

## 論文

# Pd-Pt合金の水素同位体吸蔵—放出特性

安松 拓洋 ・ 原 正憲 ・ 松山 政夫 ・ 渡辺 国昭

富山大学・水素同位体機能研究センター

〒930 富山市五福3190

## Absorption and Desorption of Hydrogen Isotopes by Palladium-Platinum Alloys

Takuyo YASUMATSU, Masanori HARA, Masao MATSUYAMA, Kuniaki WATANABE

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930, Japan

(Received January 8, 1998 ; accepted March 9, 1998)

### Abstract

Absorption and desorption of hydrogen isotopes by Pd-Pt alloys are studied to find appropriate column materials for the self-developing gas chromatography around room temperature for hydrogen isotope separation. The equilibrium pressure of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> increased with increasing Pt contents in the alloys in the range from 0 to 10 at% Pt, indicating that the free energy of hydrogen absorption and hydride formation decreased with Pt contents. It was found that the decrease in the free energy change is principally due to the decrease in the heat of absorption and hydride formation ; the entropy change was kept almost constant irrespective of the alloy composition.

On the other hand , the isotope effect evaluated from the ratio between the plateau pressures of H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> was not much dependent on the alloy composition , indicating that any alloy investigated will be applicable as a separation column, depending on operation conditions of the self-developing gas chromatography.

## 1. 結 言

21世紀のエネルギー源として大きな期待が寄せられている核融合炉では、重水素とトリチウムが燃料として用いられる。重水素はもとよりトリチウムは放射性であるので、その大量使用に際しては安全性確保が不可欠である。従って、トリチウム使用に関わる安全性の確保技術に社会的関心が高まりつつあるが、水素同位体分離は安全確保とともに資源の有効利用を図るための要となる課題である。

水素同位体分離は従来より活発に研究されており、現在のところ核融合炉には深冷分離および熱拡散法が有用とされている<sup>1)</sup>。それに加えて原理及び装置構成が簡単であり、従って操作性の良いガスクロマトグラフ法（GC法）も有望視されている<sup>1)</sup>。水素同位体分離を目的としたガスクロマトグラフ法は大きく分けて二つに分類できる。その一つは物理吸着の同位体効果を、他方は金属水素化物生成時の同位体効果を利用するものである。前者は液体窒素等の寒剤を要するために周辺の装置や操作が煩雑になるといった難点がある。他方、金属水素化物を利用する方法では、室温付近で水素化物を形成する反応を利用できるため、装置および操作が比較的簡単である。この手法による同位体分離では従来、室温付近で大きな同位体効果を示すPdが分離材として用いられてきた<sup>2,3)</sup>。

しかしながらPdの水素化物生成熱は比較的大きく安定な水素化物を形成するため、カラム材に吸蔵された水素を放出させるためには置換ガスが必要となる。当センターではそれに代わり得るものとしてPd-Pt合金（8at.%Pt）をGCの充填材とする、室温付近での分離操作可能な自己展開型ガスクロマトグラフ法（Self-Developing Chromatography）を開発したが<sup>4)</sup>、より優れた充填材を開発することにより一層の性能向上を期待できる。本研究では分離材開発の指針を得るために、まず合金組成による水素化物生成の自由エネルギー変化および同位体効果の変化を系統的に検討した。

## 2. 実験方法

### 2-1. 合金作成

合金作成の素材であるPd及びPtはニラコ社製Pd板およびPt板を用いた。各素材を切断し、PdおよびPt板を所定の組成となるように秤量混合し、アーク溶解炉で溶解した。アーク溶解の際はチャンバー内を $5.0 \times 10^{-6}$ Torr以下に真空引きした後、アルゴンを導入し、チャンバー内をアルゴン雰囲気にした。この操作を4回以上繰り返した。次に酸

素ゲッター用のTiにアークを飛ばし残留酸素を取り除き, PdとPtの混合物をアーク溶解した. アーク溶解は合金の均一化を図るため, 最低5回反転させながら行った. アーク溶解により得たPd-Pt合金のボタン状インゴットを室温で圧延機により厚さ約1mmに圧延した後, 平ヤスリで削り100~200メッシュ粉末にした. なお, Pd試料はPd-Pt合金の作成に用いたPd板を平ヤスリで削り, 100~200メッシュ粉末にしたものである.

冷間加工の影響を知るため, 焼き鈍し試料も調整した. 即ち, 冷間加工したPd-8at. %Pt合金粉末の一部を真空下で2時間, 850°Cに加熱し, それを焼き鈍し試料とした.

なお, X線回折装置により回折パターンを測定し試料の合金化を確認するとともに, ICP(Radiofrequency Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry)法により組成分析を行った.

## 2-2. 吸蔵等温線および放出等温線の測定法

吸蔵-放出等温線の測定はジーベルツ法により行った. PCT測定装置の概略図をFig. 1(a)に示す. この装置はガス供給部, 測定部および排気部から構成されている. 測定部はFig. 1(b)に示すように圧力計, 標準容積, ニードルバルブおよび電磁バルブで構成され, それぞれがステンレス管でつながれている. また反応容器はFig. 1(c)に示すものであり, 直径6.35mmのステンレススチール管である. 温度調節は, 0~80°Cの範囲を水槽で, 100~200°Cの範囲を電気炉を用いて行った. なお, 温度保持精度は水槽 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ , 電気炉 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 以内である.

100~200メッシュに粉末化した試料, 約1.5gを反応容器に入れ, 測定前に水素吸蔵-放出を繰り返した. これは反応速度を速やかにするとともに, 吸蔵-放出特性を安定化するためである.

また等温線の測定に際しては, その都度250°Cで2時間の真空排気を行い, 試料中の水素を放出させて水素吸蔵量および圧力の原点とした. 次にガス供給部より一定量の水素をサンプル管に導入し, 吸蔵等温線を測定した. 吸蔵等温線の測定終了後, 排気部のロータリーポンプで一定量の水素を順次排気し, 放出等温線を測定した. 平衡到達の判定は水素導入後(あるいは排気後)一定間隔で圧力を測定し, その圧力変化が無くなった時とした. なお, 測定に用いた水素の純度は軽水素99.9999%, 重水素99.6%以上である.

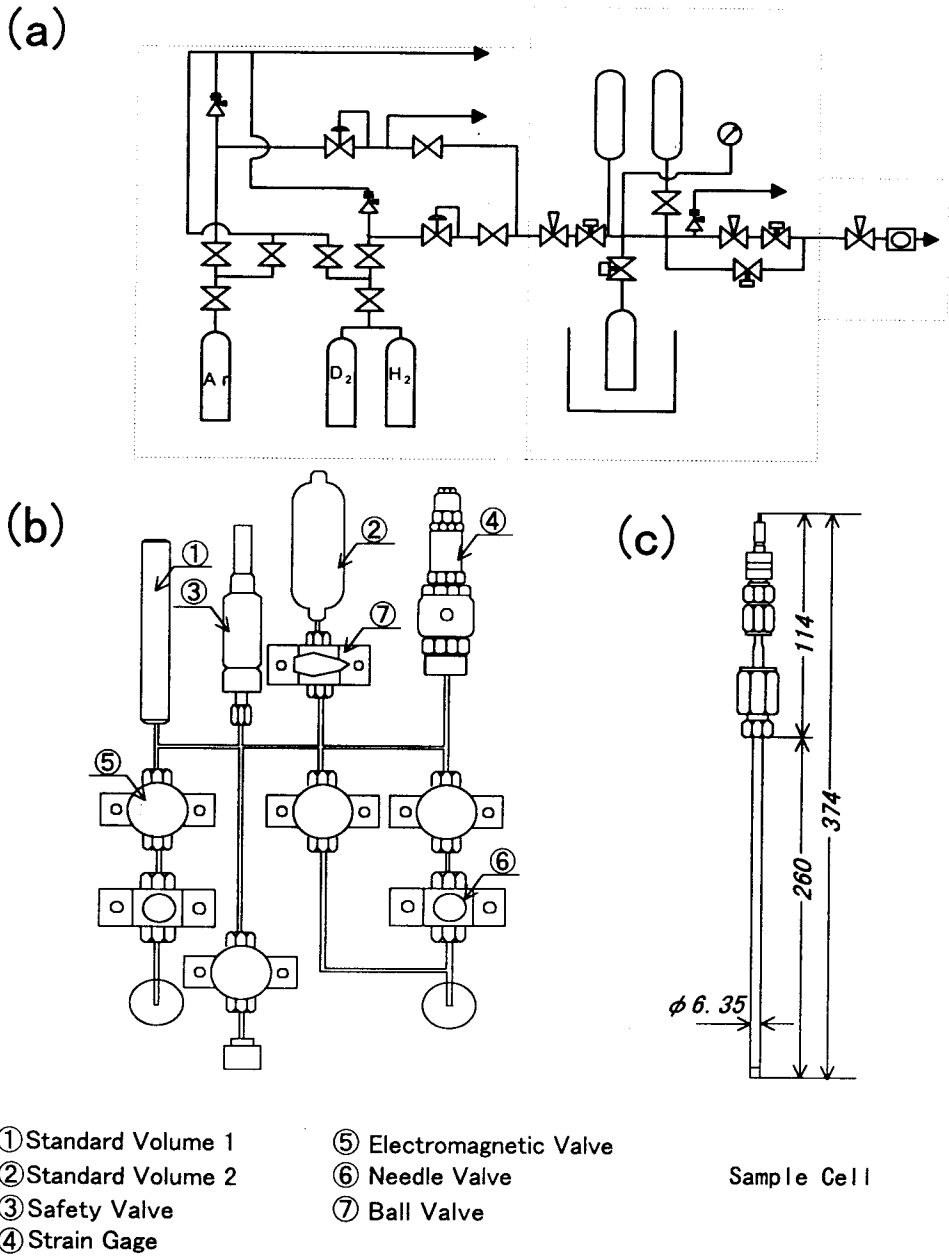


Fig.1 Schematic diagrams of PCT device.

(a)Block diagram, (b)Details of the measurement part, (c)Sample cell

### 3. 結果及び考察

#### 3. 1. 合金の組成およびX線回折

ICP法により求めた合金の組成をTable 1に示す。作成した合金は、概ね混合比と一致し、所定の組成比となっていることが確認された。次に、X線回折のピークから求めたPdおよびPd-Pt合金の格子定数をTable 2に示す。Pd-Pt合金の格子定数はPdとほぼ同じであるが、Pt組成の増加により僅かながら大きくなる傾向が認められた。Raub and Worwag とも同様の傾向を見出している<sup>5)</sup>。また、格子定数はFlanaganらの値<sup>6)</sup>とよく一致した。

Table 1 Chemical composition of the alloys determined by ICP

Sample	Atomic percents of Platinum in Pd-Pt alloys
Pd-4at.%Pt	3.88
Pd-8at.%Pt	8.05
Pd-10at.%Pt	9.83

Table 2 Lattice parameters of the alloys, palladium and platinum.

Sample	Atomic ratio(at.%)	Lattice parameter(Å)	Ref.
Pd-Pt alloys	2.8	3.890	ref. 6
	4	3.889	This work
	5.7	3.891	ref. 6
	8	3.892	This work
	8.8	3.892	ref. 6
	10	3.893	This work
	12	3.893	ref. 6
	15.4	3.892	ref. 5
Pd		3.891	This work
		3.891	ref. 6
Pt		3.924	ref. 6

### 3. 2. 冷間加工試料と焼き鈍し処理試料

測定に用いた試料は全て冷間加工した合金より調整したものである。そこで冷間加工の影響を知るため、焼き鈍しを行った試料との比較を行った。Fig.2に冷間加工および焼き鈍し処理したPd-8at.%Pt合金での軽水素の吸蔵等温線を示した。両者を比較すると、吸蔵量に僅かな相違がみられるが、プラトー圧には大きな違いはない。また水素濃度0.2(H/Pd<sub>0.92</sub>Pt<sub>0.8</sub>=0.2)のときの水素化物生成のエンタルピー変化 ( $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ ) 及びエントロピー変化 ( $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ ) の値にも、有意な差はみられなかった。吸蔵量の僅かな変化は、室温圧延、粉末化という一連の操作により冷間加工した合金は格子欠陥及び転位サイトができたためと考えられる。

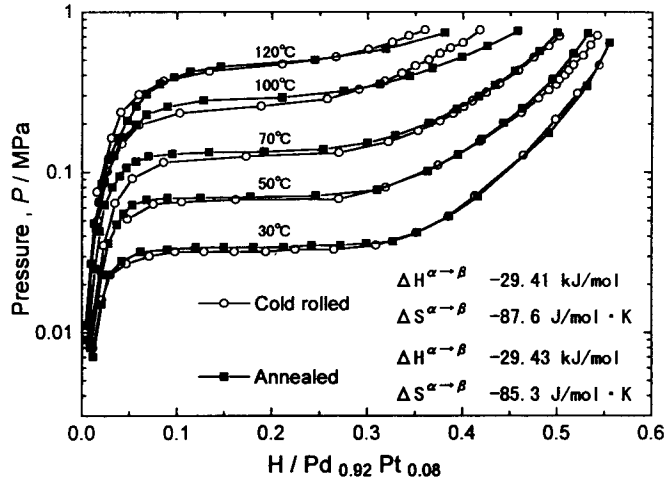


Fig.2 PCT-curves for the cold rolled Pd-8at.%Pt alloy and the annealed Pd-8at.%Pt alloys.

### 3. 3. Pd及びPd-Pt合金における水素同位体の吸蔵-放出等温線

Fig. 3, Fig. 4にPdにおける軽水素および重水素の吸蔵等温線を示す。軽水素および重水素とも水素濃度(H, D/Pd)0.5~0.55の範囲で比較的幅広く平坦なプラトーをもつが、プラトー幅は温度の上昇とともに減少した。プラトー圧は、軽水素で温度70~220°Cの範囲で0.015~0.6MPa、重水素では温度40~160°Cで0.02~0.6MPaであった。また軽水素および重水素等温線を同温で比較すると、重水素のプラトー圧( $P_{D_2}$ )は軽水素のプラトー圧( $P_{H_2}$ )よりも常に高く、 $P_{D_2} > P_{H_2}$ の関係がみられた。ここで得られた結果は従来報告されているもの<sup>7)~9)</sup>と良く一致した。Fig. 5, Fig. 6にPd-4at.%Pt合金における軽水素および重水素の吸蔵等温線を示す。4%Pt合金は水素濃度0.05~0.5の範囲でプラトーを示した。Pdの等温線と比較すると、プラトー領域が若干狭くなるとともに、勾

配が大きくなる傾向を示した。また、プラトー圧はPdのそれよりも高くなるが、 $P_{D_2} > P_{H_2}$ の順位に変化はなかった。

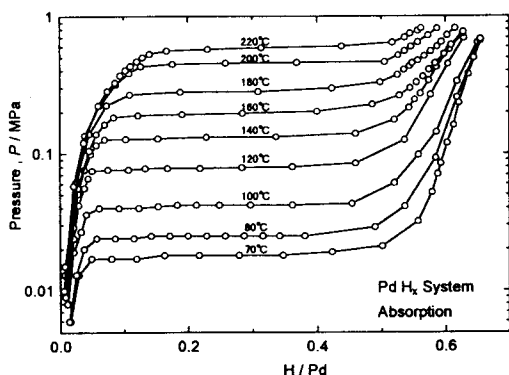


Fig.3 Absorption isotherms of the system PdH<sub>x</sub>

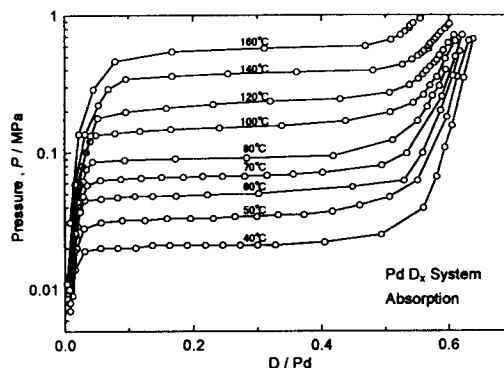


Fig.4 Absorption isotherms of the system PdD<sub>x</sub>

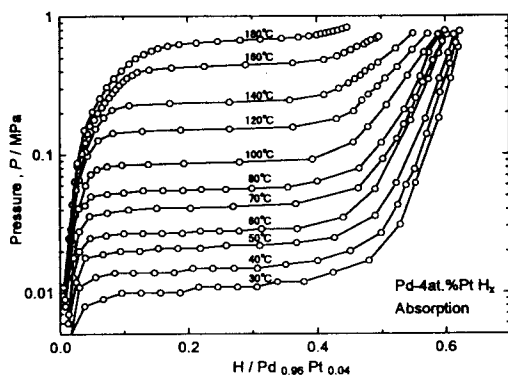


Fig.5 Absorption isotherms of the system Pd-4at.%Pt

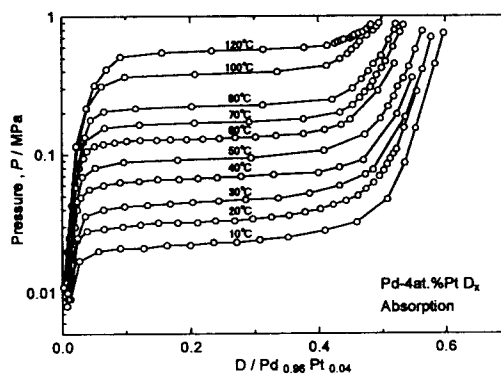


Fig.6 Absorption isotherms of the system Pd-4at.%Pt D<sub>x</sub>

以下、Pd-8at%Ptでの軽水素および重水素の等温線をFig. 7, Fig. 8に、Pd-10at.%Pt合金での等温線をFig. 9, Fig. 10に示す。これらの図にみられるようにPt組成の増加により、プラトー幅は一層狭まり、その領域での勾配も更に大きくなる。また平衡圧の増加傾向が一層顕著になる。

なお、水素吸蔵-放出による微粉化等の影響を見るために再現性をとり、初回のデータと十数回吸蔵-等出等温線の測定を行った後のデータを比較したが、有意の差は見られなかった。

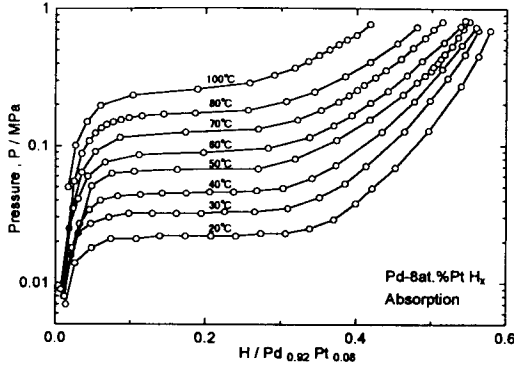


Fig. 7 Absorption isotherms of the system Pd-8at.%Pt H<sub>x</sub>

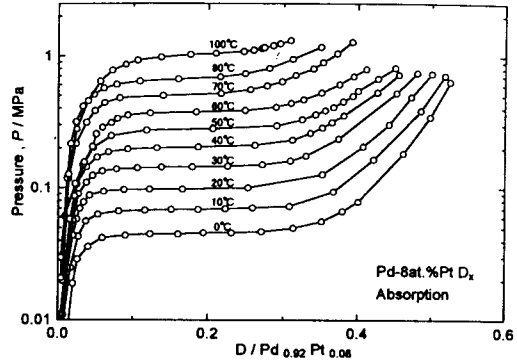


Fig. 8 Absorption isotherms of the system Pd-8at.%Pt D<sub>x</sub>

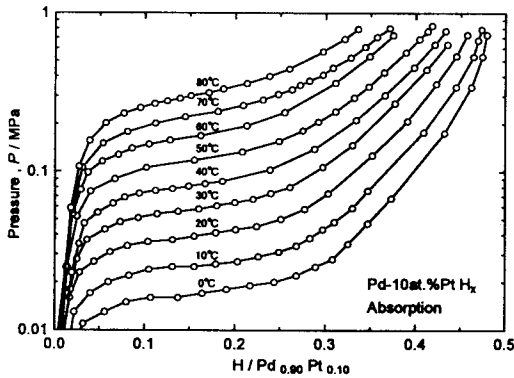


Fig. 9 Absorption isotherms of the system Pd-10at.%Pt H<sub>x</sub>

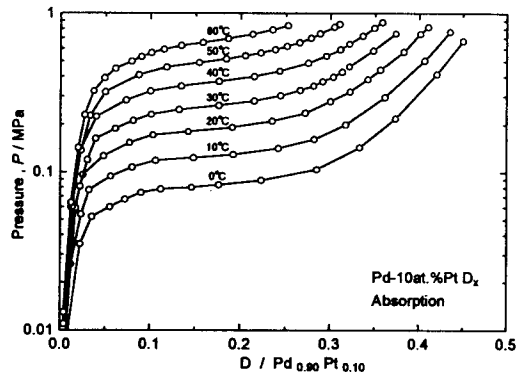


Fig. 10 Absorption isotherms of the system Pd-10at.%Pt D<sub>x</sub>

Fig. 11は、等温線にみられる合金組成の影響をより明瞭にするために、343KにおけるPd及びPd-Pt合金の軽水素吸蔵等温線を比較したものである。図より上に述べた傾向、即ちPt組成の増加に伴いプラトー圧が高くなるとともに、その勾配は大きくなる様子が明確である。またプラトー幅の減少は、 $\alpha$ 領域の僅かな増加に加えて、とくに $\beta$ 領域での水素濃度減少が寄与していることが分かる。すなわちPt組成の増加により生成する金属水素化物中の水

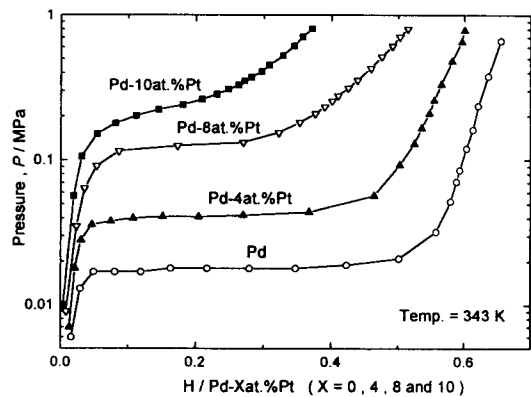


Fig. 11 Comparison of the hydrogen absorption isotherms of pure Pd and 4, 8 and 10at.%Pt alloys at 343 K.



素濃度が減少するとともに、反応の自由エネルギー変化が小さくなることを示唆している。

この様な合金化による影響を定量的に評価するために、水素濃度0.2の点をプラトー域の代表点とし、その圧力を温度の逆数に対しプロット (Van't Hoff plott) した。その結果をFig. 12およびFig. 13に示す。図のように、何れの試料、ガスについても広い温度域で良い直線性を示した。これらの直線の傾きから水素化物生成のエンタルピー変化 $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ を、またY軸切片よりエントロピー変化 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ を求めた。同様に放出等温線から $\Delta H^{\beta \rightarrow \alpha}$ および $\Delta S^{\beta \rightarrow \alpha}$ を求めた。その結果をTable 3, Fig. 14に示した。図からPd-Pt合金の水素化物生成の $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ はPt組成の増加とともにほぼ直線的に減少するが、 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ はPt組成に依存せずほぼ一定値であることが知られた。Pd-Pt合金の水素化物生成の熱力学的データをFlanaganらは電気化学的手法により求めているが<sup>9)</sup>、図にはその結果も示してある。その結果と今回得た結果とを比較するとほぼ直線的に減少するといった傾向は一致したが、 $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ の値は異なる。電気化学的手法は、平衡圧を平衡電極電位差 ( $\Delta E$ ) からネルンストの式より平衡圧を求め、そこから熱力学的データを求めるといった間接的な解析が必要である。またこの手法は水溶液を用いるため測定は狭い温度域に限定されている。Flanaganのデータは、温度範囲0~50℃で行われたものであり、ある程度の誤差が含まれると考えられる。

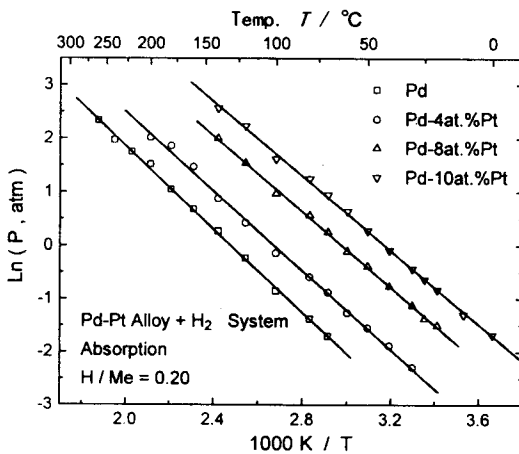


Fig.12 Van't Hoff plot for protium absorption by Pd and Pd-Pt alloys in the two-phase region  $\alpha \rightarrow \beta$ .

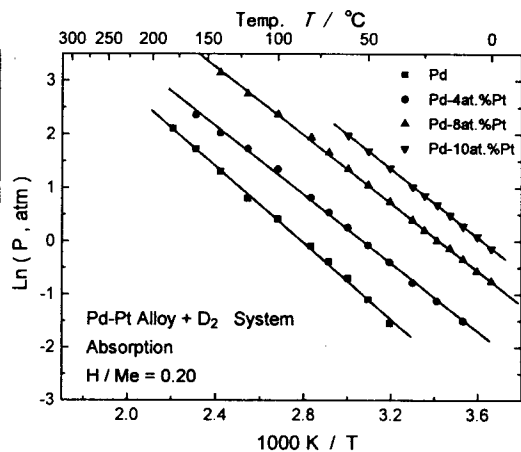


Fig.13 Van't Hoff plot for deuterium absorption by Pd and Pd-Pt alloys in the two-phase region  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Table 3. Enthalpies and entropies for Pd and Pd-Pt alloys in the two-phase region.

	$\Delta H^{\alpha-\beta}$ (kJ/mol $X_2$ )	$\Delta S^{\alpha-\beta}$ (J/K · mol $X_2$ )	$\Delta H^{\beta-\alpha}$ (kJ/mol $X_2$ )	$\Delta S^{\beta-\alpha}$ (J/K · mol $X_2$ )	Reference
PdH <sub>0.2</sub>	-33.1	-82.2	40.2	94.7	This work
PdD <sub>0.2</sub>	-29.8	-83.2	35.1	91.6	
PdH	-37.4	-92.5	39.0	92.5	Ref. 7
PdD	-33.6	-93.3	35.4	93.4	
PdT	-	-	33.3	91.7	
Pd-4at. %Pt H <sub>0.2</sub>	-30.9	-82.6	37.4	97.9	This work
Pd-4at. %Pt D <sub>0.2</sub>	-26.7	-81.9	31.6	93.1	
Pd-8at. %Pt H <sub>0.2</sub>	-29.4	-87.6	31.3	93.1	This work
Pd-8at. %Pt D <sub>0.2</sub>	-26.4	-90.4	28.3	96.1	
Pd-10at. %Pt H <sub>0.2</sub>	-28.9	-91.7	30.7	97.3	This work
Pd-10at. %Pt D <sub>0.2</sub>	-26.6	-96.5	25.0	97.5	

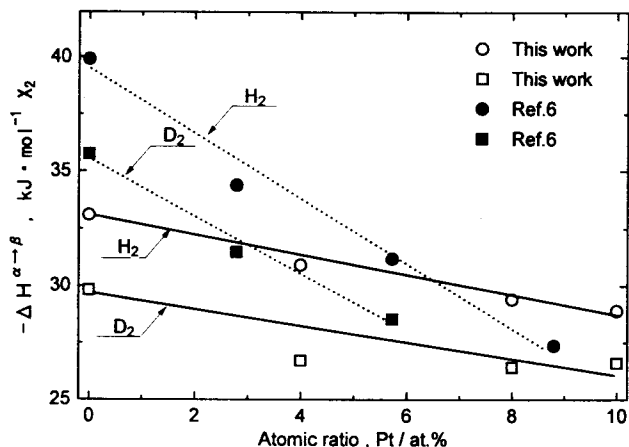


Fig.14 Change in  $\Delta H^{\alpha-\beta}$  with Pt content in Pd-Pt alloys.  
 ○ and □ were determined in this works.  
 ● and ■ were obtained by Flanagan et al. electrochemically.

### 3. 4. Pd及びPd-Pt合金の同位体効果

Fig. 15に353KにおけるPd及びPd-Pt合金での軽水素と重水素の同位体効果を比較した。いずれの試料でも重水素のプラトー圧は軽水素よりも4倍程度高くなっていることが分かる。

そこで軽水素と重水素のプラトー圧の比（同位体効果比）の温度依存性およびPt組成依存性を明らかにするため、Fig. 16に各試料のプラトー圧比

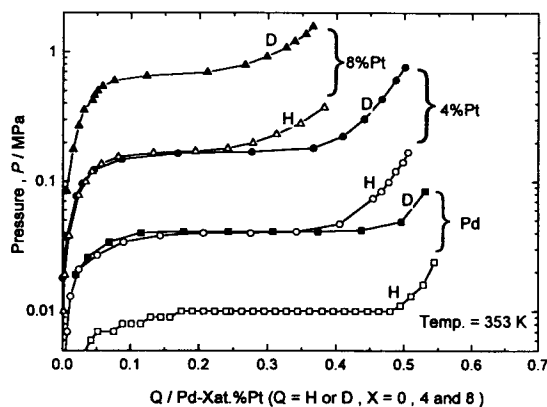


Fig.15 Comparison of PCT curves of protium and deuterium at 353K for Pd and Pd-Pt alloys.

を温度に対してプロットした. 図のように低温になるほど大きな圧力比を示すが, 試料による値の差は著しくない. 即ち同位体効果は温度には大きく依存するが, Pt組成に対する依存性は大きくはない.

以上の結果よりPd-Pt合金のポテンシャル曲線はFig. 17に示すようになると考えられる. fcc格子であるPdではTサイト (Tetrahedral Site) よりもOサイト (Octahedral Site) に水素が侵入する傾向がある. また中性子散乱によれば<sup>7)</sup>, PdのO

サイトにおける振動準位は Fig. 17の様に明らかにされている. 図はこの結果を踏まえ, 本研究で観測された同位体効果を模式化したものである. 軽水素化物生成のエンタルピー変化は図の  $\Delta H_H$  に相当し, また重水素化物生成のエンタルピー変化は  $\Delta H_D$  である. 熱力学的同位体効果は  $\Delta H_H$  と  $\Delta H_D$  の差で表される. 今回測定したPd-Pt合金は水素化物生成のエンタルピー変化はPt組成の増加により減少 (吸熱的) するので生成系のポテンシャル曲線はこのPdの曲線から上昇するが, 水素化物生成における熱力学的同位体効果はPt組成に依存せず一定であるためポテンシャルの形状は変化しないと考えられる.

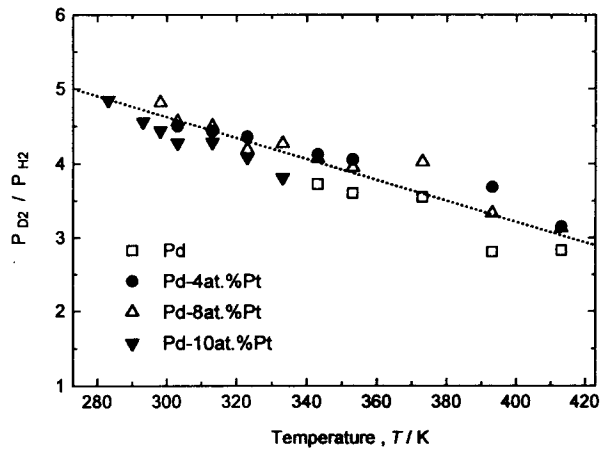


Fig.16 Temperature dependence of  $P_{D_2}/P_{H_2}$  ratios.

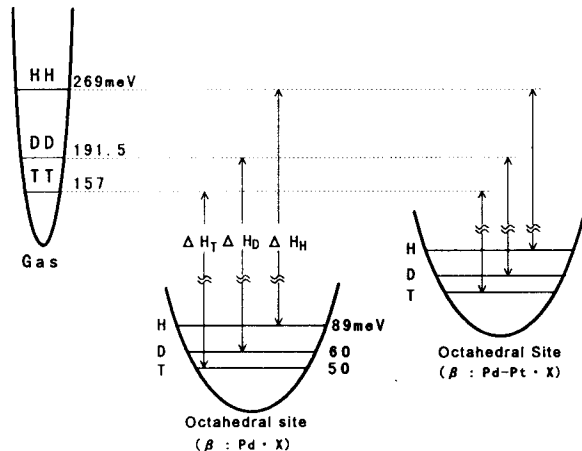


Fig.17 Potential wells and zero-point energies of the molecules  $H_2$ ,  $D_2$  and  $T_2$  in gas phase and of the atoms H, D and T at octahedral sites in Pd<sup>7)</sup> and Pd-Pt alloy.

#### 4. まとめ

Pd及びPd-Pt合金の軽水素化物生成および重水素化物生成の熱力学的データを系統的に測定し、合金中のPt組成が低濃度領域では水素化物生成の $\Delta H$ はPt組成に対しほぼ直線的に減少することを明らかにした。他方、同位体効果は温度には依存するが、合金による相違は殆ど示さないことを見出した。

以上の結果はPd-Pt合金をPdの代替カラム材とすることにより以下の改善が可能であることを示唆している。

- (1) カラム中の水素を室温付近で放出させることが可能となり置換ガスが不要となる。
- (2) 合金中のPt組成を調節することにより分離操作温度を任意に変えられる。
- (3) 自己展開型ガスクロマトグラフ法 (Self-Developing Chromatography) の操作温度を低く設定でき、大きな同位体効果を利用できる。

#### 謝辞

Pd-Pt合金の組成分析におきまして御助言を頂きました富山大学理学部生物圏環境科学科 環境化学計測講座の笠原一世助教授に謝意を表します。

#### 参考文献

- 1) 中根良平, 磯村昌平, 清水正巳: 重水素およびトリチウムの分離, 学会出版センター, 1982
- 2) M.C.Emburry, R.E.Ellefson, H.B.Melk and W.M.Ratherford, Fusion Technol.,21,960(1922)
- 3) A.S.Horen and M.W.Lee, Fusion Technol.,21,282(1922)
- 4) 小林徹: 平成7年度修士学位論文
- 5) Raub and Worwag, PEARSON Lattice Spacings Handbook Vol.2/2
- 6) Arnulf Maeland and Ted B. Flanagan, The J.Phys.Chem.,68,6(1964)
- 7) R.Lasser and K.-H.Klatt, Phys.Rev.B, 28,2(1983)
- 8) E.Wicke and G.H.Nernst, Ber.Bunsenges,Phys.Chem.,68,224(1964)
- 9) H.Frieske,E.Wicke:Ber.Bunsenges.Physik.Chem.,77,50(1973)