

相の発見は特筆に値すると思われる。

Mg_2NiH_4 が 235 °C 付近で相転移することは知られていたが低温の水素化物相の構造は回折パターンが複雑で定説がなかった。一方の高温相は CaF_2 型でその構造がすでに決定されていた。我々のグループでは詳細にこの転移に伴う構造変化を追跡し、低温相水素化物が単斜晶系であることを見出した。さらに従来構造決定が困難だったのは、 CaF_2 型の高温相と単斜晶系の中間に斜方晶系と思われる中間相が存在し、それが構造解析を複雑にしていたからであることを明らかにした。

LaNi_5 は 1970 年の Philips のグループの報告以来、水素化物相としては LaNi_5H_6 が知られていた。ところが最近我々のグループでは、*in-situ* X線回折法を用いて LaNi_5H_3 なる新しい水素化物相が存在することを明らかにした。この相は 70 °C 以上の高温において反応を行うことにより始めて出現し、一旦生成してからは室温でも生成することを明らかにした。この新水素化物の構造は La と同一面内にある D1 サイトが完全に満たされ、 $Z = 1/2$ 面内にある D2 サイトが全く空のままであることも同時に明らかにした。

この他にも金属水素化物を利用したエネルギー変換の研究として、蓄熱システム、動力変換装置等の開発も行ってきた。

昭和 61 年度から軽量かつ安価な Mg 系合金の水素輸送材料としての一層の改良をはかるべく、合金探索・改良研究に着手すると同時に、水素吸蔵合金の耐久性テストを継続して行う計画であるが、さらに水素吸蔵合金の応用の途を広く検討しようと考えている。

4. 連絡先

新 重 光

(化学技術研究所エネルギー化学部第二課)

(305) 茨城県筑波郡谷田部町東 1-1

(2) 日本冶金工業における水素吸蔵合金の開発

日本冶金工業(株)技術研究所 田 村 敬 二

当技術研究所では水素吸蔵合金の研究を行っているが、今迄に 0~200°C の温度範囲で使用できる Zr 系, Ti 系合金を開発した。その内、ヒートポンプ、水素精製など水素吸蔵放出を速く頻繁に繰り返す用途に適する合金 2 種類を紹介する。

1. ZrV_2 系多元合金

その水素化物がまだ安定すぎる既知組成合金 $Zr(Fe_{0.75}V_{0.25})_2$ のラーパス相構造を崩さないで Zr の一部を Ti, Nb, Mo に, V の一部を Cr に置換した合金は, 40°C で水素吸蔵量 $H/M=0.7\sim 0.9$, 水素吸蔵速度大 (LaNi₅ のその 1.3~1.8 倍), ヒステリシス小 (例: 図-1), 活性化容易であり, その他, 次の特徴を有する。

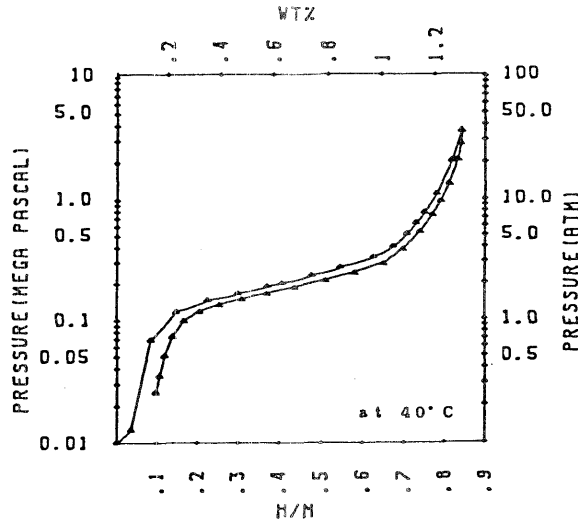


図-1. $Zr_{0.8}Ti_{0.2}(Fe_{0.75}V_{0.15}Cr_{0.1})_2$ の圧力-組成等温線

1) 置換金属 Ti, Nb, Mo, Cr の置換原子数合計が 0.3 以下の範囲で, 合金の価電子密度と水素吸蔵量との間に負相関関係がある。

2) X線回折結果, 六方晶 (C-14 型) 構造である。そのユニットセル容積は次式の通り略置換原子半径の大きさによって変化し, セル容積が減少するにつれて解離圧は高くなり (水素化物不安定化), 吸蔵量, 吸蔵速度は減り, プラト-の傾斜, ヒステリシスは大きくなる。

$$(Zr) > (Zr \rightarrow Ti) = (Zr \rightarrow Nb) > (Zr \rightarrow Mo), (V) > (V \rightarrow Cr)$$

2. TiFe 系多元合金

既知合金 $Ti_{1.0}Fe_{0.8}Ni_{0.2}Zr_{0.05}$ の Ti を過剰に加えることにより (Ti 量 = 1.05~1.1) 水素吸蔵量はやゝ減るが, 水素吸蔵速度が増加し (図-2), プラト-の傾斜, ヒステリシスは小さくなる。活性化も容易である。組織は, 略 Ti ($Fe_{0.8}Ni_{0.2}$) の組成の母相と, $Ti_2(Fe_{0.8}Ni_{0.2})Zr_y$ の組成の第 2 相 (Zr 濃縮) から成る。この第 2 相 (脆い) が, 水素吸蔵放出の際の合金膨脹収縮時に割れ発生源となり, また水素分子解離の触媒作用をして, 吸蔵を早めていると考える。

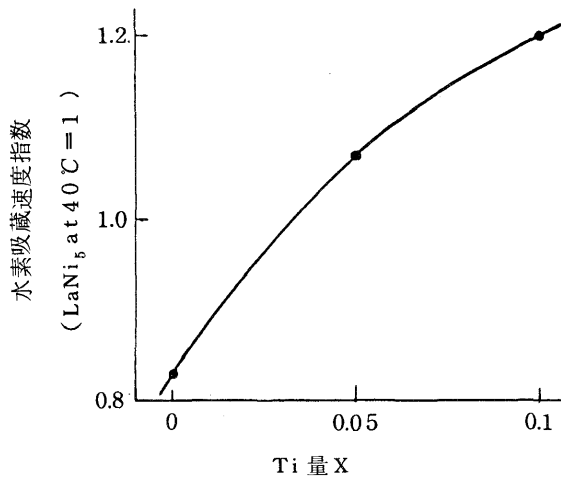


図-2. $Ti_{1+X}Fe_{0.8}Ni_{0.2}Zr_{0.05}$ の
Ti 量と水素吸蔵速度との関係

連絡先

田村敬二

日本冶金工業株式会社 研究所

〒210 川崎市川崎区小島町4番2号

電話 044-271-3364