

論文

Pd-Ag 合金水素化物及び重水素化物の熱力学特性

原 正憲¹, 橋詰 紀代美², 渡辺 国昭¹, 岡部 俊夫², 松山 政夫¹

1 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

2 富山大学 理学部

〒930-8555 富山市五福 3190

Thermodynamic properties of Pd-Ag hydride and that deuteride

Masanori HARA¹, Kiyomi HASHIZUME², Kuniaki WATANABE¹,
Toshio OKABE² and Masao MATSUYAMA¹

1 Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama
Gofuku3190, Toyama, 930-8555, JAPAN

2 Faculty of Science, University of Toyama
Gofuku3190, Toyama, 930-8555, JAPAN

(Received January 4, 2008; accepted March 13, 2008)

Abstract

Thermodynamic properties of Pd-Ag hydride and its deuteride were evaluated by pressure-composition isotherms. Every isotherm for various Pd-Ag alloys showed a plateau region, whereas the slope of the plateau increased with increasing silver contents. On the other hand, the equilibrium pressure of the plateau region at $[Q, Q=H, D]/[Pd-Ag]=0.2$ decreased with increasing silver contents. This indicated that the added silver atoms caused absorbed hydrogen atoms to be stabilized. The change in the hydride formation entropies for hydrogen was larger than that for deuteride. It could not be explained in term of the difference between the entropy of hydrogen gas and that of deuterium.

1. 緒言

パラジウム系水素吸蔵合金は水素精製用の透過膜として利用されているほか、水素化物生成時の大きな同位体効果により水素同位体の分離への利用が期待されている¹⁻⁵⁾。中でも、Pd-Ag 合金は実際に水素精製用透過膜として利用されているのみならず、水素化物の物性の面からも興味対象となり多くの測定が行われてきた⁶⁻⁸⁾。これは、添加元素である銀はパラジウムに比べ電子の数が一つ多く、パラジウムへの銀の添加は、Pd に水素吸収させた際の電子数変化に対応するためである。

ここで、銀の添加量の少ない Pd-Ag 合金では添加した銀原子の間の相互作用が無視されると考えられ、さらに格子の膨張も大きくないことから、電子が増加したことによる電子状態の変化と水素化物の生成エンタルピーへの効果が明瞭に現れると考えられる。しかし、現在までに測定されている Pd-Ag 合金の水素化物生成エンタルピーは、銀の添加量が 10% 以上の比較的銀の添加量の多い Pd-Ag 合金に対するものである⁷⁾。今後、水素化物生成エンタルピーへの添加元素の影響を検討する上で、Ag 濃度が希薄な Pd-Ag 合金の水素化物生成エンタルピー、エントロピーの測定データの重要性が増すと考えられる。

そこで、今回は銀濃度が希薄な Pd-Ag 合金の熱力学特性を同位体効果も含めて得ることを目的とし、Pd-Ag 合金の水素化物生成及び分解の等温線を軽水素及び重水素で測定した。

2. 実験

2. 1 試料調製

試料の Pd-Ag 合金はアルゴンアーク溶解炉により調製した。使用したパラジウム及び銀は田中貴金属工業株式会社製の純度 99.9 % 以上のものと高純度化学株式会社製の純度 99.9 % 以上の物である。これらを、総重量が約 15 g で銀の原子濃度が 4, 8, 及び 10 % となるように秤量した。秤量した素材とチタンインゴットをアーク溶解炉内のるつぼに入れ、炉内を 7.3×10^{-4} Pa 程度まで真空排気した。その後、アルゴンを 1×10^5 Pa まで炉内に導入し、アルゴン内の残留酸素を除去するために、チタンインゴットを先に溶解した。次いで、素材を溶解した。溶解した素材が均質となるよう炉内で反転させ再び溶解した。この反転と溶解は最低 10 回行った。アーク溶解炉より取り出した Pd-Ag インゴットは、さらに真空装置を用いて 1073 K で 10 時間の真空加熱を行い、均質化を行った。

調製した Pd-Ag 合金の組成を決定するために、調製したインゴットを直径 3 cm 程度の円盤に圧延し、Philips 社製の蛍光 X 線分析装置 PW2300 と UniQuant3.0 プログラムを用いて組成を分析した。さらに、平ヤスリにより粉末試料を削りだし、200 mesh 以下の粒径の粉末試料を得た。この粉末試料を用いて X 線回折パターンを測定した。測定結果を Table 1 に示す。蛍光 X 線により得られた銀の組成は当初の秤量組成に比べ何れの試料においても 1 % 程度少ない値であった。また、溶解前後で重量も減少しており、この減少量はほぼ銀の 1% の減少に対応する値であった。さらに、X 線回折により得られた格子定数は蛍光 X 線分析で得られた銀組成を持つ合金と良い一致を示していた。即ち、アーク溶解と真空加

Table 1. Characterizations of Pd – Ag alloys

Sample	Original Composition (Ag/ at%)	Weight Before melting (g)	Weight After melting (g)	Assay Composition (Ag/at%)	Lattice parameter (10^{-10}m)
Sample 1	4.053	14.9881	14.7946	3.27	3.8965
Sample 2	8.099	15.0011	14.8751	7.12	3.9023
Sample 3	10.12	14.9965	14.8153	9.20	3.9112

熱により銀組成で 1% に対応する量が蒸発し、最終的な銀組成が 1% 程度減少したことが分かった。よって、調製した Pd-Ag 合金の組成は $\text{Pd}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}$, $\text{Pd}_{0.93}\text{Ag}_{0.07}$, $\text{Pd}_{0.91}\text{Ag}_{0.09}$ と決定された。

2. 2 水素吸収・放出等温線の測定

水素吸収・放出等温線（以下、等温線）の測定には鈴木商館社製の自動 PCT 測定装置を使用した。本装置は、5 MPa 程度の水素を用いて水素吸収・放出等温線の測定ができるように配管はステンレスにより作製されている。また、水素の排気系には油回転ポンプを装備している。なお、測定できる水素圧力は 1 kPa から 5 MPa までである。

等温線の測定は以下の手順により行った。まず、測定に使用する試料は、調製した Pd-Ag インゴットより平ヤスリで削りだした 200 mesh 程度の粉末を使用した。この試料粉末 1 g をステンレス製の反応容器に充填し、自動 PCT 測定装置に接続した。その後、反応容器内を油回転ポンプにより十分排気した後、活性化処理として 523 K で 2 時間の真空加熱を行った。活性化処理後、水素の吸収と放出の挙動を安定させるため、523 K で 1 MPa の水素圧力による水素吸収と真空排気による水素放出を 5 サイクル行った。安定化を行った後、523 K で 2 時間の真空排気を行い試料の脱水素化を行った。この脱水素化後の試料中に残留する水素量は少量でありほぼ無視できるとして、523 K で 2 時間の真空排気後の試料中の水素量を原点として等温線の測定を行った。吸収の等温線は順次反応系内に水素を所定量添加することで行った。一方、放出の等温線は反応系内から水素を排気し、排気後の平衡圧力を順次測定することにより行った。

3. 結果

Fig.1 に $\text{Pd}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}$ 合金の水素吸収・放出等温線を示す。横軸は合金中の水素濃度である。また、黒印がそれぞれの温度の吸収等温線、白印が放出等温線である。何れの等温線においても明瞭なプラトー領域が観測された。しかし、その幅は温度が高くなるとともに減少した。また、吸収と放出時の平衡圧力の差は温度が高くなるに従い小さくなった。何れの平衡圧力もパラジウムのそれに比べ低い値を示しており、安定な水素化物を生成する

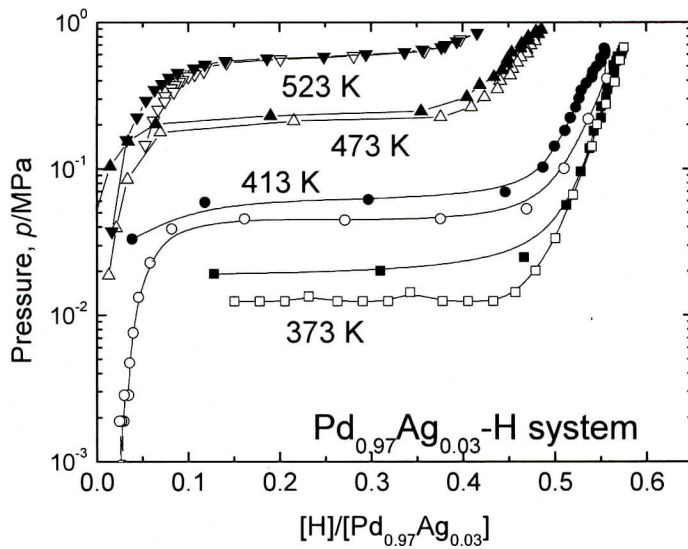


Fig. 1. Pressure – composition isotherms of Pd_{0.97}Ag_{0.03}. Open and close marks mean absorption and desorption data, respectively.

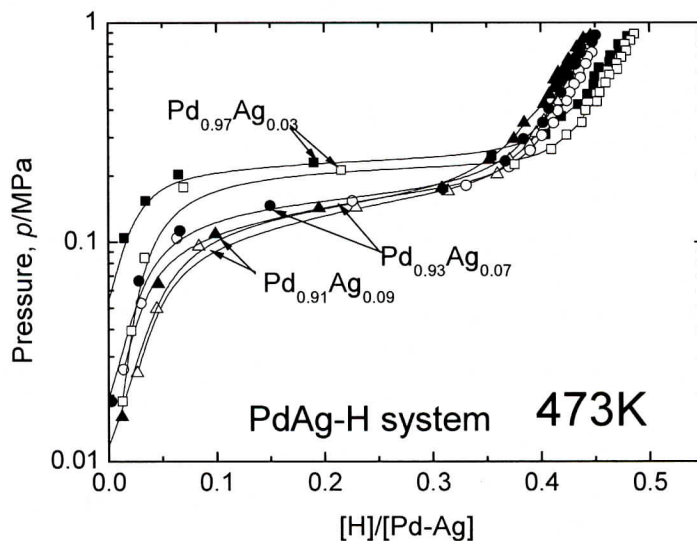


Fig. 2. Changes in isotherms with increasing silver contents.

Pd_{0.97}Ag_{0.03}, Pd_{0.91}Ag_{0.09}ともに軽水素に比べ、重水素で平衡水素圧力は高くなった。しかし、プラトー幅及びその傾きは軽水素と重水素でほぼ同様であった。

ことが分かった。これは、従来の報告されている銀の添加量の多いPd-Ag合金の結果と同様な傾向であり、Pd-Ag合金水素化物の一般的傾向であると事が分かった。

次に、銀の含有量が変化した場合の473Kでの等温線の変化をFig.2に示す。Pd_{0.97}Ag_{0.03}では平坦であったプラトー領域が、銀濃度が高くなるに従い傾いていることが分かる。また、銀の濃度が高くなるに従い $0 < [H]/[Pd-Ag] < 0.3$ 程度の水素濃度範囲で平衡圧力が低くなった。しかし、Pd_{0.93}Ag_{0.07}とPd_{0.91}Ag_{0.09}の平衡圧力の差はPd_{0.97}Ag_{0.03}に比べ小さく、銀の含有量の増加の影響は、含有量に比例して大きくなるのではないことが示唆された。

Fig.3に軽水素と重水素の等温線の比較を示す。四角印が重水素、丸印が軽水素の等温線を示し、黒印が水素吸収、白印が放出である。

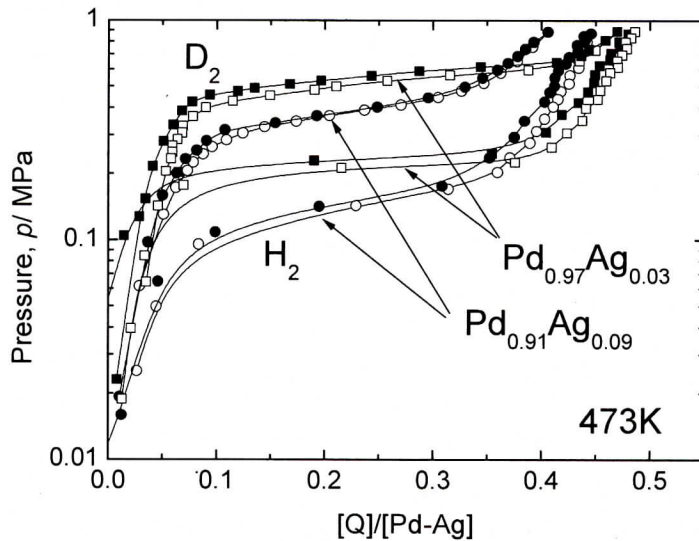


Fig. 3. Isotope effect for isotherms of Pd-Ag alloys.

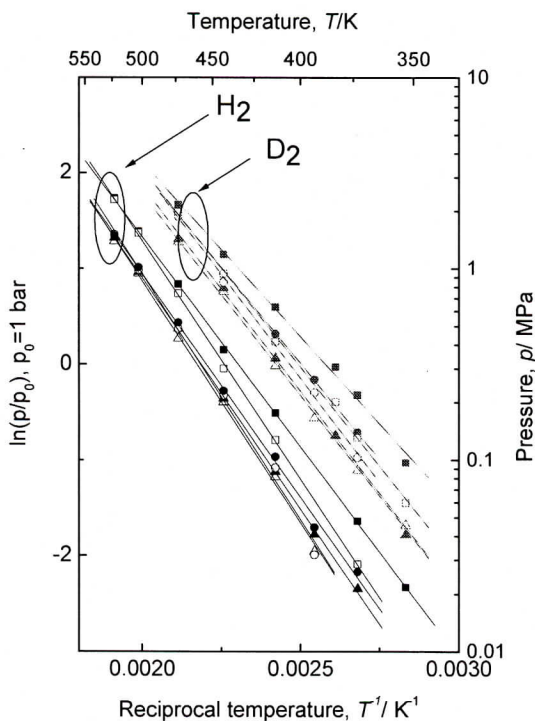


Fig. 4. van't Hoff plots of Pd-Ag alloys.

4. 考察

測定した等温線より、Pd-Ag 合金の水素化物生成エンタルピーを評価するために、van't Hoff プロットを作成した。Pd_{0.93}Ag_{0.07}及びPd_{0.91}Ag_{0.09}のプラトー領域は傾いており、合金毎に任意の水素濃度で van't Hoff プロットを作製すると生成エンタルピーと銀濃度の有意な関係が失われることが考えられる。

そこで、 $[H]/[Pd-Ag] = 0.2$ の時の水素平衡圧力を用いてプロットを作製した。この水素濃度は、Pd-Pt, Pd-Rh 等の生成エンタルピーを求めた際に利用した水素濃度と同じである⁹⁾。Fig.4 に Pd-Ag の van't Hoff プロットを示す。縦軸は平衡圧力の自然対数、横軸は温度の逆数である。黒印は吸収、白印は放出の平衡圧力を示す。なお、□は Pd_{0.97}Ag_{0.03}、○は Pd_{0.93}Ag_{0.07}、△は Pd_{0.91}Ag_{0.09} である。軽水素、重水素のいずれの場合も van't Hoff プロットは直線でフィッティングでき、得られた直線から水素化物生成エンタルピーとエントロピーを算出した。その結果を Table 2 に示す。水素吸収の生成エンタルピーは銀の含有量が多くなるに従い小さくなっており、水素化物が安定になったことを示している。一方、放出側のエンタルピー変化は Pd_{0.93}Ag_{0.07} と

Pd_{0.91}Ag_{0.09} では僅かにこの傾向は逆転しているが、その差は小さくほぼ同程度であることが分かる.

Lässer ら¹⁰⁾により得られた Pd_{0.9}Ag_{0.1} のエンタルピー変化を考慮すると、放出側においても Ag の含有量が多くなるに従い水素化物が安定化することが分かった.

Pd-Ag 合金の放出時の水素化物生成エンタルピーとエントロピーの銀含有量依存性を Fig.5 に示す. Fig.5 には併せて既に報告されている他のパラジウム合金の数値も併せて示す¹¹⁾. また、白印は軽水素、黒印は重水素のデータである. 生成エンタルピーは Pd-Ag 合金を除いて、他の合金系では添加元素 (AE) の割合が増えるに従い、放出時のエンタルピーは小さくなる. 即ち、添加元素の割合が多くなるに従い、水素化物の安定性は小さくなり水素平衡圧力は高くなる. 一方、

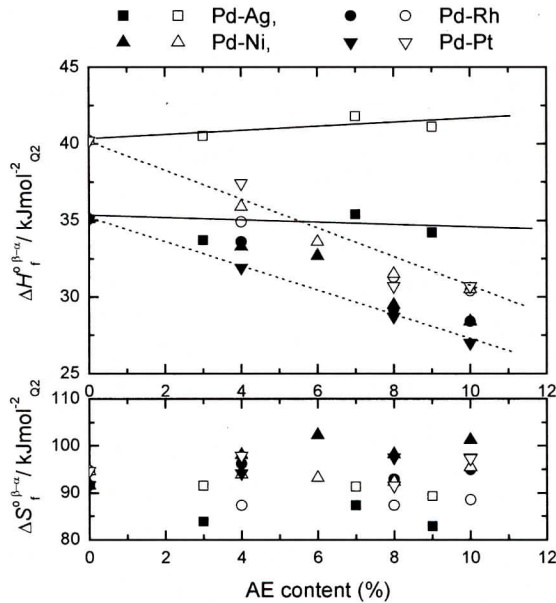


Fig.5. Thermodynamic parameters of various Pd alloys.

Pd-Ag は軽水素では銀の含有量が増えるに従い、僅かに安定化している.

Table 2. Thermodynamic properties for Pd_{1-x}Ag_xQ_y.

	Absorption		Desorption		Ref.
	$\Delta H_f^{\alpha \rightarrow \beta}$ kJ/molQ ₂	$\Delta S_f^{\alpha \rightarrow \beta}$ J/KmolQ ₂	$\Delta H_f^{\beta \rightarrow \alpha}$ kJ/molQ ₂	$\Delta S_f^{\beta \rightarrow \alpha}$ J/KmolQ ₂	
Pd _{0.97} Ag _{0.03} H _{0.2}	-35.7	-82.3	40.5	91.5	This work
Pd _{0.97} Ag _{0.03} D _{0.2}	-29.7	-76.5	33.7	83.9	
Pd _{0.93} Ag _{0.07} H _{0.2}	-38.0	-83.7	41.8	91.3	
Pd _{0.93} Ag _{0.07} D _{0.2}	-32.7	-81.8	35.4	87.3	
Pd _{0.91} Ag _{0.09} H _{0.2}	-39.3	-85.9	41.1	89.3	
Pd _{0.91} Ag _{0.09} D _{0.2}	-34.8	-84.7	34.2	82.9	
Pd _{0.90} Ag _{0.10} H	----	----	42.4	94.7	10
Pd _{0.90} Ag _{0.10} D	----	----	38.9	95.5	
Pd _{0.90} Ag _{0.10} T	----	----	35.8	92.0	
PdH _{0.2}	-33.1	-82.2	40.2	94.7	11
PdD _{0.2}	-29.8	-83.2	35.1	91.6	

他方、エントロピーはどの合金系においてもほぼ同程度の値であり、添加元素の影響は見られなかった。ここで、軽水素化物と重水素化物のエントロピーを比較すると、Pd-Ag では軽水素化物に比べ重水素化物で小さな値であった。一方、他の合金系では軽水素化物に比べ重水素化物で大きい傾向があり、この要因としてガス状の軽水素と重水素の標準状態でのエントロピーが軽水素に比べ重水素のほうが大きな値を持つことが挙げられる。しかし、Pd-Ag の水素化物生成のエントロピーに対する同位体効果は、軽水素と重水素ガスの持つエントロピーの同位体効果では説明できない。これを明らかにするためには、種々のパラジウム合金水素化物の詳細な熱力学特性の測定と水素占有サイトのエネルギー状態を明らかにする理論計算等の検討が必要である。

4. まとめ

Pd-Ag 合金の水素吸収・放出等温線の測定を行った結果、等温線には以下の特徴があることが分かった。

- (1) 銀の添加量が増加するにつれ、プラトー領域の傾きが大きくなる。
- (2) 平衡水素圧力は Ag 添加量が多くなるに従い低くなる。
- (3) 軽水素に比べ重水素の平衡水素圧力は高い。

これらの傾向は、銀含有量の多い Pd-Ag 合金で観測された結果と一致しており、Pd-Ag 合金の傾向と考えられる。

さらに、Pd-Ag 合金の水素化物を他のパラジウム合金水素化物と比較すると以下の違いが見出された。

- (1) 銀添加量が多くなるに従い、水素化物が安定化する。他の多くの Pd 合金では不安定化する。
- (2) 水素化物生成時のエントロピー変化は Pd-Ag 合金では軽水素に比べ重水素で小さかった。他の多くのパラジウム合金では逆の傾向である。

熱力学特性に現れた特徴をより詳細に検討するためには広い銀の濃度範囲の Pd-Ag 合金で水素化物の熱力学特性を測定し、さらに他のパラジウム合金での測定も必要不可欠である。

謝辞

調製した Pd-Ag 合金の組成を蛍光 X 線分析装置により測定するために、Pd-Ag インゴットを円盤状に圧延加工していただいた富山大学工学部物質生命システム工学科の川畑常真氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi and S. Taguchi, *J. Alloys Compd.*, 257(1997)278-284.
- 2) M. Hara, H. Shima, S. Akamaru, T. Abe, M. Matsuyama and K. Watanabe, *Fusion Sci. Technol.*, 48(2005)144-147.
- 3) Y. Morimoto, S. Kojima, T. Sasaki, M. Matsuyama, M. Hara, S. Akamaru, M. Numata, T. Kato and K. Watanabe, *Fusion Eng. Design*, 81(2006)821-826.
- 4) M. Matsuyama, H. Sugiyama, M. Hara, K. Watanabe, *J. Nucle. Mater.*, 367-370(2007)1096-1101.
- 5) M. Lee, S. Paek, D. Ahn, K. Kim, S. Yim and H. Chung, *J. Alloys Compd.*, 441(2007)368-373.
- 6) W. Sanger and J. Voitlander, *J. Magn. Magn. Mater.*, 71(1987)111-118.
- 7) R. Lasser and G. L. Powell, *Fusion Technol.*, 14(1988)695-700.
- 8) M. Hara, J. Sakurai, S. Akamaru, K. Hashizume, K. Nishimura, K. Mori, T. Okabe, K. Watanabe and M. Matsuyama, *Mater. Trans.*, 48(2007)3154-3159.
- 9) 原 正憲, 川野 滋久, 渡辺 国昭, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告, 22(2002)11-20.
- 10) R. Lasser, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 143(1985)23-49.
- 11) T. Yasumatsu, J. L. Wan, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.*, 293-295(1999)900-907.