技術報告

水素吸蔵合金の温度伝導率と熱伝導率の測定*

門 出 政 則^{*1}, 光 武 雄 一^{*1}

Measurement of Thermal Diffusivity and Conductivity for Metal-hydrogen

Masanori MONDE^{*2} and Yuhichi MITSUTAKE^{*2} Department of Mechanical Engineering, Saga University,
1 Honjo, Saga-shi, Saga, 840-8502 Japan

A new composition material for metal-hydrogen, which can store hydrogen, has been developed to increase amount of hydrogen absorption. Thermal diffusivity and conductivity for the new composition material are required to design a storage tank with the metal-hydrogen. For the metal-hydrogen called as AB₅, thermal diffusivity and conductivity are measured by using a method newly developed based on an inverse solution for one dimensional heat conduction. It reveals that the thermal diffusivity, a , is almost constant value of $4.0 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ in a range of 10 to 30°C and of 0.148 to 0.502 MPa, while the thermal conductivity linearly increases from 1.0 to 3.0 W/(mK) for the different temperature with the pressure and the composition rate.

Key Words: Metal-hydrogen, Measurement of Thermal Properties, Thermal Conductivity, Thermal Diffusivity, Inverse Solution

1. は じ め に

水素は、高いエクセルギー効率をもっていることから 2 次エネルギーとして最近注目されているのみならず、燃料電池の普及につれて広く利用されることが期待される。特に、燃料電池車の開発は、都市の大気環境保全にとって緊急課題となっている。水素を基盤とした社会インフラのためには、水素を貯蔵するシステムの開発も重要な課題となる。この水素を貯蔵する方法の 1 つとして、水素吸蔵合金(MH)を利用した貯蔵方法が提案されている。しかし、この合金による水素の吸収あるいは放出は水素と合金との熱化学反応となる。そして、この熱化学反応で発生する熱の輸送が反応速度を支配（伝熱律則）することになる。従って、そこでの熱移動量を推定するためには、水素吸蔵時の合金の温度伝導率と熱伝導率が必要となる。AB₅ 系水素吸蔵合金は最近開発された合金で、その熱物性がデータベース化されていないこと、および AB₅ 系を用いた水素貯蔵タンクの設計をする必要性から AB₅ 系水素吸蔵合金を測定対象として選定し、新しい測定法⁽¹⁾に基づいて測定装置を設計製作した。なお、本装置で測定される温度伝導率と熱伝導率は、数十マイクロ

ン程度の粒子状の水素吸蔵合金が、ある水素原子数比で活性化された状態で測定されている。そして、測定された温度伝導率と熱伝導率は、多孔質に対する値となることからみかけの値となる。

本研究では、門出ら⁽¹⁾によって提案された測定法を利用して、想定される水素貯蔵タンクの使用範囲(50°C以下)での見かけの温度伝導率と見かけの熱伝導率について測定した結果について報告する。

主 要 記 号

- a : みかけの温度伝導率
 - $b_{j,n}$: 式(6)の係数
 - C : 原子数比 (= H/M)
 - $D_{j,12}, D_{j,21}$: 式(5)の係数
 - $E_{j,n}$: 式(3)の係数
 - $G_{j,1}$: 式(4)の係数
 - $f_n(t)$: 測定温度の近似関数
 - q_w : 表面熱流束
 - T_w : 表面温度
 - t : 時間
 - t_n^* : 時間遅れ
 - $\Gamma(n)$: ガンマ関数
 - λ : みかけの熱伝導率
- 添え字

* 原稿受付 2004 年 1 月 15 日。

^{*1} 正員, 佐賀大学理工学部 (〒840-8502 佐賀市本庄町 1)。

E-mail: monde@me.saga-u.ac.jp

- n : 各試料の温度測定点(n = 1, 2)
r : 標準試料

2. 測定原理

門出ら⁽¹⁾は、最近熱伝導の逆問題解⁽²⁾を利用した熱物性の測定法を提案し、順問題解を利用した従来の測定法^(3 ~ 6)と比較して容易にかつ測定温度と同程度の精度で温度伝導率の測定ができることを数値計算で示し、更に金属の温度伝導率の測定することによってその有効性について検証した結果を報告した。しかし、逆問題解⁽²⁾を利用するに当たって、測定開始時刻の推定方法⁽¹⁾が複雑であるという点に多少難点があった。その難点が逆問題解析の改善⁽⁷⁾によって解消され、測定開始時刻を任意に設定することが可能となった。言い換えると、測定開始後、十分な測定精度が得られる温度変化であるなら、任意の時間間隔で、逆問題解を利用して熱伝導率と温度伝導率を推定することが可能となり、測定開始時刻の制約がなくなり、測定法がより容易になった。ここでは、その測定原理の概略を説明する。

2.1 測定方法の考え方 詳細な測定原理は文献⁽¹⁾に述べられているので、ここではその原理を簡単に説明する。本測定法は、1次元半無限固体の逆問題解⁽²⁾を利用して熱物性を推定しているので、固体内のある1点の温度測定から、表面温度と表面熱流束を推定することができる。温度伝導率は、固体内の異なる2点で測定された温度から推定された表面温度がある測定時間[t₁, t₂]全体にわたって一致するように決定される。すなわち、次式を満足するように温度伝導率が決定される。

$$F(a) = \int_{t_1}^{t_2} (T_{w,1}(t, a) - T_{w,2}(t, a))^2 dt \rightarrow 0 \quad (1)$$

ここで、T_{w,1}、T_{w,2}は、2つの異なる測定点の温度変化からそれぞれ推定された表面温度である。また、半無限固体近似が成立する範囲、すなわち時刻 t₂ で試料の反対側の表面温度変化が測定試料の温度変化の1%以下とする必要がある。また、式(1)で推定される温度伝導率は、測定精度とほぼ同程度であることが報告⁽¹⁾されている。

次に、熱伝導率については、表面を通過する熱流束が与えられると、次式から直ちに決定される。

$$\frac{\lambda}{\sqrt{a}} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} q_{w,r}(t) dt}{\int_{t_1}^{t_2} q_{w,1}(t) dt} \quad (2)$$

ここで、q_{w,r}は、基準となる材料から推定された熱流束で、q_{w,1}は、試料側から推定された熱流束である。

熱伝導率の測定では、基準となる試料が必ず必要となる。その理由は、温度と熱が互いに独立な物理量であるため、熱量単位を含む熱伝導率を温度測定のみでは決定できないという事情による。従って、熱量(熱流束)の測定については、既知の熱伝導率を持つ材料を基準材料として使用し、有限平板に対する逆問題解⁽²⁾を利用することによって q_{w,r}を推定する必要がある。なお有限平板に対する逆問題解は、固体内に2点の測定点が必要となる。

熱伝導率の推定精度は、温度伝導率の推定と比較すると熱量の推定が必要となることからその精度は少なくとも2倍程度劣化する。

2.2 表面温度と熱流束の推定法 1次元非定常熱伝導の逆問題解⁽²⁾から表面温度と表面熱流束は半無限固体については式(3)と式(4)で、また有限固体については、その表面熱流束は式(5)で与えられる。

「表面温度」

$$\frac{T_{w,n}}{T_0} = \sum_{j=1}^N E_{j,n} (t - t_n^*)^{\frac{j}{2}} / \Gamma(\frac{j}{2} + 1) \quad (3)$$

「表面熱流束」

$$q_{w,1}(t) = \frac{\lambda}{\sqrt{a}} \sum_{j=1}^N G_{j,1} (t - t_1^*)^{\frac{j}{2}} / \Gamma(\frac{j}{2} + 1) \quad (4)$$

$$q_{w,r}(t) = \frac{\lambda_r}{\sqrt{a_r}} \left\{ \sum_{j=1}^N D_{j,12} (t - t_1^*)^{j/2} / \Gamma(\frac{j}{2} + 1) - \sum_{j=1}^N D_{j,21} (t - t_2^*)^{j/2} / \Gamma(\frac{j}{2} + 1) \right\} \quad (5)$$

式(3)、(4)や(5)の係数 E_{j,n}、G_{j,1}、D_{j,12} や D_{j,21} については、文献⁽²⁾に詳細に説明されている。なお、逆問題解は、表面にできるだけ近い情報(温度)を用いた方が原理的により正確な推定となることから熱流束の推定には表面により近い測定温度(n = 1)を利用している。また、λ_rとa_rは、基準材料の熱伝導率と温度伝導率である。

2.3 測定温度の近似 ある測定点での温度変化は、時間のみの関数となることから、前報⁽¹⁾と同様に次式の関数形を使用する。

$$f_n(t) = \sum_{k=0}^N \frac{b_{k,n}}{\Gamma(k/2 + 1)} \{t - (t_{10} + t_n^*)\}^{\frac{k}{2}} \quad (6)$$

なお、測定温度の時間間隔は[t₁₀, t₂₀]で、時刻 t₁₀, t₂₀は、それぞれ t₁₀ = t₁ - t₀, t₂₀ = t₂ + t₀で、時間 t₀は、時間間隔[t₁, t₂]の5%程度、すなわち t₀ = 0.05 (t₂ - t₁)とすれば十分である。測定時間を検定時間[t₁, t₂]より時間 t₀だけ広く設定した理由は、逆問題解の精度が

両時刻端近くで劣化⁽²⁾するためである。前報^(1,2)から項数 N についても、 $N = 5$ 程度で十分高い精度となることが報告されていることから、本測定でも $N = 5$ を採用した。

式(6)の係数 $b_{j,n}$ は、測定温度を $N = 5$ で最小自乗近似することによって決定される。

2.4 測定時間の設定とサンプリング点数 逆問題解(式(3), (4), (5))は、ある時間 $[t_1, t_2]$ で生じた温度変化を式(6)で精度良く近似できれば、その時間内の表面温度と熱流束を近似式とほぼ同等な精度で推定できることが報告⁽⁷⁾されている。従って、測定原理から推定された熱物性値は、式(3)~(5)で推定された表面温度と熱流束の精度に大きく依存することになる。言い換えれば、精度の良い近似式(6)が得られるように測定時間 $[t_1, t_2]$ を任意に設定すれば良いことになる。従って、測定開始時刻は測定点で検知された温度が十分な測定精度(0.1 ~ 1.0 %)となる時刻とすればよく、測定終了時刻は、半無限固体近似が適用できる範囲内で設定すればよい。一方、設定時間内の測定温度のサンプリング数は20点以上となるように選定すれば十分であることが報告⁽⁷⁾されている。

なお、ここで述べられた時間の設定方法を行っても、推定精度に問題がなかったことが、数値実験と既知の金属材料を用いた実験で確認されている。

3. 実験装置と実験方法

3.1 実験装置 図1は、本実験装置の全体図を示す。また、図2は試料である水素吸蔵合金と水素を封入するための容器で、実験装置主要部を示す。

この容器(直径 50 mm, 高さ 60 mm)内の水素吸蔵合金は、数十ミクロン程度の粒子状となっており、水素の吸蔵状態によって原子数比が変化すると同時に粒子間に水素が存在しているという状態となっているので、ここでの測定は、水素吸蔵合金の見かけの温度伝導率と見かけの熱伝導率の同時測定となっている。水素吸蔵合金は、水素を吸蔵することによってその体積が増大し、吸収終了時では、その体積が約2倍近くまで膨張する。この膨張を考慮して、水素吸蔵合金の初期充填量は容器内容積の半分程度である。

測定は、圧力、原子数比および温度を所定の条件に設定後、試料を非定常加熱するという方法で行われている。測定中は、図1に示されるように初期設定温度と同じ温度の恒温浴槽内に装置全体を取り付け、周囲への熱損失を極力小さくできるようにしている。

Fig. 1 Schematic diagram of whole experimental apparatus

Fig. 2 Main part of experimental apparatus

水素吸蔵合金の見かけの熱伝導率と温度伝導率は、圧力 $p = 0.1 \sim 1.0$ MPa の範囲では一般に 1 W/(mK) と $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 程度であることが報告⁽⁸⁻¹¹⁾されており、金属と比較してかなり小さい値である。従って、合金の温度上昇を 10°C 程度に抑さえ、かつ大きい温度分布を避けるためには、供給熱量 (10^4 W/m^2 程度の熱流束) を小さく(緩やかな加熱に)する必要がある。

一方、基準材料については、出来る限り1次元の熱流れを得るためには、熱伝導率が大きくかつ薄い円盤状の材料であることが望ましい。しかし、熱伝導率が大きくかつ薄い円盤形状を使用すると小さい熱流束では十分な温度差(熱電対の精度を考慮すると 2°C 以上)が取れなくなり、熱流束の推定精度が劣化することから、基準材料としてステンレス鋼(直径 50 mm, 厚さ 10 mm)を使用することにした。ステンレス鋼と容器との間には、0.2 mm 程度の隙間を設定し、か

つ円筒部と円盤部の接続部には狭い溝を設定することによって、半径方向の熱流れを少なくする工夫が施されている。

熱の供給は、銅ブロックに埋め込まれた加熱用ヒーターによって行われている。銅ブロック(直径 40 mm, 厚さ 40 mm)は、ステンレス鋼と比較して 20 倍以上大きい熱伝導率を持っていること、および小さい熱流束となっていることから、ほぼ均一温度(鉛直方向の温度勾配 0.03 ~ 0.04 °C/mm)で上昇していると見なせる。さらに、ステンレス鋼の円柱部の半径は、軸方向の厚さと比較して十分な大きさ(5 倍)で、熱流れが 1 次元近似できるように設計されている。なお、本実験範囲内での熱の流れは、熱入力開始後 120 秒以内であれば、中心部分(熱電対が設定された部分)では 1 次元熱流れとなっていることが数値計算(加熱部のみからの熱入力という境界条件設定)によって確認されたことを記しておく。測定実験での合金への熱入力は、銅ブロックの熱容量のため加熱開始後約 30 秒後となっている(図 4 参照)。

温度は、ステンレス鋼内で 2 点(TC1, 2), および水素吸蔵合金内の 3 点(TC3, 4, 5)で測定されている。TC5 の測定点は、平衡状態を確認するために使用した。熱電対 TC1 と TC 2 の位置は、図 2 に示されるように基準表面から 2 mm と 6 mm で、また TC 3 と TC 4 の位置は、基準表面から水素吸蔵合金側に 2 mm と 5 mm となっている。

熱電対 TC1, 2, 3, 4 での非定常温度測定は、増幅器と AD 変換器を通して PC コンピュータで自動計測されている。そのサンプリング周波数は、50 Hz で、使用した熱電対の測定精度(分解能)は、0.1 °C である。なお、本実験でのサンプリング周期は、1 Hz 程度でも十分である。ステンレス構内の熱電対の位置は、前実験終了後、熱電対部分を開切削して、精密測定した結果を用いて計算しているが、MH 内の位置については、0.1 mm 程度の範囲内で設定されている。この誤差に伴う推定値の誤差は、5 %程度⁽¹⁾となる。

3.2 測定方法 測定容器内を初めに 1 時間程度真空引き(真空度、約 7 Pa まで)する。その後、全てのバルブが閉まっていることを確認する。水素ボンベから水素を所定の圧力になるまで供給する。同時に、恒温層の温度を所定の温度に維持し、熱平衡状態での温度と圧力から MH の水素原子数比 C [H/M] (MH 1 モル中に含まれる水素原子数の割合)を求めた。その後、ヒーターによる加熱を開始し、合金層内の温度およびステンレス鋼(熱伝導部)の温度変化を非定常測

定する。一連の測定は、同一設定温度で、水素原子数比を変化させるという手順で行われている。

3.3 水素吸蔵合金の特性 本実験で使用した試料は、AB₅ 合金と呼ばれるもので、水素吸蔵時の水素原子数比は、図 3 に示される試料 AB₅ の相平衡(P-T-C)線図⁽¹²⁾を用いて求めた。一般に、水素吸蔵合金は、図 3 中の B - C 区間の原子数比域(プラトー域という)で使用される。非定常測定のために必要な温度変化は、本測定法では 10 °C 程度必要である。この温度上昇に伴う圧力の上昇は、約 0.02 MPa であったことを記しておく。

いろいろな組成の合金が 1 mol あたりの水素吸蔵量を増加させるために開発されているが、AB₅ 合金もその一つである。著者らの調査範囲では、AB₅ 合金のみかけの熱伝導率や温度伝導率を測定したデータは見あたらなかったため、他の水素吸蔵合金^(8 ~ 11)の特性を本実験範囲と関連づけて参考までに記すと、たとえば、LaNi_{4.7}Al_{0.3} や Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5} 合金については、Hahne and Kallweit⁽⁸⁾によって詳細な測定がみかけの熱伝導率について行われている。それによると、温度一定のときの熱伝導率はいずれの合金に対しても水素の原子数比が増加すると増大することおよび系圧の増加に対しても増大することが報告されている。また、LaNi_{4.7}Al_{0.3} および Ti_{0.98}Zr_{0.02}V_{0.43}Fe_{0.09}Cr_{0.05}Mn_{1.5} 合金に対するみかけの熱伝導率の値は、温度 20 °C のプラトー域で 0.3 ~ 0.5 W/(mK), 0.9 ~ 1.3

Fig.3 P - C - T diagram for tested sample of AB₅

Table 1 Experimental range

Test sample (AB ₅)	La _{0.57} Ce _{0.03} Pr _{0.09} Nd _{0.3} Ni _{4.87} Mn _{0.11}
Initial temperature °C	10, 20, 30
Atom ratio H/M	0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9
Pressure MPa	10 °C : 0.148 ~ 0.219 20 °C : 0.227 ~ 0.336 30 °C : 0.338 ~ 0.502

となっている。Ishido ら⁽⁹⁾は、Mg 系合金のみかけの熱伝導率を測定し、その値が水素の原子数比の増加につれて増大することおよび系圧とともに増大することを報告している。そして、この値は、測定範囲内で、MgNi 系では ~ 3.48 W/(mK)、Mg₂Ni 系では ~ 1.16 W/(mK)まで増加している。

3.4 実験範囲 本実験で測定された熱物性は、試料 (AB₅) の見かけ熱伝導率と温度伝導率で表 1 に示される範囲で測定が行われた。原子数比の範囲として $C = 0.1 \sim 0.9$ H/M を選定した理由は、図 3 に示されるように P-C-T 線図上でプラトー域に対応する領域で、かつ実際に使用される領域であることからである。

3.5 水素吸蔵合金の性質 1 章で述べたように AB₅ 系水素吸蔵合金は、数十ミクロン程度の粒子で液体の状態の水素を吸蔵している。また、粒子は多孔質状となっていることから水素気体も共存した状態となっている。原子数比を一定に保って加熱すると合金の温度が上昇するため、系内の圧力は図 3 に示されるように上昇することになるので、水素気体が多少圧縮されることになる。しかし、原子数比は変化していないので、水素化反応による反応熱の発生は生じない。

なお、合金自身の熱伝導率は、約 8 W/(mK) で、水素気体の熱伝導率と温度伝導率は、1 atm, 27°C で 0.181 W/(mK), 1.55×10^{-4} m²/s である。

4. 測定結果

図 4 は、原子数比 H/M = 0.3, 0.7 で、本測定で得られた固体内の温度変化の一例を示す。図 2 に示される 4 つの測定点 (TC1 ~ 4) での温度変化から、逆問題解を利用して、温度伝導率と熱伝導率を推定することになる。

4.1 熱物性の計算手順

1. 温度変化が十分な測定精度となった時刻を適当に選定する。例えば、図 4 の例では、 $t_{10} = 30$ sec で温度変化が検知されている。
2. 終了時刻 t_2 も、10°C 程度の温度変化があれば十分であることおよび 1 次元半無限固体近似の制約から、図 4 の例では、 $t_{20} = t_2 + t_0 = 160$ sec とした。(180 sec まで半無限固体近似ができる)
3. 時間 $[t_{10}, t_{20}]$ での温度変化を式(6)で最小自乗近似し、係数 $b_{j,n}$ を定める。
4. 各式の係数を計算する。
5. 式(1), (2)から、温度伝導率と熱伝導率を計算する。

なお、測定時間の選定は、測定精度と加熱の強さすなわち温度変化のレベルに大きく依存することになるから、加熱の強さを熱伝導率の大きさと温度変化に対して適切に設定する必要がある。また測定時間については、 $t_{20} \leq 180$ sec の範囲内で、 $t_{20} = 140, 160$ と 180 sec の場合について測定結果を検討した結果、測定値は数%の測定誤差範囲内一致することが確認された。

図 4 に示される温度変化を用いて、推定された熱物性値を圧力や原子数比で整理した結果を図 5 ~ 図 8 に示す。図中の Run No. は繰り返し測定を実施したときの測定結果を示す。

4.2 繰り返し回数の影響 同じ設定条件に対して、水素の吸蔵と放出を数回繰り返しながら、同じ測定を行った。図中には、試行繰り返し回数とその時の測定値が示されている。

図 5 ~ 図 8 から、温度伝導率の値は試行繰り返し回数に殆ど依存していないことがわかるが、熱伝導率については、 $C = 0.9$ H/M を除いて試行回数の増加につれて多少増加する傾向が見られる。これは、試行回数の増加につれて、合金粒子が微細化するため

Fig. 4 Temperature change at a measuring position during heating (TC1 -TC4: Position of thermocouples)

Fig. 5 Effective thermal diffusivity vs. pressure

Fig. 6 Effective thermal diffusivity vs. atom ratio

Fig. 7 Effective thermal conductivity vs. pressure

Fig. 8 Effective thermal diffusivity vs. atom ratio

に見かけの密度が増加するためと推定している。また、測定結果が試行回数によって多少異なっているのは、測定誤差によるものかあるいは多孔質の構造の変化によるものか不明である。

4.3 見かけの温度伝導率の推定値 図5から、温度伝導率の値は、温度 10℃では、圧力の変化に対しても

ほぼ $a = 4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ の大きさとなっている。したがって、温度 10℃では水素の原子数比が変化しても温度伝導率の値はほぼ一定であることが分かる。一方、温度 30℃では、圧力の増加につれて温度伝導率の値は減少する傾向が見られる。図5を参考にしながら換言すると、水素の原子数比が高くなると温度伝導率の値は減少することになる。

図6から、見かけの温度伝導率は、合金温度 10℃では、原子数比の変化に対してほぼ一定となっているが、30℃では、原子数比の増加につれて小さくなる傾向が見られ、特に $C = 0.9 \text{ H/M}$ では、30%程度減している。一般傾向として、合金の温度が高くなると原子数比の増加につれて減少する傾向が見られる。これらの減少理由については、不明である。

4.4 見かけの熱伝導率の推定値 図7から、熱伝導率は、温度一定のとき、圧力とともに熱伝導率がほぼ直線的に増加していることが分かる。また、図8から、熱伝導率は、温度一定のとき原子数比の上昇につれてほぼ直線的に増加していることが分かる。これは、 $P-C-T$ 線図から容易に推定できるように、圧力の増加につれて原子数比が直線的に高くなっているためである。そして、原子数比が大きくなるにつれて熱伝導率が大きくなっているのは、水素の充填量が増加することによって、MH 内に吸蔵された液状水素の増加による熱伝導効果が現れたのではないかと推察している。

図7、8に示される AB_5 の熱伝導率の原子数比や圧力に対する特性は、 AB_5 以外の水素吸蔵合金の熱伝導率^(8,9)とほぼ同様な特性であることが分かった。

5. ま と め

水素吸蔵合金 (AB_5) の見かけの温度伝導率と見かけの熱伝導率を同時に測定する装置を製作し、それぞれの値を測定し、以下の結果を得た。

1. 見かけの温度伝導率の値は、温度範囲 10 ~ 30 °C で平均的には $4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ であるが、原子数の増加につれて上昇する傾向、および圧力の上昇に伴って多少減少する傾向がある。
2. 見かけの熱伝導率の値は、温度範囲 10 ~ 30 °C で $1 \sim 3 \text{ W}/(\text{mK})$ の大きさで、圧力の増加につれてほぼ直線的に増加する傾向がある。
3. 見かけの熱伝導率は、圧力の上昇につれて大きくなる。

おわりに、本研究は、経済産業省、新エネルギー・産業技術総合開発機構の水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術（WE-NET）第Ⅱ期研究開発プロジェクトの一環として行われたもので、ここに記して関係各位に感謝する。また、本実験に積極的な協力を頂いた当時の大学院生中村好典君と原本千弘君に感謝する。

文 献

- (1) 門出政則, 光武雄一, 横山弘典, 機論, 66-649B, (2000) 2449-2456.
- (2) 門出政則, 光武雄一, 志岐隆浩, 西本友哉, 機論, 66-642B, (2000), 519-527.
- (3) 小林清志, 日本機械学会誌, 77-668, (1974), 754-761
- (4) 小林清志, 日本機械学会誌, 81-714, (1978), 452-457.
- (5) 姫野修廣, 日向滋, 梁取美智雄, 機論, 58-545B, (1992), 187-192.
- (6) 山田悦郎, 谷口博, 浜出信正, 真鍋幸弘, 機論, 56-521B, (1990), 155-160
- (7) 門出政則, 劉維, 有馬博史, 光武雄一, Hammad, J., 機論, 68-671B, (2002), 2093-2097.
- (8) Hahne, E. and Kallweit, J., Int. J. Hydrogen Energy, 23 - 2, (1998), 107 - 114.
- (9) Ishido, Y., Kawamura, M. and Ono, S., Int. J. Hydrogen Energy, 7 - 2, (1982), 173 - 182.
- (10) Pons, M. and Dantzer, P., J. of the Less-Common Metals, 172 - 174, (1991), 1147 - 1156.
- (11) Nagel, M., Komazaki, Y and Suda, S., J. of the Less-Common Metals, 120, (1986), 35 - 43.
- (12) 私信（日本重化学工業より PCT データ）