

PrH₂-H 系および NdH₂-H 系の相平衡と PrH₃ 相 および NdH₃ 相の結晶構造

大木千尋* 内田裕久** 黄 燕清***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 54, No. 2 (1990), pp. 146-152

Phase Equilibria of PrH₂-H and NdH₂-H Systems and Crystal Structures of PrH₃ and NdH₃ Phases

Chihiro Ohki*, Hirohisa Uchida** and Ensei Ko***

The phase equilibria of the PrH₂-H and NdH₂-H Systems were investigated by measurements of the pressure-concentration-temperature curves using Sieverts' type apparatus made of stainless steel. The measured P-C-T curves of these systems indicated plateaux in the H₂ absorption and desorption processes. Large hysteresis phenomena were also observed in the measured curves. The appearance of the plateaux suggested the co-existence of their dihydride and trihydride phases in those regions. The crystal structures of PrH₃ and NdH₃ were also analyzed for the identification of the formation of trihydride phase for each system by using an X-ray diffraction measurement at room temperature in the air. The trihydride phases for Pr and Nd are having a h.c.p. structure. This result suggests that the present classification of the lanthanoid metal which does not form the LnH₃ phase as the lighter and which does form the LnH₃ phase as the heavier is having little significance.

(Received September 29, 1989)

Keywords: lanthanoid, praseodymium, neodymium, trihydride phase, pressure-concentration-temperature measurement, crystal structure

I. 結 言

La から Lu までのランタノイド金属(Ln)は多量の水素を吸収し、安定な二水素化物(LnH₂)相を形成する⁽¹⁾⁻⁽³⁾. LnH₂相の結晶構造は、斜方晶構造を有する EuH₂相と YbH₂相を除いて⁽⁴⁾, 面心立方晶構造に配列した金属原子の四面体位置に水素が入った蛍石(CaF₂)構造である. これらの LnH₂にさらに水素を吸収させると、水素は八面体位置にはいるが、水素原子比濃度 C_{H/M}=3 まで水素を吸収しても結晶構造が変化しないものと、結晶構造が変化して三水素化物(LnH₃)相を形成するものがあると報告されてきた⁽⁵⁾⁽⁶⁾. ランタノイド金属はこの事実に基づいて、前者を軽ランタノイド金属(La~Nd), 後者を重ランタノイド金属(Sm~Lu)と区別し、便宜的に2つに分類されてきた.

金属と水素の相平衡関係を知るためには、一般に平衡水素圧力(P)-吸収水素濃度(C)-温度(T)曲線の測定が行われる. これまでに報告されているランタノイド金属の分類

により、Fig. 1に軽ランタノイド金属(a), 重ランタノイド金属(b)のP-C-T曲線の模式図を示す. Fig. 1(a), (b)に示す等温曲線において、C_{H/M}=0~2の水平部分(プラトー)はLnH₂相が析出し、α相とLnH₂相の共存している

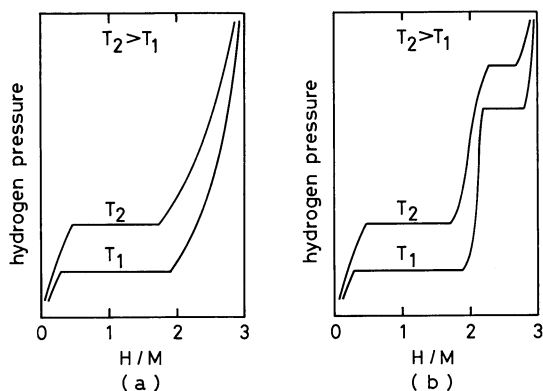


Fig. 1 Isotherms for the Ln-hydrogen systems: light lanthanoides (a) La, Ce, Pr, Nd and heavier lanthanoides (b) Sm~Lu.

* 東海大学大学院生 (Graduate Student, Faculty of Engineering, Tokai University, Kanagawa)

** 東海大学工学部応用物理学科 (Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tokai University, Kanagawa)

*** 東海大学工学部金属材料工学科 (Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tokai University, Kanagawa)

る領域である。しかし、重ランタノイド金属の P - C - T 曲線において、 $C_{H/M}=2\sim3$ の範囲には、更にもう 1 つのプラトーがあり、この領域では LnH₂ 相が析出し、LnH₂ 相 + LnH₃ 相の 2 相が共存している⁽⁷⁾。本研究で取り上げた Pr および Nd は従来の分類法では軽ランタノイド金属に分けられ、これまでに報告された P - C - T 曲線は Fig. 1 (a) の形態を示し⁽⁸⁾⁽⁹⁾、LnH₃ 相を形成しないものとされてきた。しかし、これらの P - C - T 測定は、主に大気圧より低い平衡水素圧力において、また水素との反応性から比較的高い試料温度で行われたため、 $C_{H/M}=2.7\sim3.0$ の範囲における精密な P - C - T 曲線は報告されていない。Mintz らは TG-DTA 法を用いて、Nd-H 系の $C_{H/M}=2\sim3$ の範囲にプラトーを観測し、NdH₃ 相が六方晶であることを報告した⁽¹⁰⁾。しかし、Sm-H 系では SmH₃ 相の析出と SmH₂ 相との共存を示すプラトーが水素吸収、放出両過程において観測されるのに対し⁽⁷⁾、Nd-H 系では水素放出過程のみプラトーが観測され、この NdH₃ 相は高温で一度準安定な面心立方晶になると再び六方晶に結晶構造は変化しないと報告されている⁽¹⁰⁾。また、Knappe らは Pr-H 系において、吸収水素濃度と格子定数の関係を測定し、PrH_{2.33} 付近の組成を持つ水素化合物は正方晶に歪んだ蛍石構造になると報告しているが⁽¹¹⁾、 $C_{H/M}=2\sim3$ の範囲における結晶構造の変化については報告していない。

そこで本研究では、大気圧以上の平衡水素圧力で測定が可能なステンレス製高圧用ジーベルト型装置を用い、測定範囲を広げて P - C - T 曲線の測定を行い、三水素化合物の存在を示唆するプラトーの有無を確認すると共に、同装置を用い、高圧水素下で $C_{H/M}=3$ 付近の組成を持つ試料を作製し、X 線回折によって最大限水素を吸収した水素化合物の結晶構造の同定を行うことを目的とした。

II. 実 験

1. P - C - T 曲線測定法

Ln-H 系の P - C - T 測定はステンレス製高圧用ジーベルト型装置を用いて行った⁽¹²⁾。Fig. 2 に装置の模式図を示す。装置はバルブ①、②、③に囲まれたガスビューレット系、バルブ②から下部の反応系、および水素供給系、排気系から成り立っている。水素圧力は歪ゲージ式圧力変換器を用いて測定した。

装置の真空および高圧のリークレートは、各々 1×10^{-10} Pa·m³/s 以下とした。その理由は、真空のリークレートが高い装置では試料表面の汚染の進行が著しく、水素と金属の反応性が極めて低下すること⁽¹³⁾、および高圧のリークレートが高い装置では水素ガスの漏れが絶対的に大きくなることから、平衡水素圧力および吸収水素濃度の決定に大きな誤差を与える要因となるからである。

使用した水素の不純物含有量は 0.1 ppm 以下であり、実在気体としての補正を行った。用いた Pr および Nd は

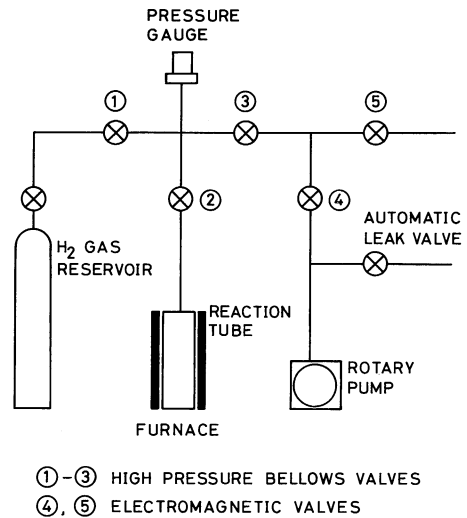


Fig. 2 High pressure Sieverts' type apparatus.

いずれも純度99.9%以上であり、不純物のほとんどは他のランタノイド金属であるため、測定結果には大きな影響は及ぼさないものと考えられる。Pr および Nd は表面皮膜を機械的に除去し、洗浄した後、873 K、 1×10^{-3} Pa 以下の雰囲気中で脱ガス、焼鈍した。これはランタノイド金属が低圧で非常に安定な水素化合物を形成するため⁽¹⁾⁻⁽³⁾、吸収水素濃度の測定に誤差をもたらす可能性があり、 P - C - T 測定には重要な前処理と考えられる。

処理後、試料を反応管にセットし、 1×10^{-2} Pa 台に真空排気した後、数回水素洗いを行い系内を清浄にし、 $T=800$ K、 $P_{H_2}=8 \times 10^6$ Pa の水素雰囲気中で活性化を行った。 P - C - T 曲線の測定は、活性化した後、試料温度を 1.67×10^{-2} K/s (60 K/h) の冷却速度で室温まで下げ平衡状態に達した後、設定温度を越えないように測定温度に加熱し、放出過程から測定する方法と、活性化した後、試料温度を直接、測定温度に設定し、吸収過程から測定する 2 つの手順を用いて行った。測定は $T=373\sim773$ K、 $P_{H_2}=1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^7$ Pa、 $C_{H/M}=2\sim3$ の範囲で行った。

試料の吸収水素濃度は活性化する前の試料を原点とし、系内に導入した水素原子モル数と、平衡到達時に系内にガスとして残存している水素原子モル数の差から求めた。平衡水素圧力から残存水素原子モル数を求めるとき、装置の各部分には温度差が存在するため、見かけの値と真の値には温度勾配および水素圧力によって大きな誤差が生じる。水素吸蔵合金の P - C - T 測定は比較的低温で行われるため、この補正は見過ごされる場合が多いが、高温および高水素圧力で精密な P - C - T 測定を行うときには、装置定数としての補正が是非とも必要である。

2. 水素化合物の X 線回折測定

試料の作製には P - C - T 曲線の測定と同じステンレス製

高圧用ジーベルト型装置を使用した。使用した Pr および Nd の純度、前処理および活性化は P - C - T 曲線の測定のそれと同様である。

LnH_3 付近の組成を持つ試料を作製する場合、活性化した後、試料を 800 K で 7.2 ks (2 h) 保持し、そのときの水素圧力は 8×10^6 Pa 程度になるように調節した。その後、 8.3×10^{-3} K/s (30 K/h) の冷却速度で室温まで冷却し、試料に水素を最大限まで吸収させた。反応管が完全に冷却した後、系内に導入した水素原子モル数と、系内にガスとして残存した水素原子モル数の差から試料の吸収水素濃度を求めた。冷却が完了したときの水素圧力は約 7×10^6 Pa であった。

比較のために蛍石構造を持つ LnH_2 単相の試料も作製した。この場合、試料の吸収水素濃度を調整しなくてはならないため、作製しようとする水素化物の組成と金属の重量から必要な水素ガス量を求め、それを装置内に導入し、以下同様の方法で試料の作製を行った。この方法で試料を作製すると、室温まで冷却したとき、系内の水素ガスをほとんど吸収してしまう。

作製された試料は X 線回折測定の直前に反応管から取り出し、大気との反応を避けるためすぐに鉱油に浸した。 LnH_2 単相の試料は取り出したとき多数のクラックが表面に観測されたが、活性化前の金属の形状を残していた。しかし、 $C_{\text{H/M}}=3$ まで水素を吸収した試料は粒状の微粉化状態であった。取り出した試料は鉱油に浸したままメノウ乳鉢で粉砕した。試料は鉱油に濡れた状態で X 線回折測定用のガラスホルダーに取り付け、測定中に大気と反応するのを避けた。X 線回折測定には理学電機社製 ROTAFLEX RU200B を使用した。ターゲットに Cu を使い、出力 30 kV, 50 mA, 回折角 $2\theta=20^\circ \sim 65^\circ$ の条件で測定を行った。

III. 結果, 考察

1. P - C - T 曲線の測定

(1) Pr-H 系の P - C - T 曲線

Fig. 3 に、 $C_{\text{H/M}}=0 \sim 3$ の範囲の Pr-H 系の水素吸収過程における P - C - T 曲線を示す。 $C_{\text{H/M}}=0 \sim 2$ の範囲はガラス製ジーベルト型装置を用いて測定されたものであり⁽¹⁾、 $C_{\text{H/M}}=2 \sim 3$ の範囲は本研究においてステンレス製ジーベルト型装置を用いて測定したものである。 $C_{\text{H/M}}=0 \sim 0.2$ は Pr に水素が固溶し固溶体相 (α 相) を形成する領域である。平衡水素圧力は Sieverts の法則にしたがい吸収水素濃度の増加と共に単調に上昇している。吸収水素濃度が $C_{\text{H/M}}=0.2$ 以上になると、Pr は水素で飽和し、 PrH_2 相を析出して、 α 相と共存するプラトー領域にはいる。プラトー領域は $C_{\text{H/M}}=1.8$ 付近まで続き、平衡水素圧力は吸収水素濃度に依存せず一定となる⁽²⁾。 PrH_2 相は非化学量論的な組成を持ち⁽²⁾、面心立方晶構造に配列した金属原子の

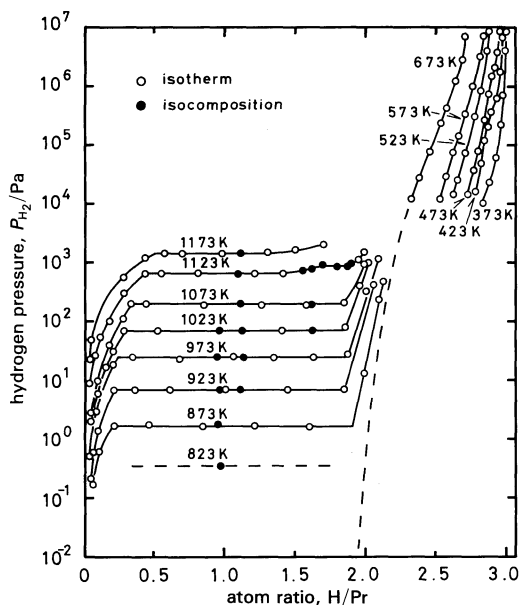


Fig. 3 Absorption isotherms for the Pr-H system.

四面体位置に水素が侵入した蛍石構造 (CaF_2) である⁽⁵⁾。 $C_{\text{H/M}}=1.8$ 以上では二水素化物相単相となり、さらに水素を吸収させた場合、水素は二水素化物相に固溶し吸収水素濃度の増加とともに平衡水素圧力は単調に上昇を始める⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

Pr-H 系ではこれまで $C_{\text{H/M}}=2 \sim 3$ の範囲は PrH_2 相に水素が固溶し、相変態が生じない領域と考えられており、Sm-H 系において SmH_3 相が析出、分解するときに見られるようなプラトー⁽⁷⁾は全く観測されていなかった。しかし、 P - C - T 曲線の測定範囲を広げ、各条件を十分調整することにより、水素吸収過程において、 $C_{\text{H/M}}=2.85 \sim 2.95$ の狭い範囲に傾きが非常に大きいプラトーを再現性良く観測することができた。Fig. 4 に $C_{\text{H/M}}=2 \sim 3$ の範囲における水素吸収 (a)-放出 (b) 両過程の P - C - T 曲線を示す。放出過程から測定を開始することにより、放出過程においても、 $C_{\text{H/M}}=2.80 \sim 2.95$ の範囲にプラトーらしきものを観測することができた。これは PrH_3 相の存在を示唆するものである。つまり、 $C_{\text{H/M}}=2.80 \sim 2.95$ で示されるプラトー領域は PrH_3 相の形成があるものと考えられる。また、プラトー領域における吸収過程と放出過程の平衡水素圧力の間、圧力比が 40 倍程度の圧力ヒステリシスが観測された。圧力ヒステリシス現象は Sm-H 系の $C_{\text{H/M}}=2 \sim 3$ の範囲や⁽⁷⁾、 LaNi_5 -H 系などの水素吸蔵合金⁽¹⁴⁾に一般的に見られる現象であり、その圧力比はそれぞれ 5 倍および 2 倍程度であるが、これらの値と比べると非常に大きい。ヒステリシス現象を説明するために、Flanagan と Clewley⁽¹⁵⁾ や Wicke と Blaurock⁽¹⁶⁾ がいくつかの理論を提案しているが、まだ十分な説明はなされてい

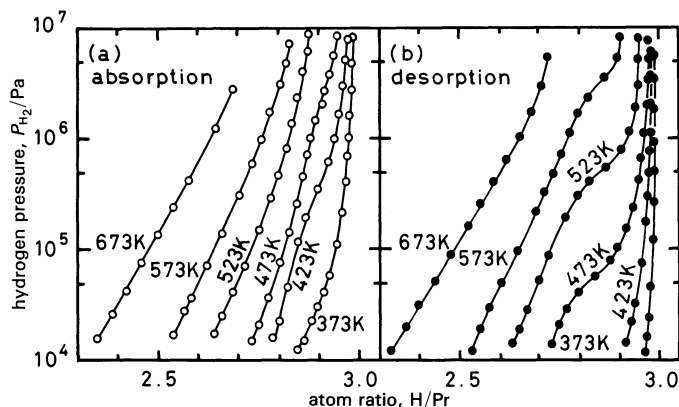


Fig. 4 Isotherms for the PrH₂-H system.

ない⁽¹⁷⁾.

これまで、他の研究者により Pr-H 系の $C_{H/M} > 2$ における P - C - T 測定においてプラトーが観測されなかった理由としては次のような 2 つの理由が考えられる。①本研究でプラトーが観測された 523 K 以下の温度領域では PrH₂ 相に対する水素の吸収-放出速度が遅くなり、なおかつプラトー領域での反応が非常に緩慢になることから、平衡到達まで長時間を必要とし、また気温の変化などが測定装置に影響を及ぼし、装置全体の温度勾配が変化することを考慮すると、これまでの測定では本当の平衡が得られなかったものであろう。また、②本研究においてプラトー領域が $C_{H/M} = 2.7 \sim 3.0$ の範囲に観測されたのに対し、これまでの測定は水素圧力、試料温度など測定条件の制約から、 $C_{H/M} < 2.7$ の範囲に限られていたこと⁽⁸⁾⁽⁹⁾、などが原因であったものと考えられる。

(2) Nd-H 系の P - C - T 曲線

Fig. 5 に $C_{H/M} = 0 \sim 3$ の範囲における Nd-H 系の P - C - T 曲線を示す。 $C_{H/M} = 0 \sim 2$ の範囲はガラス製ジーベルト型装置を用いて測定されたものであり⁽¹⁾⁽²⁾、 $C_{H/M} = 2 \sim 3$ の範囲は本研究において測定したものである。Nd は水素との反応において、Pr-H 系と同様の形態を示し、 $C_{H/M} = 0 \sim 2$ の範囲では低圧で非常に安定した蛍石構造を持つ NdH₂ 相を形成する⁽⁵⁾。 $C_{H/M} = 2 \sim 3$ における P - C - T 測定に関する報告はそのほとんどが NdH₂ 相に水素が固溶することを示しているが、わずかに Mintz 等が TG-DTA 測定による加熱過程、すなわち水素放出過程において、NdH₃ 相が面心立方晶構造を持つ NdH₂ 相に分解している領域であるプラトーを観測している⁽¹⁰⁾。しかしこの二水素化物相は高温で準安定相となるため冷却過程ではプラトーは観測されないとしている。

本研究では Fig. 5 に見られるように、 $C_{H/M} = 2.85 \sim 2.95$ において NdH₃ 相が析出しているものと考えられるプラトーを、再現性良く観測することができた。Pr-H 系と同じくプラトー領域の幅は狭く傾きも非常に大きい。

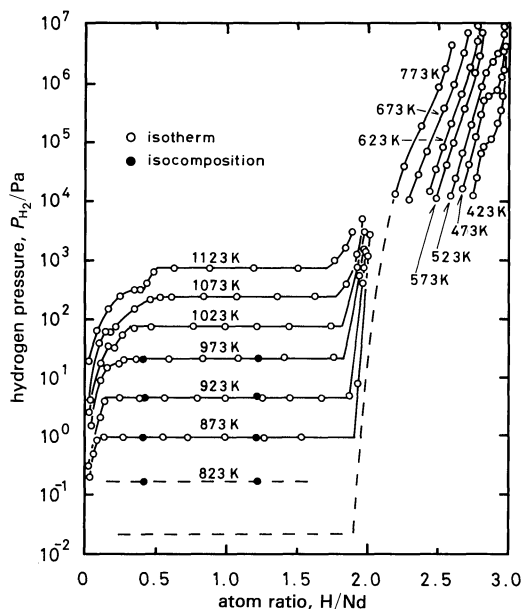


Fig. 5 Absorption isotherms for the Nd-H system.

Fig. 6 (a), (b) に $C_{H/M} = 2 \sim 3$ の範囲における水素吸収(a)-放出(b)両過程の P - C - T 曲線を示す。水素放出過程においても、 $C_{H/M} = 2.70 \sim 2.90$ の範囲に NdH₃ 相が分解していると考えられるプラトーを観測することができた。水素吸収過程におけるプラトーと比べると、幅も広く、傾きも小さくなっている。

Mintz 等⁽¹⁰⁾ の TG-DTA 測定法では温度を連続的に変化させたときの重量変化を測定するため、冷却速度が早すぎると III.1.(1) に述べたような原因から平衡状態が得られず、幅の広い水素放出過程のプラトーは観測できるが、幅が狭く傾きの大きい水素吸収過程のプラトーは観測できなかったものと考えられる。また、NdH₂ 相 + NdH₃ 相共存の平衡水素圧力にも圧力比が 30 程度度の非常に大きな圧力ヒ

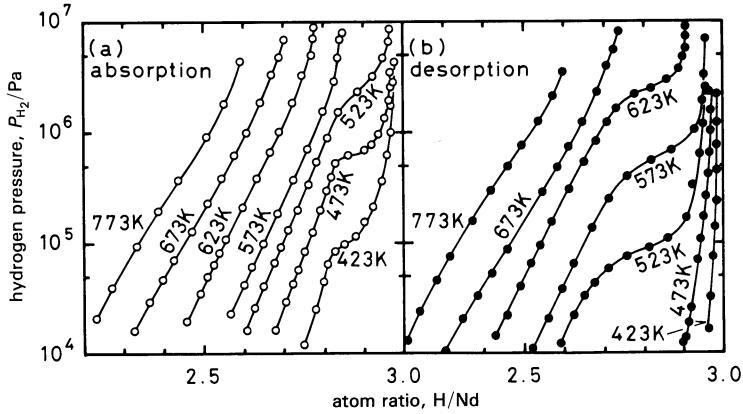


Fig. 6 Isotherms for the NdH₂-H systems.

ステリンスが観測された。

2. 熱力学的特性

Pr-H 系および Nd-H 系において、測定された *P-C-T* 曲線から三水素化物の生成、分解に関する相対部分モルエンタルピー (ΔH) および相対部分モルエントロピー (ΔS) を求めた。Sm-H 系⁽¹⁾⁽⁷⁾と共に **Table 1** に示す。各系とも水素放出過程における分解エンタルピー値が水素吸収過程における生成エンタルピー値より、1.5倍程度大きくなっている。各々の二水素化物の生成エンタルピー値⁽²⁾と比べると1/3~1/2の値であり、三水素化物は二水素化物に比べると熱力学的に不安定であることを示唆している。また、 $C_{H/M}=2\sim 3$ の範囲において、 ΔH および ΔS の値は濃度依存性を示し、水素固溶領域と2相共存領域では不連続に変化した。

3. X線回折

(1) SmH₃ 相の結晶構造

測定方法の確認のために三水素化物を形成することが確認されている Sm を選び、Sm-H 系の *P-C-T* 曲線から⁽⁷⁾、プラトー領域直前の組成である面心立方晶構造の SmH_{2.38} と最大限水素を吸収した最密六方晶構造の SmH_{2.99} の試料を作製し、X線回折測定を行った。その回折線プロフィールを **Fig. 7** に示す。それぞれ面心立方晶、最密六方

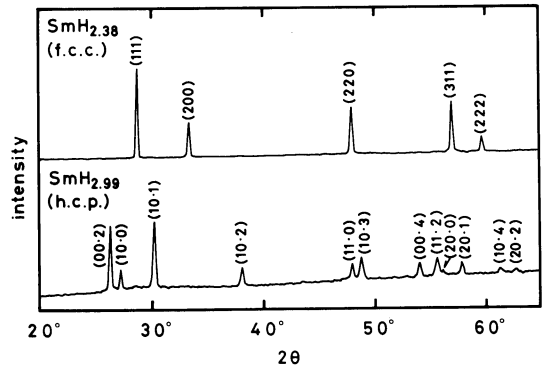


Fig. 7 Diffraction profiles of SmH_{2.38} and SmH_{2.99} at 303 K.

晶を示すシャープなピークのみが観測された。解析の結果、SmH_{2.38} の格子定数は $a=0.535$ nm であった。SmH₂ 相に水素を固溶させたとき、 $C_{H/M}=1.96$ から2.35に吸収水素濃度が増加するにしたがい、格子定数が $a=0.53737$ nm から 0.53507 nm に減少すると報告されているが⁽¹⁸⁾、本研究で得た値はその報告とよく一致した。同じく SmH_{2.99} の格子定数は $a=0.378$ nm、 $c=0.679$ nm、 $c/a=1.80$ であり、これまでの報告とよく一致した⁽⁶⁾⁽¹⁸⁾。よってこの方法で結晶構造の同定を行うことができることを確認した。

Table 1 Relative partial molar enthalpy ΔH and entropy ΔS for the Pr and Nd hydride formation and decomposition.

	ΔH (kJ/mol H ₂)	ΔS (J/K mol H ₂)		ΔH (kJ/mol H ₂)		ΔS (J/K mol H ₂)	
				abs.	des.	abs.	des.
PrH ₂ ⁽²⁾	-213	-153	PrH ₃	-62.8	88.6	-157	-181
NdH ₂ ⁽²⁾	-207	-141	NdH ₃	-54.5	89.9	-129	-170
SmH ₂ ⁽¹⁾	-197	-128	SmH ₃ ⁽⁷⁾	-74.6	79.6	-136	-133

(2) PrH₃ 相の結晶構造

本研究において測定された PrH₂-H 系の *P-C-T* 曲線からプラトー領域直前の組成を持つ PrH_{2.60} と最大限水素を吸収させた PrH₃ の組成を持つ試料を作製し、X 線回折測定を行った。その結果を Fig. 8 に示す。PrH_{2.60} の回折線プロファイルは面心立方晶を示す回折線ピークしか得られなかった。回折線プロファイルは Sm の場合と同様、非常にシャープであり、格子定数は $a=0.548$ nm であった。Pr の場合も吸収水素濃度が $C_{H/M}=1.96$ から 2.43 に増加すると、格子定数は $a=0.5519$ nm から 0.5485 nm に減少し、それ以上の組成では変化しないという報告とよく一致した⁽¹⁹⁾。

PrH₃ の X 線回折測定から面心立方晶の回折線ピークと共に最密六方晶の回折線ピークが初めて観測された。最密六方晶の格子定数は $a=0.389$ nm, $c=0.694$ nm, $c/a=1.78$ であり、PrH₃ 相の存在を確認することができた。ランタノイド金属の二および三水素化物の格子定数は原子番号の増加と共に減少しているが、PrH₃ 相の格子定数もこの傾向に一致し、これまでに報告されている三水素化物の格子定数と比べると一番大きな値を示した⁽⁶⁾。次に述べる NdH₂-H 系も含めて本研究で得られた格子定数の一覧を Table 2 に示す。

面心立方晶と最密六方晶の回折線ピークが同時に観測さ

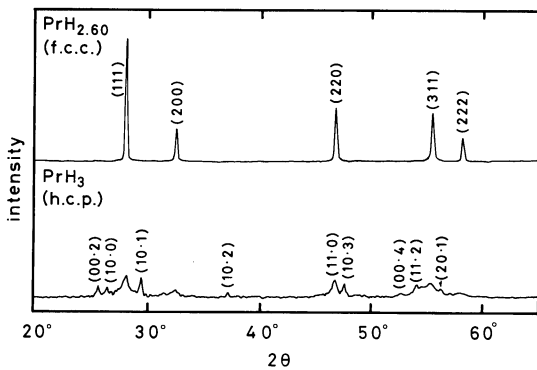


Fig. 8 Diffraction profiles of PrH_{2.60} and PrH₃ at 303 K.

Table 2 Lattice parameters of Pr, Nd and Sm trihydrides at 303 K.

		a (nm)	c (nm)	c/a	ref.
59	Pr	0.389 ± 0.001	0.694 ± 0.001	1.78	
60	Nd	0.385 ± 0.001	0.688 ± 0.001	1.79	(10)
		0.384	0.680	1.77	
		0.383	0.681	1.78	
62	Sm	0.378 ± 0.001	0.679 ± 0.001	1.80	(6)
		0.3782	0.6779	1.792	
		0.37870	0.67926	1.7934	

れたのは、PrH₃ の試料を反応管から取り出し、鉱油の中に浸したとき、水素を放出していることが観察されたことから考えると、X 線回折を行った試料は高压の水素雰囲気である反応管内では PrH₃ 単相であったが、取り出した直後から水素を放出してその一部が PrH₂ 相に分解し、二水素化物と三水素化物の 2 相が共存していたためと考えられる。また、各回折線ピークが非常にブロードなのは、分解が室温で起こったために、そのときに生じた結晶格子の歪が回復しなかったものと考えられる⁽²⁰⁾。SmH_{2.99} の場合、鉱油中での水素の放出は観察されず、X 線回折の結果からも分解による二水素化物相は認められなかった。これは SmH₂-H 系⁽⁷⁾の方がプラトー領域が広く、同一温度における平衡水素圧が低いため、分解しにくいものと考えられる。

(3) NdH₃ 相の結晶構造

Pr の場合と同様に *P-C-T* 曲線からプラトー領域直前の水素化物の組成を求め、NdH_{2.59} と最大限水素を吸収した NdH₃ の組成を持つ試料を作製し X 線回折測定を行った。その結果を Fig. 9 に示す。

Pr の場合と同様、面心立方晶構造を持つ NdH_{2.59} の回折線プロファイルは非常にシャープな回折線ピークを示し、格子定数は $a=0.543$ nm であった。NdH₂-H 系においても $C_{H/M}=1.99$ から 2.44 へ吸収水素濃度が増加すると、格子定数は $a=0.5466$ nm から 0.5430 nm へ減少すると報告されており⁽¹⁹⁾、本研究で得た値はこれとよく一致した。NdH₃ の回折線プロファイルはやはり二水素化物と三水素化物の共存を示し、各回折線ピークはブロードであった。NdH₂-H 系のプラトー領域も SmH₂-H 系⁽⁷⁾に比べると範囲は狭く、平衡水素圧力が高いため、分解しやすいものと考えられる。最密六方晶の格子定数は $a=0.385$ nm, $c=0.688$ nm, $c/a=1.79$ であった。この値は Mintz ら⁽¹⁰⁾の $a=0.384$ nm, $c=0.680$ nm や Muller ら⁽¹⁹⁾の $a=0.383$ nm, $c=0.681$ nm よりもやや大きい。しかし、これまで高温で準安定相を形成するため、特殊な条件でしか

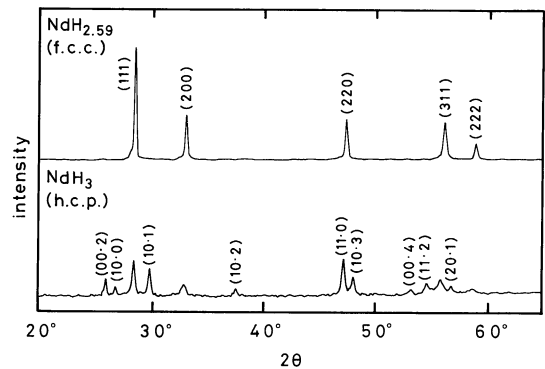


Fig. 9 Diffraction profiles of NdH_{2.59} and NdH₃ at 303 K.

NdH₃ 相は形成されないとされていたが⁽¹⁰⁾⁽¹⁹⁾, 水素圧力が高ければ, 試料を 800 K まで加熱しても, 面心立方晶から最密六方晶に結晶構造が可逆的に変態することが判った。

IV. 結 言

Pr-H 系および Nd-H 系の *P-C-T* 測定をステンレス製高圧用ジーベルト型装置を用いて行った。その結果, これまで PrH₂ 相に水素が固溶する領域であると考えられていた Pr-H 系の $C_{H/M}=2\sim 3$ の範囲に, プラトーを観測することができた。プラトー領域は水素吸収過程では $C_{H/M}=2.85\sim 2.95$, 水素放出過程では $C_{H/M}=2.80\sim 2.95$ の範囲に存在し, PrH₃ 相の析出-分解が起きていると考えられる。また, Nd-H 系においても水素吸収過程では $C_{H/M}=2.80\sim 2.95$ において, 水素放出過程では $C_{H/M}=2.70\sim 2.90$ において再現性良くプラトーを観測することができた。プラトー領域では水素吸収過程と水素放出過程の平衡水素圧力の間に非常に大きな圧力ヒステリシス現象が観測された。LnH₂ 相+LnH₃ 相共存の平衡水素圧力比は, Pr-H 系および Nd-H 系とも 30~40 倍程度であった。

P-C-T 曲線から求めた PrH₃ 相および NdH₃ 相の生成-分解エンタルピー値はそれぞれの二水素化物相の値と比べると 1/3~1/2 であり, 三水素化物相は二水素化物相と比べると熱力学的に不安定なものである。

PrH₃ および NdH₃ の X 線回折測定によると, *P-C-T* 曲線に観測されたプラトーは LnH₂ 相と LnH₃ 相の共存により生じることが確認された。Pr はこれまで軽ランタノイド金属に分類され, 基本的結晶構造の変化を伴う三水素化物相を形成しないものと考えられてきたが, *P-C-T* 測定の結果から判るように, PrH₂ 相に水素を固溶させていくと, 面心立方晶構造から最密六方晶構造を持つ PrH₃ 相に変わることが明らかになった。同じく軽ランタノイド金属に分類されてきた Nd についても, 再現性良く最密六方晶構造を示す NdH₃ 相の回折線プロフィールを得ることができた。その実験結果によって, 三水素化物相を形成しないか, 形成するかによって, 前者を軽ランタノイド金属, 後者を重ランタノイド金属に分類する従来の方法はあまり意味の無いものであると言える。また, 最密六方晶構造を持つ PrH₃ 相, NdH₃ 相の格子定数 (*a* および *c*) はランタノイド金属の二水素化物と同様, 原子番号が小さくなるにつ

れて大きくなり, 他の LnH₃ 相と同じ傾向を示した。

本研究を遂行するにあたり, 多くの御助言を頂きました大阪工業技術試験所 石川 博博士, 小黒啓介博士, 宮村弘氏に深く感謝致します。さらに, 細事にわたり多大な御協力を頂きました, 東海大学工学部金属材料工学科 多田政義助教授に感謝の意を表します。

文 献

- (1) H. Uchida, Y. C. Huang, M. Tada and K. Fujita: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **114**(1979), 51.
- (2) K. Fujita, M. Tada and Y. C. Huang: *Proc. 2nd Int. Symp. on Hydrogen in Metals*, Supplement to *Trans. JIM*, Japan Inst. Metals, **21**(1980), 137.
- (3) K. Toguchi, M. Tada and Y. C. Huang: *J. Less-Common Metals*, **88**(1982), 469.
- (4) C. E. Lundin: *Trans. Met. Soc. AIME*, **242**(1968), 903.
- (5) C. E. Holley, Jr., R. N. R. Mulford, F. H. Ellinger, W. C. Koehler and W. H. Zachariasen: *J. Phys. Chem.*, **59**(1955), 1226.
- (6) A. Pebler and W. E. Wallace: *J. Phys. Chem.*, **66**(1962), 148.
- (7) C. Ohki, M. Tada, H. H. Uchida, H. Uchida and Y. C. Huang: *J. Less-Common Metals*, **103**(1984), 103.
- (8) R. N. R. Mulford and C. E. Holley, Jr.: *J. Phys. Chem.*, **59**(1955), 1222.
- (9) C. E. Messer and M. K. Park: *J. Less-Common Metals*, **26**(1972), 235.
- (10) M. H. Mintz, Z. Hadari and M. Bixon: *J. Less-Common Metals*, **37**(1974), 331.
- (11) P. Knappe, H. Muller and H. W. Mayer: *J. Less-Common Metals*, **95**(1983), 323.
- (12) Y. C. Huang, M. Tada, T. Watanabe and K. Fujita, in T. Veziroglu and W. Seifrits (eds.), *Proc. 2nd World Hydrogen Energy Conf.*, Pergamon, Oxford, (1978), 1613.
- (13) N. Hosoda, H. Uchida, Y. Otani, T. Takahashi and E. Fromm: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **164**(1989), 1129.
- (14) F. A. Kuijpers and H. H. Van Mal: *J. Less-Common Metals*, **23**(1971), 395.
- (15) T. B. Flanagan and J. D. Clewley: *J. Less-Common Metals*, **83**(1982), 127.
- (16) E. Wicke and J. Blaurock: *J. Less-Common Metals*, **130**(1987), 351.
- (17) H. Uchida, K. Terao and Y. C. Huang: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **164**(1989), 1275.
- (18) O. Greis, P. Knappe and H. Muller: *J. Solid State Chem.*, **39**(1981), 49.
- (19) H. Muller, P. Knappe and O. Greis: *Z. Phys. Chem. N. F.*, **114**(1979), 45.
- (20) H. Uchida, H. H. Uchida and Y. C. Huang: *J. Less-Common Metals*, **101**(1984), 459.