

論文

水素同位体分離カラム充填材用の Pd 被覆を施した Mo 粉末の評価

島 寛之、上田 哲志*、赤丸 悟士、原 正憲、

阿部 孝之、松山 政夫、渡辺 国昭

富山大学 水素同位体科学研究センター

〒 930-8555 富山市五福 3190

* 株式会社 化研

〒 310-0903 水戸市堀町 1044

Evaluation of Pd Coated Mo Powder for Packing Materials of Hydrogen Isotope Separation Column.

Hiroyuki Shima, Satoshi Ueda*, Satoshi Akamaru, Masanori Hara,

Takayuki Abe, Masao Matsuyama and Kuniaki Watanabe

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN.

* Kaken Co. Hori Machi 1044, Mito city 310-0903, JAPAN

(Received March 29, 2004; Accepted March 15, 2005)

Abstract

Palladium-coated Mo powder was prepared by a barrel sputtering system as packing materials of gas chromatograph for hydrogen isotope separation. The crystal structure and hydrogen absorption of prepared material were examined to evaluate the applicability to hydrogen isotope separation column. The diffraction peaks of the Pd layer of the prepared material without any treatment were broad, indicating that the Pd layer includes strains and/or many fine crystallites. The prepared material without any treatment was absorbed hydrogen at 343 K. The hydrogen absorption isotherms of the prepared materials did not showed a flat plateau. On the other hand, prepared materials with vacuum heating at 1073 K were lost the hydrogen absorption ability. The unknown peaks were appeared with vacuum heating. This loss of the ability is due to the reaction with the Pd layer and Mo powder.

1 緒言

富山大学水素同位体科学研究センターで開発した水素吸蔵合金を利用した自己展開型ガスクロマトグラフィーは室温での水素同位体分離が可能¹であり、従来の液体窒素温度での吸着と脱離を利用した水素同位体分離用ガスクロマトグラフィー^{2,3}に比べ操作温度に制限が少ない。即ち、自己展開型ガスクロマトグラフ装置は、液体窒素等の冷媒、あるいは高温の熱源等が不要である。この特徴はトリチウム分離に使用する際に重要な利点である。しかし、更なる分離能と操作性の向上を図るためにいくつかの改善を要する点がある。

従来のカラム材はPd基合金とCu粉末を機械的に混合したものであり¹、カラム内のPd基合金の分布を制御することは出来なかった。このため、カラムにより大きな性能の違いが出るおそれがあり、均一に分散させる技術の開発が必要である。また、水素の吸収放出を利用する本法では、Pd基合金粉末の一定以上の深さは水素同位体の分離に寄与していないと考えられ、これを改善し高価なPd基合金の使用量の削減をする必要がある。

上記の問題を改善する手段として次のことが挙げられる。混合物ではなく、一種類の充填材とする。分離に寄与しない部分のPd基合金を他の材料に置き換える。これらの改善を行うために、Pd基合金を何らかの担体の表面に薄層として被覆し、分離に寄与しないと考えられる内部のPd基合金を置き換えるとともに、少量のPd基合金をカラム内に均一に分散させることを考えた。

被覆方法については、めっき法(湿式)とスパッタリング法(乾式)が主に挙げられるが、充填材の作製にはめっき法の適用は困難であると考えた。これは、無電解めっきによるPdの被覆を行うと、被覆されたPd中に溶液中の不純物が含まれてしまうことが明らかになっているためである⁴。一方、従来困難であった粉体表面へのスパッタリングができるバレルスパッタリング装置が当センターで開発され、充填材の作製にスパッタリング法が利用可能となった⁵。今回、カラム充填剤の作製にはこのバレルスパッタリング装置を利用した。

本研究では、前述のバレルスパッタリング装置を利用してモリブデンを担体とする、Pd被覆のカラム充填剤(以下、Pd(Mo)とする)の作製を試みた。モリブデンを選択した理由として高い熱的な安定性(融点:2893K)と水素同位体との反応性が低い事があげられる。試作したカラム材の表面組織、及び結晶構造を光学顕微鏡観察、X線回折法により調べるとともに、水素吸収特性を検討することで水素同位体分離用自己展開型ガスクロマトグラフ装置のカラム充填剤としての適合性を評価した。

2 実験

2-1 Pd(Mo)の作製

担体には、高純度化学研究所より購入したMo粉末を用いた。なお、粒径は150 μ m、純度は99.9%である。また、Pd膜を成膜する際のターゲットには豊島製作所製の純度99.9%のPdを用いた。

Pd被膜の作製に利用したバレルスパッタリング装置は、通常のスパッタリング装置と異

なり、回転する円筒（バレル）をステージとして利用することにより、粉体へのスパッタリングを可能としている⁶。スパッタリングチャンバーの構成は、円筒形のスパッタリングチャンバー、その内部にスパッタリング時のステージとして利用するバレル、さらに中心軸にターゲットを備えている。スパッタリング時には内部のバレルが回転し粉体を攪拌し、粉体上に膜を作製する。また、本装置の排気系にはターボ分子ポンプを備え、オイル汚染の少ない真空条件を達成している。なお、装置構成の詳細は以前の研究で報告した。

成膜の際には、まず、所定量の Mo 粉末をバレル上に分散させた後、空气中でバレルを回転させ、その分散状況の変化を確認し、ターゲットの向きの調整を行った。その後、装置内を真空排気した。次いで、チャンバー内にアルゴンを 2 Pa で 100 sccm で流通させた。ガスが十分に置換した後、2 時間スパッタリングを行った。スパッタリング時の RF 出力は 100 W とした。

作製した Pd(Mo)に熱処理を施し、三種類の試料を作成した。スパッタリング後、何もしないもの（以下“as_Pd(Mo)”とする）、1073K で断続的に 1 時間真空加熱したもの（以下“H1_Pd(Mo)”とする）、1073K で断続的に 3 時間真空加熱したもの（以下“H3_Pd(Mo)”とする）である。この加熱処理は、作製後の Pd 被膜の結晶性、あるいは均一性の変化を明らかにするとともに、被膜の熱的安定性の検討も同時に確認するためである。

2-2 Pd(Mo)の分析

作製した Pd(Mo)について、光学顕微鏡を用いて表面観察を行った。光学顕微鏡は OLYMPUS 製 BH-2 であり、顕微鏡用デジタルカメラには OLYMPUS 製 DP11 を使用した。さらに、Pd 被膜の結晶構造を調べるため、X 線回折パターンの測定を行った。X 線回折計 (XRD) には PHILIPS 社製 PW1825 を使用した。X 線には Cu - K 線を用い、励起電圧は 40kV、管電流は 30mA とした。X 線回折パターンは、ステップスキャンで測定し、ステップサイズは 0.005° 、 0.50 s / step、測定範囲は 2θ で $35^\circ \sim 65^\circ$ とした。

2-3 Pd(Mo)の水素吸収特性

水素吸収実験装置の概略図を Fig.1 に示す。この装置にはターボ分子ポンプ及びロータリーポンプが取付けられており、残留ガス圧力は約 5×10^{-6} Pa である。圧力測定装置として隔膜真空計 (MKS 社製 type 390HA-00001SP05、type 390HA-01000SP05)、電離真空計 (大亜真空社製、IV-2000)、及び四重極質量分析計 (Balzers 社製

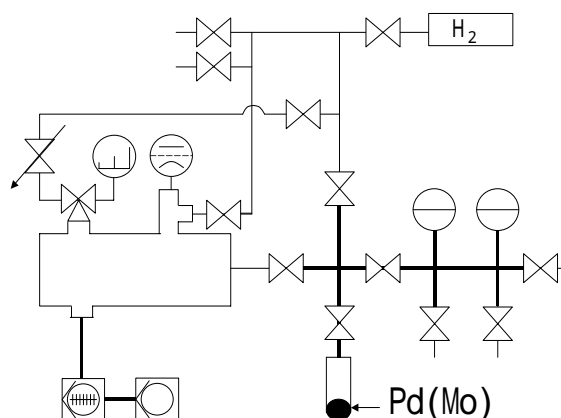


Figure 1. Schematic diagram of hydrogen absorption apparatus.

QMG64) が取付けられている。水素吸収特性を測定した反応系は図中の太線で示した部分で有り、その容積は 140.2cm^3 である。また、反応容器は石英ガラス製である。使用した H_2 ガスは日本酸素社製で純度は 99.9999% であり、実験に際し更なる精製は行っていない。

水素吸収実験の手順は以下のとおりである。まず、試料として 29.8g の Pd(Mo) を石英製反応容器に入れ真空排気を行った。その後、還元処理として H_2 ガスを約 $4 \times 10^{-2}\text{MPa}$ 導入し、水素雰囲気下で 523K、1 時間の加熱を行った。水素を排気後、活性化処理と脱水素化を兼ねて 523K、1 時間の真空加熱を行った。次いで、試料温度を 343K まで温度を下げた。以上の前処理を行った後、試料温度を測定温度で安定させた。試料温度の安定を確認後に水素吸収実験を開始した。反応系に所定量の H_2 ガスを繰返し導入し、試料の水素吸収挙動と等温曲線を測定した。測定圧力範囲は $10^{-3} \sim 10^{-1}\text{MPa}$ である。なお、水素吸収量は、 H_2 ガス導入時の圧力と平衡圧力の差及び反応系の体積から求めた。

3 結果と考察

3-1 Pd(Mo) の分析

作製した試料の外観を光学顕微鏡により観察を行った。その結果、スパッタリング前後で、試料の表面の色や形などの変化は認められなかった。つまり、担体である Mo の形状は大きく変化しておらず、スパッタリング中のバレルの回転は Mo 粉末の形状に影響を及ぼさないことが明らかとなった。しかし、光学顕微鏡ではスパッタリング前後の試料で大きな変化は見られず、バレルスパッタリング装置による Pd 被覆の有無を判断することができなかった。

光学顕微鏡では Pd 被覆層の有無が明瞭に確認できなかったため、X線回折パターンを測定した。その結果を、Fig.2 に示す。(a) はスパッタリング前の Mo、(b) は as_Pd(Mo)、(c) は H3_Pd(Mo) による X線回折パターンである。図中の点線は Pd^6 及び Mo^7 の回折ピークの文献値であり、同時に面指数も示した。担体の Mo の X線回折パターンである Fig.2-(a) には鋭い Mo の回折ピークが観測されたのみであったが、Pd をスパッ

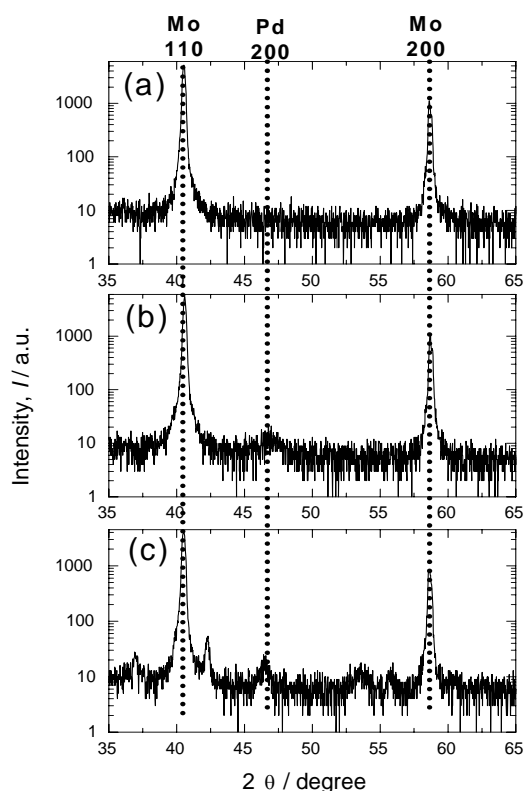


Figure 2. X ray diffraction patterns. (a) Mo powder, (b) Pd coated Mo powder, as_Pd(Mo), (c) Pd coated Mo powder with vacuum heating at 1073 K for 3 hours, H3_Pd(Mo).

タリングしたas_Pd(Mo)では、Mo以外にPd(200)面による回折ピークも確認され、Pd被覆層が形成されているが分かった。しかし、Pdの 200 ピークの半値幅はMoに比べかなり広く、結晶粒は大きくないと考えられる。さらに、加熱を行ったH3_Pd(Mo)の回折パターンでは、as-Pd(Mo)に比べ明瞭にPdの回折ピークが見られ、加熱により粒成長が進んでいることが示唆される。実際、ピークの半値幅はas Pd(Mo)では 1.2° であったのがH3_Pd(Mo)では 0.8° と狭くなっている。なお、Pdの(200)面による回折ピークの出現位置については、大きな差は見られなかった。しかし、加熱試料であるH3_Pd(Mo)の回折パターンには、新たな回折ピークが 37° 、 42° 、 53.5° 及び 56° に出現していた。このうち三角()で示したピークは MoO_2 ⁸に帰属され 1073Kでの真空加熱中に担体のMoが酸化したために生成したと考えられる。しかし、酸化したモリブデンがPd上に存在するのか、あるいはPdに被覆されていない部分に存在するのかわからない。黒丸()で示したピークに対し、使用した試料中に含まれる元素は担体であるMoと被覆したPdのみであることから、Pd-Moの二元系合金として回折ピークの同定を行ったが、一致するパターンはJCPDS-IDCC 1999年版には見出されなかった。一方、相図⁹を元にPdとMoが反応した場合を考えると、今回の加熱温度である 1073Kで生成する金属間化合物は MoPd_2 のみである。しかし、 MoPd_2 の存在の有無は各研究者¹⁰で分かれており、詳細な結晶構造等の報告はない。この相の同定は今後の検討課題である。

3-2 Pd(Mo)の水素吸収特性

スパッタリングにより作製したPd(Mo)の水素吸収特性を知るために 343Kにおける水素吸収特性 (P-C曲線) を測定した。その結果を、Fig.3 に示す。横軸は試料 1g当たりの水素吸収量、縦軸は H_2 ガスの平衡圧力である。図中の Δ はas_Pd(Mo)、 \square はH1_Pd(Mo)、 \circ はH3_Pd(Mo)の水素吸収特性である。図よりas_Pd(Mo)で水素吸収量が多く、真空加熱を行ったH1_Pd(Mo)及び H3_Pd(Mo) の水素吸収量は as_Pd(Mo)に比べて 10 分の 1 以下であった事がわかる。また、as_Pd(Mo)ではプラトー領域が観測され、プラトーの中心である水素吸収量が $13 \times 10^{-5} \mu \text{mol}_H \text{g}^{-1}$ で $2.5 \times 10^{-2} \text{MPa}$ を示した。この値は、Pdの 343Kでの平衡圧力である $2 \times 10^{-2} \text{MPa}$ に近い値であり、スパッタリングにより被覆したPdはバルク状のPdの特徴を残していることが分かった。しかし、プラトー領域は大きく傾いており、被覆したPd中の水素吸収サイトのポテンシャルは均一の値ではなくポテンシャルの浅い水素吸収サイトから

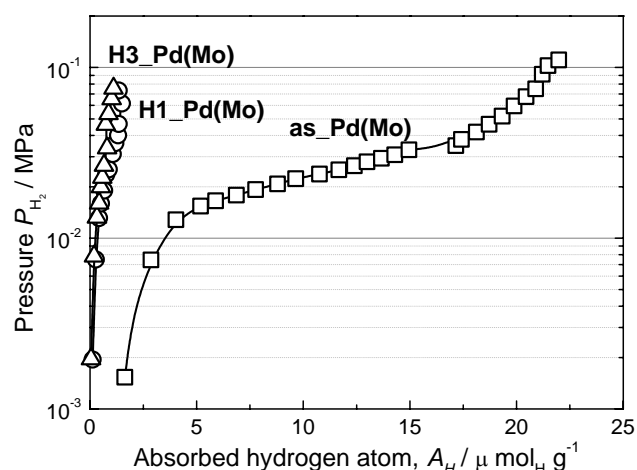


Figure 3. Isotherm between various Pd(Mo) and hydrogen at 343 K

深いサイトまである分布を持って存在することが分かった。さらに、Fig.2(b)に示した回折パターンに見られたPdの回折ピークの半値幅は広く、被覆したPdの結晶粒は小さく、かつ歪みが導入された構造と考えられ、水素吸収サイトのポテンシャルが均一でないことが示唆される。

加熱処理を施した、H1_Pd(Mo)及び H3_Pd(Mo)の P-C 曲線はほぼ一致した。両者とも、水素吸収量が as_Pd(Mo)に比べ 10 分の 1 以下となっているのみならず、明瞭なプラトー領域が観測されておらず、Pd 水素化物の生成が阻害されている。この理由として、Pd 表面に水素を透過し難い何らかの化合物の層ができた。あるいは、Pd が Mo と反応し、新たな合金相を作り水素と反応する Pd が失われたことが考えられる。Fig.2(c)に示した H3_Pd(Mo)の回折パターンには Pd が見られていることから、全ての Pd が試料中から失われていないことが分かる。しかし、同定されていない不明なピークも観測されていることから、何らかの反応が Pd と Mo の間で起こったことは明らかである。これらのことから、担体である Mo が表面に拡散し Pd と反応を起こし表面に水素を透過し難い酸化物層あるいは化合物層を生成したと考えられる。さらに、H1_Pd(Mo)と H3_Pd(Mo)で同じ P-C 曲線を示していることから、短時間の高温での加熱により水素吸収を阻害する表面層が生成すると考えられる。しかし、H3_Pd(Mo)で見られた未知の回折ピークは同定されておらず、どのような過程で加熱により水素吸収能力が失われたかは明らかでなく、今後の検討課題である。

3-3 Pd(Mo)の評価

バレルスパッタリング装置により金属表面に Pd 層を形成できることが明らかとなった。即ち、バレルスパッタリング装置により作製したカラム材は、めっきあるいは含浸法のように溶液を用いないため、高純度である。

しかし、加熱処理を施していない試料では、水素の吸収サイトのポテンシャルが一定でないことを示していた。よって、加熱処理を施していない Pd(Mo)は、GC 法のカラム材として使用しても分離能が低いと予想される。これを改善するため加熱処理を施した試料は、加熱処理を施していない試料と比べ水素吸収量が極端に減少し、明瞭なプラトー領域は観測されなかった。これは、加熱に伴い表面の Pd を不動態化させる何らかの反応が起こっていることが示唆されるが詳細は不明である。Pd を ZrNi に被覆し過熱を施すと Pd と ZrNi が反応し新たな相を生成し、本来の Pd と異なった水素に対する挙動をしめすことが明らかとなっており、Pd(Mo)の加熱処理においても同様に金属間化合物の生成が起こったと考えられる。

これらのことから、Pd と反応する Mo を選択し使用する際には Pd と Mo の反応が起こりにくい温度での加熱処理にとどめる、或いは Pd と担体である金属との間の反応を防ぐ何らかの層の形成が必要である。

4 まとめ

水素同位体分離用 GC 法のカラム材として用いられている Pd 基合金の有効利用促進及び均一分散による分離能向上を目指すため、バレルスパッタリング装置を用いて Mo に Pd を被覆した試料を作製した。さらに、作製した試料のカラム材としての適応性について評価を行った。

その結果、バレルスパッタリング装置を用いることで、Mo 粉末表面に Pd を成膜できた。よって、バレルスパッタリング法は、カラム材を作製するに当たり、担体に Pd 等を成膜する方法として適用可能であった。また、バレルスパッタリング法で成膜した Pd 被膜は、結晶粒が小さく、歪みの多い構造であり、GC 法のカラム材として使用する場合、加熱処理を施し結晶粒の成長と歪みの低減を行う必要があることが分かった。

しかし、1073K の加熱処理により Pd 被膜と Mo は反応し金属間化合物を生成し、水素吸収量が急激に減少した。このため、カラム材の担体には、Pd と反応性が低くより熱的に安定な材料を選択する、あるいは担体と Pd 層の間に何らかの層を挿入し担体と Pd の反応を防ぐ必要がある。

参考文献

1. K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi and S. Taguchi, *J. Alloy. Comp.*, 257 (1997) 278-284.
2. P. L. Gant and K. Yang, *Science*, 129 (1959) 1548.
3. M. L. Conti and M. Lesimple, *J. Chromato.*, 29 (1967) 32-43.
4. K. Ashida, K. Watanabe, S. Morozumi, K. Matsuda, S. Tada, *Ann. Rept. Hydrogen Isotope Research Center, Toyama Univ.*, 12 (1992) 59-69.
5. M. Hara, Y. Hatano, T. Abe, K. Watanabe, T. Naitoh, S. Ikeno, Y. Honda, *J. Nucl. Mater.*, 320 (2003) 265-271.
6. JCPDS-International Center for Diffraction Data, 46-1043.
7. JCPDS-International Center for Diffraction Data, 42-1120.
8. JCPDS-International Center for Diffraction Data, 32-0671.
9. T. B. Massalski Ed., *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition, vol.3*, William W. Scott, Jr., 2647p, 1990.
10. L. A. Cornish, J. N. Pratt, *J. Alloy. Comp.*, 221 (1995) 153-156.