— 論 文 —

(日本化学会誌, 1986, (10), p. 1357~1362)

© 1986 The Chemical Society of Japan

バナジウムまたはジルコニウムとチタン-コバルト-マンガン系およびチタン-コバルト-鉄系四元合金の水素吸蔵, 放出特性

(1986 年 3 月 20 日 受 理)

鈴木 博*・小黒啓介・加藤明彦・大角泰章**

中温域 (100~150°C) の熱を有効利用する金属水素化物ヒートポンプに利用するチタン系合金の特性改善を目的として, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ および $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}' = \text{V}, \text{Zr}$) の水素吸蔵, 放出特性について検討した。これらの合金は水素と容易に反応し, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{H}_{1.4}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.6}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{H}_{1.4}$ および $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.4}$ (水素含有量: 1.3, 1.4, 1.3 および 1.3 wt %) の水素化物を 120°C, 4 MPa で生成した。 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{-H}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{-H}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{-H}$ および $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{-H}$ 系の 120°C の解離圧は, 0.2, 0.15, 0.41 および 0.28 MPa で, 圧力-組成等温線から求めたエンタルピー変化は, -41.8, -46.0, -41.8 および -46.0 kJ/mol H_2 であった。 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ の圧力-組成等温線のプラトーは明瞭ではほぼ水平に近い。この合金はヒートポンプシステムの熱貯蔵材としての利用に適した特性を示した。

1 緒 言

中温域 (100~150°C) の熱の有効利用においては, この温度領域で水素の吸蔵および放出能力をもつ合金を用いたヒートポンプなどによるエネルギー変換法に期待が寄せられている。

TiFe 型の金属間化合物の中では, $\text{TiCo}^{1)}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}^{2)}$ および $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^{3)}$ が上記温度領域で優れた性質を有しているが, ヒートポンプなどへ適用させるには, 特性面で不十分な点も認められる。たとえば, これらの金属水素化物を用いたヒートポンプへの応用においては, 合金-水素系の圧力-組成等温線におけるプラトー領域の傾斜度や水素吸蔵時と放出時の圧力差であるヒステリシスの大きさなどが問題となる。これらの諸特性の改善を目指して, Ti-Co-Mn 系および Ti-Co-Fe 系の合金にバナジウムあるいはジルコニウムを添加することによる効果の検討を試みたので, それらの結果を報告する。

2 実 験 方 法

2.1 試料の調製

メタルは Ti 99.9%, Co 99.9%, Mn 99.99%, Fe 99.99%, V 99.8% および Zr 99.6% の純度のものを用いた。 TiCo , $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$, Ti-

$\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}$ および $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ などの組成になるようメタルを配合し, 島津デグサ弧光式高温真空溶解炉を用いて, 99.995% のアルゴン雰囲気中で溶解した。得られたボタン状の試料 (約 10 g) は 133.3×10^{-2} Pa の減圧下 950°C で 7 時間熱処理を行なった。

なお, $\text{TiCo}^{1)}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}^{2)}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}^{3)}$ についてはすでに報告されているが, 今回の四元合金との比較を行なうため同じ条件での熱処理試料を作成して測定した。

これらの合金の $\text{CuK}\alpha$ 線を用いた粉末 X 線回折像は, 図 1 のようであり, いずれも TiCo (立方晶) の回折像と若干異なるパターンも認められ, 構造や性質に多少変化が認められるのではないかと考えられる。

2.2 圧力-組成等温線の測定

水素化物圧力-組成等温線の測定に用いた装置の概略図を図 2 に示した。水素ガス導入部, 蓄圧器, 反応容器, 試料加熱装置 (油浴), 圧力測定部, 真空排気系などから構成されている。反応容器には SUS 316, 1/8 インチ管 (約 160 mm 長さ) を使い, 粉末試料 (120 メッシュ) 約 2 g を収納した。管の一方をセージロック・プラグで閉じ, 他方にはフィルターとして少量の合成繊維をつめて装置本体に連結した。一定量の水素をためる外系の容積が約 36 ml に対して, 反応容器空間部は 0.6 ml 前後であった。圧力はストレンゲージ式圧力変換器 (司測研 TJE/713) で検知し, デジタルマルチメーターで 0.1~0.01 mV (980~98 Pa) のオーダーまで読み取った。

活性化は 150°C で減圧脱ガス後 4 MPa の水素を導入し, 室温との間の温度昇降をくり返すことによって行なった。活性化試料について, 150°C 減圧処理による真空原点法⁴⁾で測定を行なった。

大阪工業技術試験所, 563 池田市緑丘

** 現在 技術コンサルタント, 243-02 厚木市飯山

1) 大角泰章, 鈴木 博, 加藤明彦, 中根正典, 三宅義造, 日化, 1979, 855.

2) Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato, M. Nakane, Y. Miyake, *J. Less-Common Met.*, 72, 79 (1980).3) H. Suzuki, Y. Osumi, A. Kato, M. Nakane, Y. Miyake, *ibid.*, 80, 179 (1981).

Fig. 1 X-ray diffraction patterns (CuK α)

1: TiCo, 2: TiCo_{0.5}Mn_{0.5}, 3: TiCo_{0.5}Mn_{0.5}V_{0.05}, 4: TiCo_{0.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}, 5: TiCo_{0.5}Fe_{0.5}, 6: TiCo_{0.5}Fe_{0.5}V_{0.05} and 7: TiCo_{0.5}Fe_{0.5}Zr_{0.05}

Fig. 2 Schematic diagram of the apparatus to determine pressure-composition isotherms

1: Hydrogen inlet, 2: Pressure accumulator, 3: Reactor, 4: Thermostat, 5: Thermocouple, 6: Pressure transducer, 7: Recorder, 8: Hydrogen outlet, 9: Leak valve, 10: Vacuum pump, Charge chamber

3 結果および考察

3.1 Ti-Co-Mn 系, Ti-Co-Fe 系四元合金の水素吸蔵特性

TiCo 系合金の活性化には、従来 200°C での脱ガスとその温度での水素加圧 (3 MPa) の方式が採用されてきた^{1)~3)}。今回は油浴を用いた実験のため、150°C での脱ガス処理と 4 MPa の水素圧による温度の昇降をくり返す処理を行なった結果、数回から 20 回程度で活性化が完了した。

TiCo_{0.5}Mn_{0.5}V_{0.05} および TiCo_{0.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05} の各温度における圧力組成等温線を図 3, 4 に示す。また、TiCo_{0.5}Fe_{0.5}V_{0.05} および TiCo_{0.5}Fe_{0.5}Zr_{0.05} についての測定結果を図 5, 6 に示した。これ

4) 野村 勁, 小野修一郎, 化学工学, 49, 630(1985)。

Fig. 3 Pressure-composition isotherms for hydrogen absorption-desorption in TiCo_{0.5}Mn_{0.5}V_{0.05}-H System; 1: 180°C, 2: 150°C and 3: 120°C Fig. 4 Pressure-composition isotherms for hydrogen absorption-desorption in TiCo_{0.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}-H System; 1: 180°C, 2: 150°C and 3: 120°C

らの結果から求めた水素吸蔵特性と熱力学的データを表 1 に一括して示した。表 1 には比較のため、TiCo, TiCo_{0.5}Mn_{0.5}, TiCo_{0.5}Fe_{0.5} など母合金の特性も併記しているが、これらは四元合金と同じ条件で熱処理した試料を用いて、今回測定した結果である。各試料の 120°C, 4 MPa での金属水素化物組成は、TiCoH_{1.5}, TiCo_{0.5}Mn_{0.5}H_{1.4}, TiCo_{0.5}Mn_{0.5}V_{0.05}H_{1.4}, TiCo_{0.5}Mn_{0.5}Zr_{0.05}H_{1.6}, TiCo_{0.5}Fe_{0.5}H_{1.3}, TiCo_{0.5}Fe_{0.5}V_{0.05}H_{1.4} および TiCo_{0.5}Fe_{0.5}Zr_{0.05}H_{1.4} であった。表中のプラトーの傾斜は、放出曲線について ΔP (MPa)/(H/M) で示される値であり、 ΔP はプラトー領域の圧力差、(H/M) は水素濃度で水素原子と金属の原子数の比を表わしている。この値はゼロのときはプラトーは水平であり、1 に近づくにつれて傾斜が大きくなる。また、ヒステリシスファクターは $\ln(P_a/P_d)$ (P_a : 吸蔵圧, P_d : 放出圧) で表わされる値であり、

Table 1 Properties for $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}\text{-H}$ and $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}\text{-H}$ system at 120°C ($\text{M}'=\text{V, Zr}$ or none)

No.	Composition of alloy	Hydrogen content (wt%)	Effective hydrogen content (wt%)	Desorption pressure (MPa)	Plateau ^{a)} slope	Hysteresis ^{b)} factor	ΔH° (kJ/mol ⁻¹)
1	TiCO	1.4	0.73	0.075	0.17	0.20	-54.3
2	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	1.3	0.75	0.24	0.24	0.13	-41.0
3	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}$	1.3	0.80	0.20	0.37	0.19	-41.8
4	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$	1.4	0.69	0.15	0.24	0.25	-46.0
5	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$	1.2	0.98	0.46	0.18	0.22	-41.8
6	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}$	1.3	0.96	0.41	0.22	0.22	-41.8
7	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$	1.3	0.90	0.28	0.080	0.22	-46.0

a) $\Delta P/(\text{H/M})$; ΔP : Dissociation pressure difference on pressure-composition isotherm (MPa), (H/M): Hydrogen concentration defined by atomic ratio of hydrogen to metal.

b) $\ln(P_a/P_d)$; P_a : Absorption plateau pressure, P_d : Desorption plateau pressure.

Fig. 5 Pressure-composition isotherms for hydrogen absorption-desorption in $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{-H}$

System; 1: 180°C , 2: 120°C and 3: 100°C

Fig. 6 Pressure-composition isotherms for hydrogen absorption-desorption in $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{-H}$

System; 1: 150°C , 2: 120°C and 3: 100°C

Fig. 7 Temperature dependence of desorption pressure of $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ and $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V, Zr}$ or none) at $(\text{H/M})=0.3$

この値がゼロのときはヒステリシスはまったく認められない。プラトーの傾斜が大きいと、合金を組み合わせてヒートポンプを構成するさいに、移動する水素量に影響するため効率が悪くなる。一方、ヒステリシスが大きくなると、水素圧がとりにくくなり、使用温度領域に制約を受けやすい。

VおよびZrを添加した合金はいずれも母合金の水素吸蔵量を大きく変化させることなく解離圧を低下させることができる。Vを添加した合金では有効水素吸蔵量が増加し、一方、Zrを添加した合金ではプラトー領域が平坦化する傾向が認められた。

各合金のこれらの諸特性について検討すると、まず有効水素吸蔵量では $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 系合金はすべて 0.9 wt% 以上である。プラトーの傾斜は、 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ の場合、0.080 ともっとも良好な値を示したが、ほかは全体に大きな値を示しており、Vの添加合金は母合金よりむしろ大きくなる傾向が認められた。ヒステリシスファクターはすべて 0.25 以下であり、 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 系合金は $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ 系合金より小さい値を示している。標準エンタルピー変化はすべて -41.8 kJ/mol H_2 前後であった。これらの合金の中で $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ は、プラトー領域の幅が広く、傾斜が小さい合金として注目される。

Fig. 8 Pressure-composition isotherms for hydrogen desorption in $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$ or none)-H system at 120°C

1: TiCo , 2: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$, 3: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}$, 4: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$

Fig. 9 Pressure-composition isotherms for hydrogen desorption in $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$ or none)-H system at 120°C

1: TiCo , 5: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, 6: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}$, 7: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$

3.2 各種合金の特性の比較

TiCoMn 系ならびに TiCoFe 系四元合金の有効水素量は各合金のそれとほぼ同等の値を保持していることが認められる。

図7は (H/M) が 0.3, すなわちプラトーのほぼ中央における水素放出時の圧力と温度との関係を各種合金について示したものである。 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$) と $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$) とでは、大きな圧力の差がみられる。また、 $\text{M}'=\text{V}$ の場合にはわずかに圧力が下がり、 $\text{M}'=\text{Zr}$ の場合は、少量添加によって大きく圧が低下することが示されている。

図8に TiCoMn 系各合金の 120°C における放出時の圧力-組成等温線を TiCo のそれとともに示した。吸蔵量を示す全体の幅はほとんど変わらないが、プラトーが大きく曲っているのが認められる。

Fig. 10(a) Pressure-composition isotherms for hydrogen absorption-desorption in $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$ or none)-H system at 120°C

2: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$, 3: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}$, 4: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$

Fig. 10(b) Pressure-composition isotherms for hydrogen absorption-desorption in $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$ or none)-H system at 120°C

5: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$, 6: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}$, 7: $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$

図9には TiCoFe 系合金の 120°C における放出時の圧力-組成等温線を示したが、この合金系では吸蔵量を示す全体の幅も広いうえ、比較的平坦なプラトーを示している。

図10(a)は $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ 系合金、図10(b)は $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ 系合金のヒステリシスを比較したものである。これらの合金のヒステリシスは小さい部類に入るが、いずれもほぼ同様であり、V や Zr の添加によってヒステリシスの変化はないとみられる。

Fig. 11 Pressure-composition isotherms for hydrogen absorption-desorption in $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{-H}$ system at 120°C and $\text{LaNi}_5\text{-H}$ system at 60°C

Table 2 Plateau shape of isotherms of $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ and $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$ or none)

No.	Composition of alloy	Amount of absorption hydrogen (wt%)	
		($\Delta \ln P=0.5$)	($\Delta \ln P=0.3$)
1	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$	0.56	0.44
2	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}$	0.46	0.28
3	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$	0.57	0.39
4	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$	0.72	0.43
5	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}$	0.67	0.42
6	$\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$	0.95	0.74

図6にみられる $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ 合金の各温度における圧力-組成等温線は、プラトーの形状がとくに優れており、 $100\sim 150^\circ\text{C}$ でプラトーの幅ならびにその形状に大きな差は認められない。そのため、これらの温度範囲での利用が期待される。

図11は $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ のプラトーを評価するため、 LaNi_5 の圧力-組成等温線との比較を行なったものである。 LaNi_5 は 60°C 、 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ は 120°C のものを示している。ヒートポンプなどへの応用においては、プラトーの傾きの小さい、すなわち、小さな圧力差によって多くの水素吸蔵あるいは放出を行なうことが求められる。この例のように直線的なプラトーを示す場合は、表1で示されたようなプラトーの傾斜度が指標となるが、 TiCoMn 系合金の圧力-組成等温線で示されるような曲線的なプラトーでは、うまく比較ができない。そこでプラトーの形状の比較評価のための量的な指標として、圧力差を決めて、この圧力差によって吸蔵あるいは放出し得る水素量によって示すことを試みた。すなわち、水素圧力の変化幅、 $\Delta \ln P = |\ln(P_1/P_2)|$ の値を0.3または0.5と規定し水素量を求めた。図11には水素吸蔵量

圧力-組成等温線から得られた指標となる水素量が示されており、圧力変化幅0.3の場合 LaNi_5 は1.04 wt%， $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ は0.74 wt%であった。

表2は $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ 系合金および $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ 系合金のプラトーの形を新規の指標で示したものであり、この値が大きいほど効果的な吸・放出が行なえる。この表から、 TiCoFe 系合金の値は TiCoMn 系合金のよりも総じて大きく、 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ がもっとも大きい。また $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ の値は、もっとも小さい $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}$ の値にくらべて2倍以上であるなどが読み取れる。

この表示法は、直接合金の水素吸蔵能力が見積れるため、ヒートポンプなど、ある種用途への合金利用にさいしては、合金性能の評価に役立つと考えられる。

4 結 言

$\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ および $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$) 系合金の水素吸蔵特性ならびに熱力学的データを得た。これらの合金は母合金 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}$ 、 $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ の有効水素量に関する特性を保持しつつ、解離圧-温度特性はVの場合にはわずかに、Zrの場合には大きな低下がみられた。Zrを含むことによってより高温での利用に適する特性への変化を示した。ヒステリシスはいずれも小さい部類に属するが、 TiCoMn 系四元合金は母合金よりやや大きくなる傾向がみられ、 TiCoFe 系四元合金では母合金とほぼ同等であった。平衡圧のプラトー領域の傾きは TiCoMn 系四元系合金より TiCoFe 系四元系合金の方が小さく、なかでも $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ がもっとも小さいという優れた特性を示した。この合金はヒートポンプの蓄熱材料として有望と考えられる。

(1983年9月、化学工学協会第17回秋季大会にて発表)

Hydrogen Absorption-Desorption Characteristics of Titanium-Cobalt-Manganese and Titanium-Cobalt-Iron Quarternary Alloys

Hiroshi SUZUKI*, Keisuke OGURO, Akihiko KATO, and Yasuaki OSUMI**

Government Industrial Research Institute, Osaka ;

Midorigaoka, Ikeda-shi 563 Japan

*** Technical Consultant ; Iiyama, Atugi-shi 243-02 Japan*

The hydrogen absorption and desorption characteristics of $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ and $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{M}'_{0.05}$ ($\text{M}'=\text{V}, \text{Zr}$) were investigated. These alloys reacted readily with hydrogen to form hydrides such as $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{H}_{1.4}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.6}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{H}_{1.4}$ and $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{H}_{1.4}$ (hydrogen content : 1.3, 1.4, 1.3 and 1.3 wt%, respectively) under hydrogen pressure of 4 MPa at 120°C.

For $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{-H}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{-H}$, $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{V}_{0.05}\text{-H}$ and $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}\text{-H}$ systems, the dissociation pressures at 120°C were 0.2, 0.15, 0.41 and 0.28 MPa, respectively and the enthalphy changes on hydride formation determined from the dissociation isotherms were -41.8, -46.0, -41.8 and -46.0 kJ/mol H_2 , respectively.

The pressure-composition isotherm of $\text{TiCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Zr}_{0.05}$ had a part of plateau, the slope of which was very close to zero. This alloy proved to have suitable property as a heat storage material in a heat pump system.