

Mg 系高容量水素吸蔵合金の開発

Development of High-Capacity MgMH Alloy for Hydrogen Storage

鹿屋 出*
Izuru KANOYA

細江 光矢*
Mitsuya HOSOE

鈴木 貴紀*
Takanori SUZUKI

要 旨

ナノサイズの触媒金属を用いたメカニカルグラインディング法により、Mg系水素吸蔵合金を作製した。その化学組成はMg-0.33Ni-0.17Fe(at%)である。ナノサイズの触媒金属使用により、13.3G(従来比-44%)の加速度でプロセス時間15分(従来比1/40以下)を実現した。作製したMg系水素吸蔵合金は、粉末表面およびマトリクス内に触媒金属を均一分散したマイクロ組織を有していた。その結果、水素吸放出速度の大幅な改善を実現し、最大水素吸蔵量=7.49wt%を達成した。この水素吸蔵量は、現在報告されている水素吸蔵合金の中では世界トップレベルの値である。

ABSTRACT

A method of mechanical grinding using nanosized catalyst metal was applied to create hydrogen-absorbing magnesium alloy with a chemical composition of Mg-0.33 Ni-0.17 Fe (at%). The use of nanosized catalyst metal made it possible to achieve a 15-minute process time, one-fortieth or less in comparison with the conventional method, with an acceleration of 13.3 G. The manufactured hydrogen-absorbing magnesium alloy possessed a microstructure with catalyst metal distributed evenly across the powder surface and throughout the matrix. As a result, the alloy yielded significantly improved rates of hydrogen absorption/desorption, achieving a maximum rate of hydrogen absorption of 7.49 wt%. This rate of hydrogen absorption places it in the world's top level of hydrogen-absorbing alloys that are currently being reported.

1. はじめに

代表的な水素吸蔵合金としては、50℃以下で作動するLaNi₅、MmNi₅系をベースとした多元系合金が挙げられ、その最大吸蔵量は1.0～1.4wt%である。その水素吸蔵合金を負極材に用いたNi-MH電池が、最も身近な水素吸蔵合金の利用例である。また近年、燃料電池自動車の研究が活発になるとともに、VやTiなどから構成されるBCC型合金(最大吸蔵量=1.8～2.4wt%)なども活発に研究されている⁽¹⁾。

Mg系水素吸蔵合金(以下MgMH)は、作動温度が300℃以上であるために高温型に分類されている。その特徴は、1気圧での水素放出温度が290℃で、MgH₂の生成エンタルピーが74.5kJと大きいものの、水素貯蔵量が非常に大きい(純Mg理論値:7.6wt%)ことである⁽¹⁾。しかし純Mgの初期活性化には、極端な条件、例えば350℃で水素圧力を5MPaのまま、1週間の保持を必要とすること、また水素吸放出速度が著しく遅い事が障害となり、実用的に使用された例はほとんどない⁽¹⁾。

従来の高吸蔵量型MgMHの製法としては、ボールミル

等を用いた機械的粉碎(=メカニカルグラインディング(以下MG))および機械的合金化(=メカニカルアロイング(以下MA))などの手法が知られている^{(2)~(7)}。MGおよびMAにより、数10μmオーダーで投入した触媒金属粒子が、数10～数100nmの微細な粒径となった状態でマトリクス内に分散し、また、結晶粒径もナノオーダーとなり、吸蔵量が向上したとの報告もある^{(2)~(7)}。しかしMGやMAの場合、数10時間から数100時間のプロセスタイムが必要となり、実用性が低い。また、吸放出速度の向上を目的に、ミクロンオーダーで投入した触媒金属をナノオーダーの触媒金属に微細化し、触媒金属が均一に分散したマイクロ組織を実現するには、MGおよびMA時に数10G以上の加速度が必要となり、その結果投入エネルギーも大きくなるため実用性が低くなる。ボールミルによるMGまたはMAでMH合金を作製するためには、大幅な製造条件の短時間化および低加速度化が必要である。

以上のような背景から、本研究ではMgMH合金の吸蔵量を可能な限り理論値に近づけ、かつ従来より短時間・低加速度な方法で作製する事を目的とした。

*和光基礎技術研究センター

2. ねらい

目的を達成する手段として、投入段階での粒径がマイクロオーダーであった触媒金属のナノオーダー化に着目し、ナノメートルサイズの触媒金属微粒子(以下ナノ触媒微粒子)を投入素材として MG を行った。使用する触媒金属種は、Mg と H_2 の反応に対して触媒作用が高いといわれている Ni と、Ni と同じⅧ族の遷移金属で最も廉価な Fe との組み合わせで行う事とした。MgMH 合金においても、触媒金属量の低減は吸蔵量の向上、コスト低減に直結する重要な課題である。しかし、触媒金属量を低減しすぎると、水素の吸放出速度が著しく悪化するため、速い吸放出速度を保った状態で吸蔵量を向上させなければならない。本研究においては、基本組成を Mg-2Ni-1Fe(at%) とし(最大吸蔵量 = 6.5wt%, 理論吸蔵量 = 7.17wt%), その基本組成からの触媒金属量の低減を検討した。

3. 実験方法

3.1. 製法

合金の作製は、ナノオーダーの触媒金属を均一に分散させる事が可能な、MG を用いた。MgMH を作製する場合、通常 MG プロセスが数 10 ～ 数 100 時間行われており、そのプロセス時間を短縮することは工業的にも重要な課題である。また MG に投入するエネルギーを低下させることが可能であれば、消費エネルギーの低減にもつながる。以上の観点から、MG に要する時間を、1 分～ 10 時間に変化させ検討した。また、MG への投入エネルギーをポット壁面の重力加速度で代用し、0.5G ～ 23.7G に変化させて最適化検討を行った。MG ポットはガス置換可能なタイプで容量 80cc、MG 装置は Fritsch 製の遊星型ボールミル P-5 を用いた。

秤量した各金属元素を、目標組成となるように合計質量 2.5g に秤量し MG に用いた。MG ポットにセッティングした後、室温で真空引きを行い、1MPa で H_2 をポットに充填し MG を実施した。

3.2. 素材粉末

各金属粉末は、Table 1 に示す純度、粒径を有する粉末を用いた。ナノ触媒微粒子は、不活性ガス融解—赤外線吸収法による組成分析により、 O_2 の不純物が確認されている。Fe に関しては Ni よりも酸化されやすいため、 O_2 の不純物が

多くなっている。粉末粒径は、Mg では 180 μm 未満、Ni および Fe に関しては 20nm レベルの金属粉末を使用した。Ni および Fe は不活性ガス中蒸発法により作製され、燃焼を防ぐために大気中で徐酸化処理を施された粉末である。

ナノ触媒微粒子を用いた MG 時間の短縮化検討については、FeNi 合金系のナノ触媒微粒子を用いて行った。FeNi ナノ触媒微粒子の組成は Fe-20Ni(wt%)、粒径は 20nm である。

3.3. 解析手法

合成した MgMH 粉末は X 線回折測定(X-ray diffraction measurement 以下 XRD)を行い、生成相の確認を行った。また MgMH 粉末のマイクロ組織、触媒金属の形状、触媒金属の存在位置、触媒金属粒径等を確認するため、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope 以下 TEM)を用いてマイクロ組織観察を行った。また、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope 以下 SEM)およびエネルギー分散型 X 線分析装置(Energy Dispersive X-ray spectrometer 以下 EDX)による解析も行い、MgMH 粒子の表面状態および構成元素の分布を調べた。水素吸蔵特性に関しては、圧力—組成等温線図(Pressure-Composition Isotherms 以下 PCT)測定装置により評価した。PCT 測定は、試料重量を 0.25g から 0.30g、収束時間を 15 分、収束判断時間を 5 分とした。

4. 実験結果

4.1. MG 時間短縮

4.1.1. 吸蔵量測定結果

Fig. 1 に MG 加速度を 23.7G にて作製した、Mg-3FeNi 合金の最大吸蔵量と MG 時間の関係を示す。15 分以上の MG で、本合金における理論値の水素吸蔵量の大部分を引き出せる事が明らかとなった。これは、初期状態でも触媒としての活性が非常に高いナノ触媒微粒子を使用したことと、

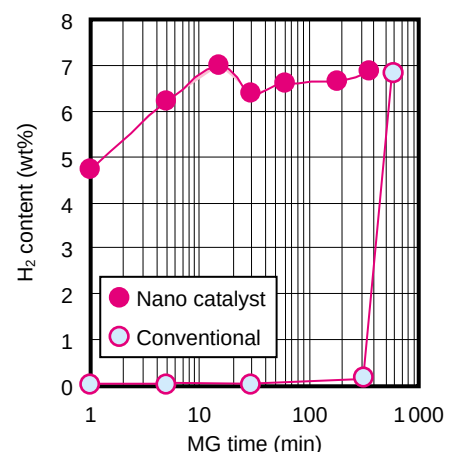


Fig. 1 Relationships between MG time and H_2 contents of Mg-3FeNi alloy

Table 1 Purity and diameter of each material

Material	Mg	Ni	Fe
Purity	3N	O: 6.9wt%	O: 18wt%
Diameter	<180 μm	26nm	20nm

水素中 MG であるため、Fe や Ni の表面酸化物も容易に還元され、短時間の MG でも活性の高い状態にナノ触媒微粒子表面が活性化されたためと推測される。

Fig. 2 には Mg-2Ni-1Fe 合金の 310°C における PCT 特性を示す。また Fig. 3 には、MG を 10 時間、触媒金属粒子径を 150 μm 以下とし、従来法によって作製した MgMH 合金の PCT 特性を示す。Ni と Fe の比を 2 : 1 としているのは、これまでの検討において、吸蔵量、プラトー特性共に有効であると思われる組成を踏襲したためである。Fig. 2

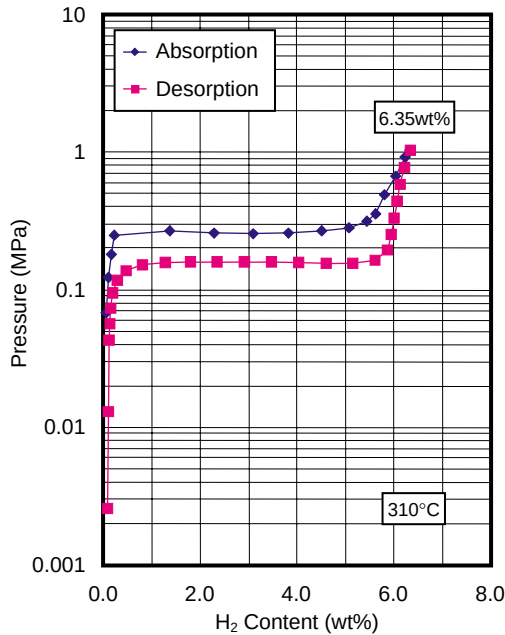


Fig. 2 PCT property of Mg-2Ni-1Fe alloy using nano meter sized catalyst (MG time 15 min)

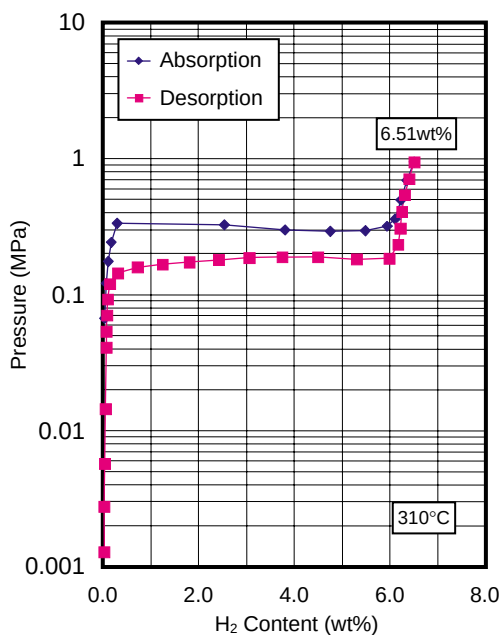


Fig. 3 PCT property of conventional method (10hr, 150 μm cat.)

に示す MG 時間を 15 分(従来の 1/40 以下)に短縮した場合でも、水素放出量は 6.3wt% を超え、従来材とほぼ同等の吸蔵量を有していることが明らかとなった。

また、Fig. 2 および Fig. 3 で示した合金は、MG 終了後 Ar ガス雰囲気中に制御されたグローブボックス内で回収し、大気中での Mg 金属粉末の発火等の危険性の低下と、大気中で取り扱う際の安全性を向上する目的で、大気中に 24 時間以上放置、徐酸化したのちに PCT 特性測定に供した。PCT 特性から大気中でのハンドリングを行っても水素吸放出特性がほとんど低下しない事も確認された。さらに今回の PCT 測定において、Fig. 4 に示すように初期活性化を行わなくても、最大吸蔵量とほぼ同等の値を得られる事が明らかとなった。これは、従来合金で一般的に行われていた極端な条件での初期活性化処理が、ナノ触媒微粒子を用いる事により不要になる事を示している。

以上の事から、ナノ触媒微粒子を用いる事により、遊星型ボールミルでの MG 時間を、従来の 10 時間から 15 分へ短縮する事ができた(従来比 1/40 以下)。それと同時に初期活性化が不要で、徐酸化を行った後に大気中でハンドリングを行っても、水素吸放出特性の低下が生じない事も明らかとなった。

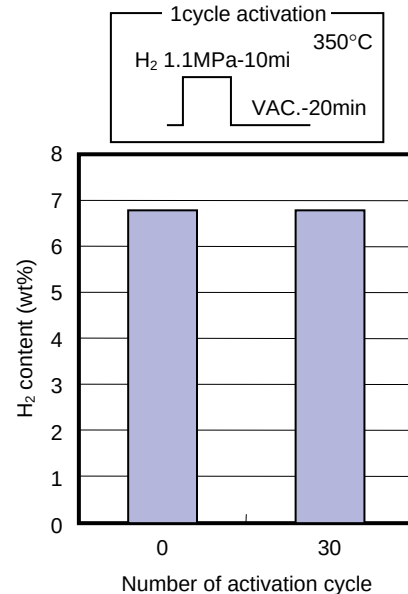


Fig. 4 Relationship of H₂ contents and Number of activation cycle

4.1.2. Mg-2Ni-1Fe 合金の構成相の同定結果

作製した MgMH 粉末の構成相を同定するために XRD 測定を行った。ナノ触媒微粒子を用いて MG 後の状態で回収した Mg-2Ni-1Fe(at%) の XRD 回折パターンを Fig. 5 に示す。従来手法では、MgH₂ の生成に 6 時間以上の MG を実施していたが、ナノ触媒微粒子を用いる本手法では、15 分の MG で MgH₂ を生成する事が明らかとなった。

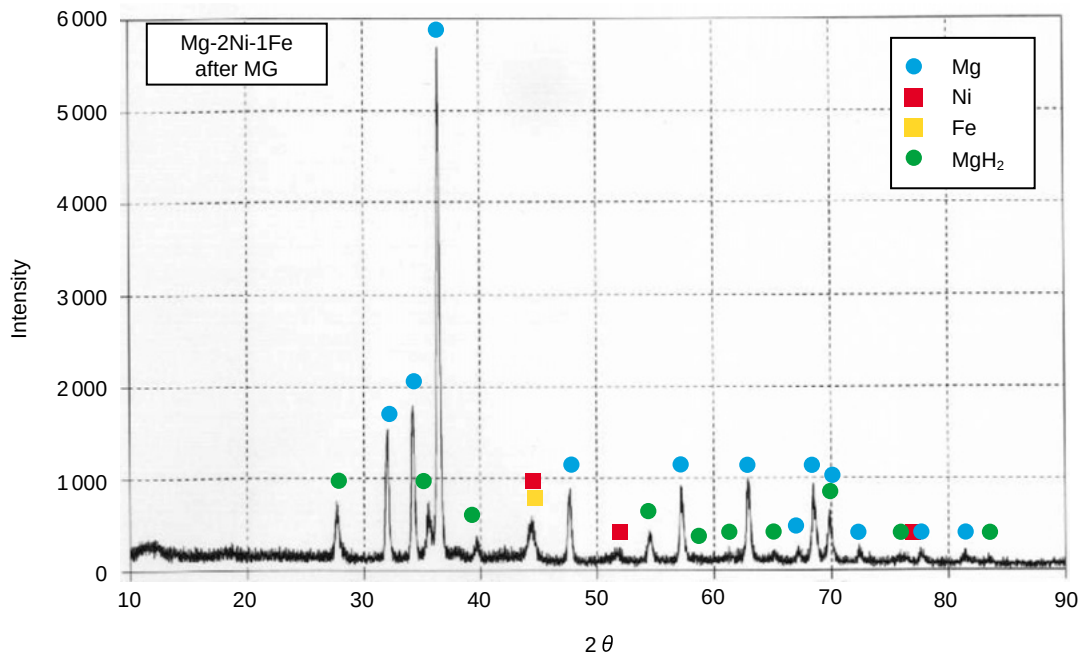


Fig. 5 XRD pattern of Mg-2Ni-1Fe alloy using nano meter sized catalyst (after MG)

前述した、初期活性化が不要となるメカニズムについては、Fig. 5 の結果より以下のように推測される。MG 直後の状態ですでに MgH_2 を生成しているため、合金中の水素が 300°C 以上の加熱により放出される。その結果放出される水素が、 MgMH 粉末表面の一部の酸化層や、吸着ガス成分の除去を行い、活性化処理を行った事と同等の状態を MgMH 粉末表面に作り出す。以上の現象が連続的に生じるために、 300°C 以上に保持して水素を放出させるだけで初期活性化が完了する。

4.2. MG 加速度の低減

4.2.1. 吸蔵量測定結果

MG加速度の低減は、投入するエネルギーの削減になり、製品の低コスト化に繋がる。また、加速度が大きくなれば装置の大型化、高出力化も避けられない。そのため、エネルギー削減を目的とした MG 加速度の低減検討を行った。

加速度の低減検討は、遊星型ボールミル装置のポット回転数を変化させる事によりポット内壁に生じる加速度を変化させる方法で行い、その値は0.5G, 13.3G, 21.8G, 23.7Gとした。MG 時間に関しては、“4.1MG 時間短縮”の検討結果を受けて、15 分とした。比較材として、Mg 粉末と触媒金属粒子をメノウ乳鉢で混合した MgMH 粉末も検討した。具体的には従来材で使った Ni および Fe の金属粒子(粒径 $=150\mu\text{m}$ アンダー)を用いて、大気中でメノウ乳鉢を用いて 5 分混合した Coarse As Mix 材と、ナノ微粒子金属粉末を用いた Nano As Mix 材を用いた。

PCT 放出特性と加速度との関係を Fig. 6 に示す。従来材では 23.7G で 10 時間の MG で実現できた水素放出特性およびプラトー特性が、ナノ触媒微粒子を用いた場合、15

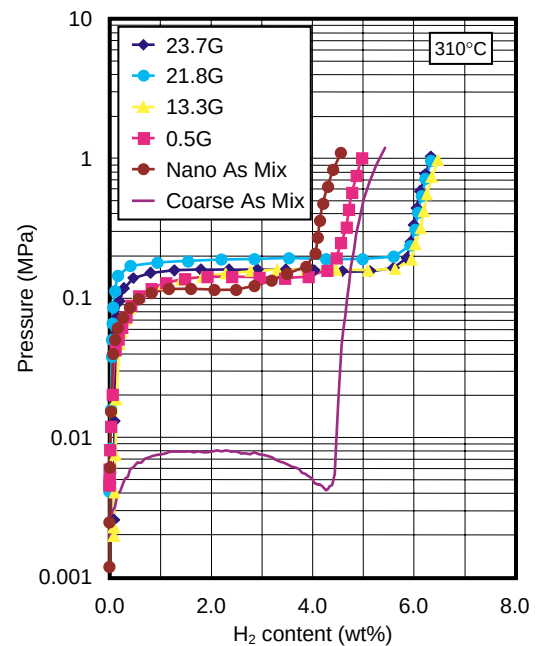


Fig. 6 Relationships between PCT desorption property and MG acceleration

分の MG であるにもかかわらず 13.3G から 23.7G の条件で得られることが明らかとなった。この結果は、ナノ触媒微粒子を使用することにより、MG の加速度を 23.7G から 13.3G へと、44%低減可能であることを示している。

また、メノウ乳鉢を用いて作製した Nano As Mix 材は、MG で作製した試料と同等のプラトー圧力を有していることが分かる。MG 材と同等のプラトー圧力を有する事は、Nano As Mix 材の放出速度が MG 材同等であることも意味している。これらの結果より、単純にナノ触媒微粒子と混合

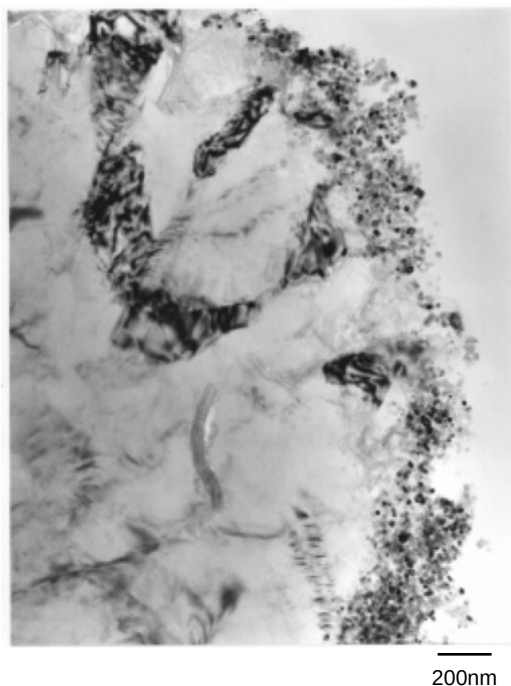


Fig. 7 TEM image of Mg-2Ni-1Fe after MG-0.5G

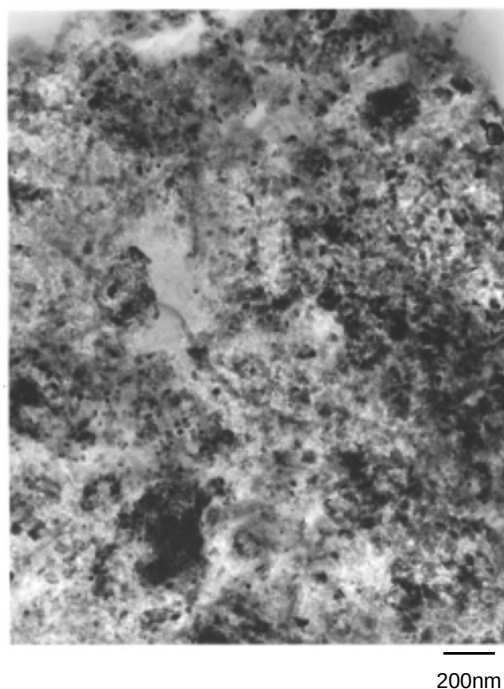


Fig. 8 TEM image of Mg-2Ni-1Fe after MG-13.3G

した場合でも、ナノ触媒微粒子が付着した粉末周辺は水素に対して容易に活性が高くなってしまいが、ナノ触媒微粒子が存在しない Mg 粒子内部は活性が低いと考えられる。そのため Mg 粉末表面に近い高活性な領域の水素放出量が測定可能であったと考えられる。

以上より、ナノ触媒微粒子を用いた場合、MG 加速度を従来より 44%低下できること、およびナノ触媒微粒子と混合するだけでも反応速度を大幅に向上できる事が明らかになった。

4.2.2. ミクロ組織観察結果

作製した MgMH 粉末のミクロ組織の状態を明らかにするために TEM 観察を行った。Fig. 6 に示す試料のうち、0.5G と 13.3G のサンプルに関して、MG 直後の状態で TEM 観察を行った。0.5G の代表的な TEM 写真を Fig. 7 に、13.3G の代表的な TEM 写真を Fig. 8 に示す。

通常の MH 合金では、表面に存在する触媒金属が水素分子の原子への解離、またはその逆反応を促進すると考えられている。つまり、水素吸蔵時には水素分子の原子への解離を促進し、放出時には水素原子を分子に結合する働きを有するとの考え方である。

Fig. 7 から明らかなように、0.5G 材のナノ触媒微粒子は Mg 粉末の最表面にのみ存在しており、Mg 粉末マトリックス内部には存在していない。それとは異なり、Fig. 8 に示す 13.3G 材の場合、Mg マトリックス内部と表面にナノ触媒微粒子が分散している。マトリックス内部にもナノ触媒微粒子が分散した結果、MgMH 粉末全体が速い吸放出速度を有する事になり、23.7G 材同様の 6wt% を超える高い吸蔵量を示したものと考えられる。

これらの結果から、ナノ触媒微粒子を MgMH 粒子の表面、およびマトリックス内部へ均一に分散させる事が特性向上の重要なポイントといえる。

4.3. 触媒量の低減

触媒量の低減は、Mg-xNi 2 元系合金 (x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0 at %) で検討したのち、その結果を Mg-Ni-Fe 系合金にフィードバックした組成の合金を作製し、水素吸蔵量を測定した。

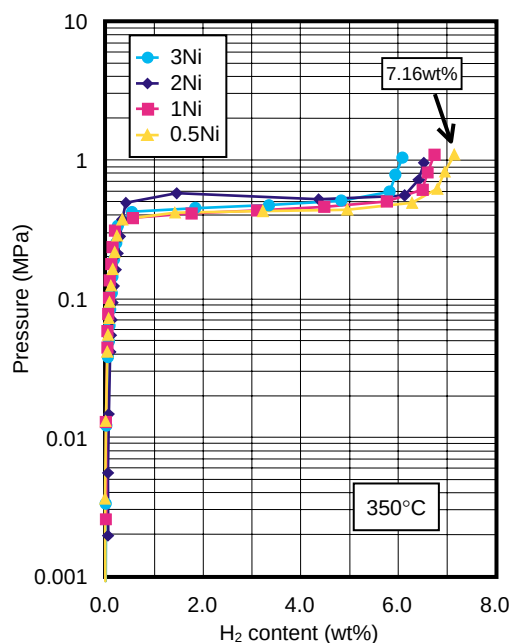


Fig. 9 Relationships between PCT desorption property and contents of Ni catalyst (x=0.5, 1.0, 2.0, 3.0)

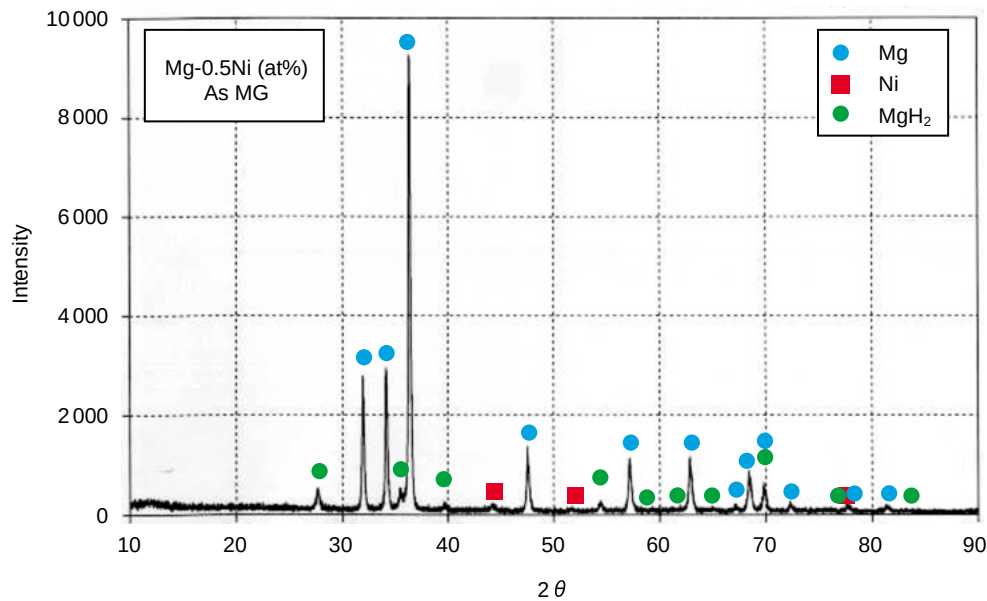


Fig. 10 XRD pattern of Mg-0.5Ni alloy after MG using nanometer sized catalyst

0.5at% 以下の領域に関しては、目標組成を安定的に得る事が難しいと判断し検討から除外している。

Fig. 9 に触媒量を変えて作製した、Mg-xNi 2 元系合金の PCT 特性測定結果を示す。ナノ触媒微粒子を用いた本合金は、0.5at% まで触媒量を削減しても水素放出量の低下を生じず、最大放出量は 7wt% を超えている。これは触媒量が 0.5at% の場合でも、水素放出速度が低下しなかったため、触媒量の低下に伴い水素放出量が増加したものである。

4.3.1. XRD 測定結果

2 元系合金のうち、7wt% を超える吸蔵量を示した Mg-0.5Ni(at%)合金の MG 直後の状態(As MG)に関して XRD 観察を行った。その XRD 回折パターンを Fig. 10 に示す。Mg に関しては、短時間の MG であるため、ピークのブロード化は生じず、非常にピーキーで結晶性が高い事を示している。Ni に関しては、添加量が 0.5at% であるため、わずかなピークが観察されるのみである。

従来手法では、6 時間以上水素中での MG を行うと MgH_2 が生成され、MG 後の XRD 測定で MgH_2 のピークが観察されるのが特徴である。本合金では、わずか 0.5at% の Ni, 15 分の短時間 MG であるにもかかわらず、 MgH_2 の生成が確認された。また、本合金系においても“4.1.2 Mg-2Ni-1Fe 合金の構成相の同定結果”と同様に、初期活性化処理の実施に関係なく、7wt% を超える水素吸放出量を確認した。

4.3.2. Mg-Ni-Fe 系合金への展開

0.5at% の触媒量で、7wt% 以上の水素吸放出量を達成する可能性が明らかとなったため、その触媒量を Mg-Ni-Fe 系合金(Ni:Fe=2:1)に適用することとし、化学組成を Mg-0.33Ni-0.17Fe(at%)とした。MG 条件は上述同様で、80cc のポットを真空引き後、 H_2 -1MPa で加圧し、15 分の MG 処理を施した。MG 終了後、大気中で MgMH 粉末を回収し

PCT 特性を測定した。310°Cにおける 15 分収束条件で得られた PCT 特性を Fig. 11 に示す。また、350°Cにおける 5 時間収束条件での PCT 特性を Fig. 12 に示す。

Fig. 11 において、最大水素吸放出量は 7.33wt% に達し、従来報告されているデータ⁽⁸⁾を大幅に上回る値となっている。また Fig. 12 において、吸蔵量は 7.49wt% に達し、本合金組成における理論値(7.57wt%)には及ばないものの、その差はわずか-0.08wt%の値が得られた。本合金の吸蔵量を他の合金系や、工業的な溶製法で作製した MgMH 合金との比較した例を Fig. 13 に示す^{(1), (8), (9)}。作動温度は低温

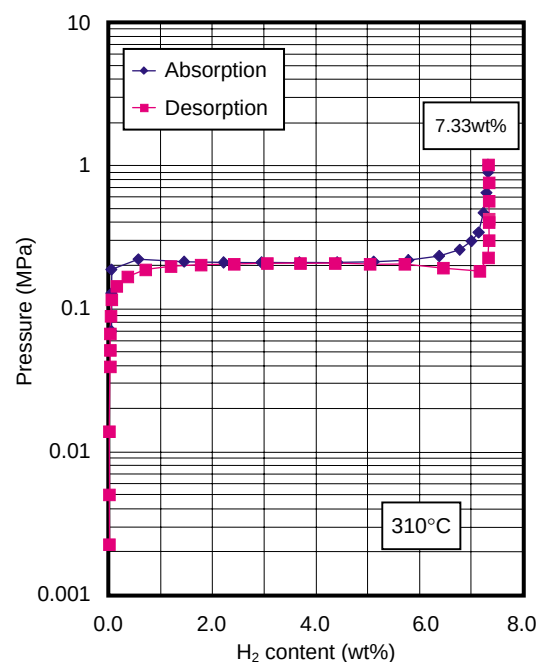


Fig. 11 PCT property of Mg-0.33Ni-0.17Fe alloy

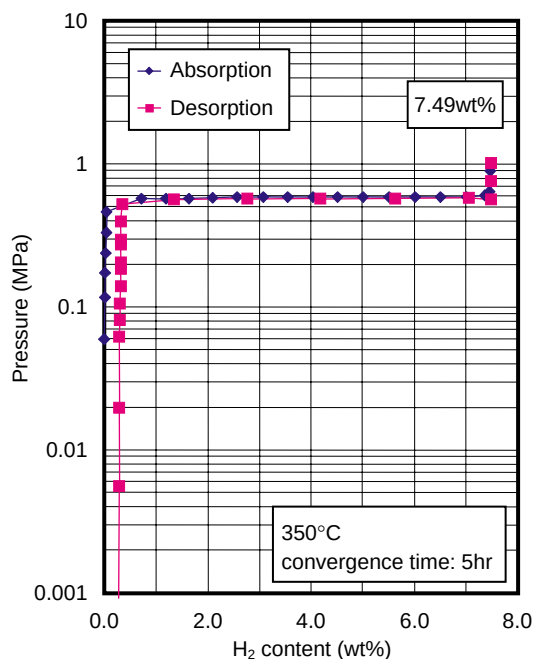


Fig. 12 PCT property of Mg-0.33Ni-0.17Fe alloy with 5hr convergence time

合金より高いものの、吸蔵量では理論値の 99%を達成し、他の水素吸蔵合金よりも非常に大きな水素吸蔵量を有している事が分かる。

4.3.3. Mg-Ni-Fe 系合金の構成相同定結果

Fig. 14 に PCT 測定後に脱水素化した Mg-0.33Ni-0.17Fe 合金の XRD 回折パターンを示す。310°Cで PCT 測定を行ったため再結晶化を生じ、結晶度の非常に高い Mg のピークが観察されている。また、添加した Ni 触媒が Mg と反応し、 Mg_2Ni 化合物の状態が存在している事が明らかとなった。吸放出特性が劣化していない事から、 Mg_2Ni の状態で Ni が存在しても、吸放出特性には影響を及ぼさないと考え

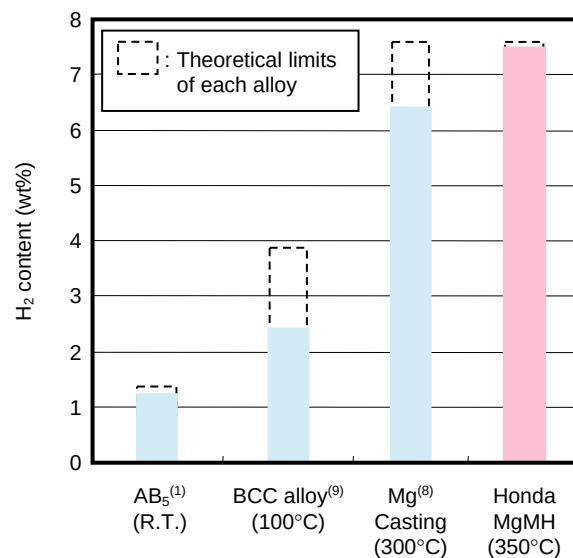


Fig. 13 Comparison of H storage capacity between MgMH in this research and another MH alloy

られる。Fe に関しては、Mg との化合物が存在しないため単独で MgMH 粉末中に存在していると思われる。XRD 回折パターンは示していないが、MG 直後の MgMH 粉末でも MgH_2 の生成を確認しており、本合金組成でも初期活性化が不要である。

4.3.4. ミクロ観察結果

作製した Mg-0.33Ni-0.17Fe 合金のミクロ組織を明らかにするため、TEM 観察を行った。Mg-0.33Ni-0.17Fe 合金の PCT 測定後に、脱水素化した MgMH 粉末の TEM 観察写真を Fig. 15 に示す。PCT 測定を 300°C付近の高温域で行っているため、MG や水素吸放出時に導入される転位や欠陥が消失し、明確な結晶粒となっている。その結晶粒径は数 100nm から数 μm レベルであると思われる。マトリックス

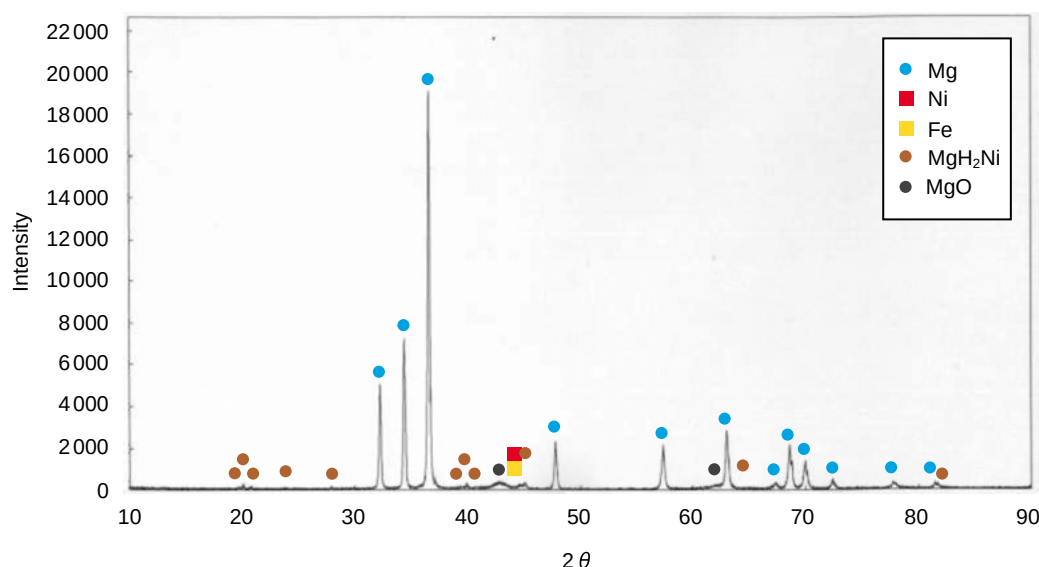


Fig. 14 XRD pattern of Mg-0.33Ni-0.17Fe after PCT measurement

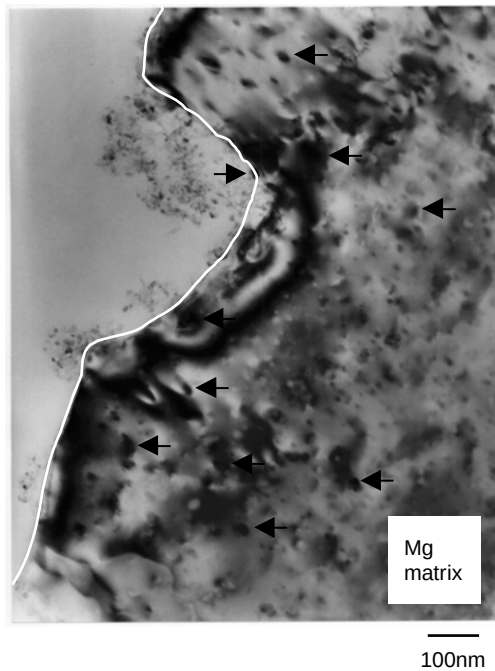


Fig. 15 TEM image of Mg-0.33Ni-0.17Fe after PCT measurement (Arrows indicate some catalysts and white line is a surface of Mg particle)

中にはナノ触媒微粒子と思われる金属像が確認される。その粒径は 100nm 以下が多く、高温での PCT 測定であるにもかかわらず、ほとんどはナノサイズの状態で MgMH 粒子表面およびマトリックス内に均一分散している事が明らかとなった。Ni 粒子に関しては、前述の“4.3.3. Mg-Ni-Fe 系合金の構成相同定結果”より Mg_2Ni での存在が確認されており、EDX の結果においても Mg と Ni で構成されている粒子であることが確認されている。

この TEM 観察結果より、MgMH における 7wt% を超える吸蔵量を実現するマイクロ組織とは、Mg 粉末表面および結晶粒内に、100nm 以下の触媒金属微粒子が均一に分散した状態である事が明らかとなった。

5. まとめ

水素吸放出量が最も大きく、作製も容易な Mg 系水素吸蔵合金の実用化を目指し研究を行ってきた。

その結果、ナノ触媒微粒子を用いて、合金組成 Mg-0.33Ni-0.17Fe(at%)、MG のプロセス時間を 15 分、加速度を 13.3G の条件にて作製した MgMH 合金は、初回の 300℃における水素放出で初期活性化を完了する事が明らかとなった。また、水素吸放出速度も大幅に向上するため、水素吸放出量もその合金の理論値に近い値を示し、本研究にて確認された最大吸蔵量は、7.49wt%であった。この値は、現在報告されている実用的な水素吸蔵合金の中では世界トップレベルの値である。

本技術は、ナノテクノロジーの一つとも呼べるナノ触媒微粒子を、簡単で有効に活用した事例である。

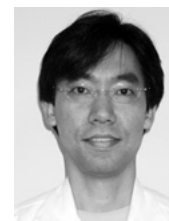
参考文献

- (1) 大角泰章:水素吸蔵合金—その物性と応用—, 東京, アグネ技術センター, 1999, 587p.
- (2) Orimo, S., Ikeda, K., Fujii, H. and Yamamoto, K : STRUCTURAL AND HYDRIDING PROPERTIES OF THE Mg-Ni-H SYSTEM WITH NANO-AND/OR AMORPHOUS STRUCTURES, Acta Mater., Vol.45, No.6, p.2271-2278 (1997)
- (3) Orimo, S., Fujii, H. and Ikeda, K., :NOTABLE HYDRIDING PROPERTIES OF A NANOSTRUCTURED COMPOSITE MATERIAL OF THE Mg_2Ni -H SYSTEM SYNTHESIZED BY REACTIVE MECHANICAL GRINDING, Acta mater., Vol.45, No.1, p.331-341 (1997)
- (4) Zaluski, L., Zaluska, A. and Strom-Olsen, J., O. :Hydrogen absorption in nanocrystalline Mg_2Ni formed by mechanical alloying, J. Alloys and Comp., vol.217, p.245-249 (1995)
- (5) 折茂慎一, 藤井博信:ナノ構造化した Mg_2Ni -H 系の特異な水素化特性, 日本金属学会誌, Vol.60, No.7, p.685-692 (1996)
- (6) 折茂慎一, 藤井博信:非晶質単相 Mg-Ni-H(D)系の水素化特性, 日本金属学会誌, Vol.63, No.8, p.959-964 (1999)
- (7) Zaluski, L., Zaluska, A. and Strom-Olsen, J., O. : Nanocrystalline metal hydrides, J. Alloys and Comp., vol.253-254, p.70-79 (1997)
- (8) 秋葉悦男:水素吸蔵量の最も多い合金, までりあ, Vol.35, No.11 p.1191-1194 (1996)
- (9) 江崎研司:自動車用水素吸蔵合金タンクの現状と課題, MH利用開発研究会平成13年度第4回研究会資料, p.1-14

■ 著 者 ■



鹿屋 出



細江 光矢



鈴木 貴紀