラトー域がせまくなる。ヒステリシス巾はやはり温度と共に減少するのが特長である。この中のために真の平衡水素圧はどの辺りにあるのか、正確には分からない。CaNi₅-H₂系の解離圧が、100℃辺りで5atmあり、LaNi₅-H₂系に比べて高温側にずれていることがわかる。つまりCaNi₅は100℃前後の熱によってそのエネルギー変換機能を作動させるのに適しているのに対し、LaNi₅-H₂系は、40℃前後の熱に適した機能特性を示している。

参 考 文 献

- (1) 小野修一郎：電気化学、**46**, (1978), 388
- (2) K. Nomura, Y. Ishido and S. Ono : Energy Conversion, **19**, No1 (1979)
- (3) 小野修一郎、大角泰章：セラミックス、**14**, No4 (1979)
- (4) W. Kondo, S. Mizuta, T. Kumagai, Y. Oosawa, Y. Takemori and K. Fujii : Proc. of 2nd World Hydrogen Energy Conf., p909(1978)
- (5) Th. Bohn, et al : JÜL-1077-RG, June (1974)
- (6) 小野修一郎：工業材料、**26**, No9 (1978), 30
- (7) K. H. J. Buschow, H. H. Van Mal : J. Less-Common Metals, **29**, (1972), 203
- (8) K. Nomura, Y. Ishido, S. Ono : 熱測定, (1979) 掲載予定