

論文

Pd-Rh合金の水素化物の分解・生成の熱力学

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
〒930-8555 富山市五福3190

Thermodynamics of Pd-Rh hydride

Masanori HARA, Shigehisa KAWANO and Kuniaki WATANABE

Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received February 4, 2003; Accepted January 23, 2004)

Abstract

Pressure-composition isotherms for Pd-Rh alloys, in which the Rh contents were 4, 8 and 10 atomic % to hydrogen isotopes, were measured for the pressure range $10^3 < p < 10^6$ Pa and for the temperature range $273 < T < 453$ K. All of the isotherms showed wide plateaus, the widths of which remained constant despite changes in the Rh content. The thermodynamics of Pd-Rh hydride (deuteride) were investigated using the plateau pressure. The enthalpies for hydride (deuteride) decomposition decreased with increase in Rh content. The entropies, however, were kept almost constant. In addition, the hydrides were more stable than the deuterides.

1 緒言

Pdは水素と容易に反応しPd水素化物を生成し、水素を固相中に保持する。また、Pd水素化物は加熱することにより容易に分解し、固相中の水素を気相に放出する。これはPdを用いて水素の貯蔵及び供給できることを意味する¹⁾。一般的に水素化物を生成する金属元素あるいは金属間化合物は酸素あるいは水蒸気等の水素中に含まれる不純物ガスと容易に反応し、水素化物生成に対する活性を失う¹⁾。しかし、Pdは貴金属であるため水蒸気等の不純物ガスと反応し難い²⁾。即ち、Pdは様々な雰囲気から水素を回収でき、水素の精製に利用できる。さらに、Pdは水素化物生成・分解の際に大きな同位体効果を示すことが知られている。Lasserは三種類の水素同位体を用いて、それぞれの水素化物分解時の H^{\cdot} 及び S^{\cdot} を測定し³⁾、次の値を得た。

$$H^{\cdot} = 39.0 \text{ kJ/mol}(H_2), \quad S^{\cdot} = 92.4 \text{ J/(Kmol}(H_2)),$$

$$H^{\cdot} = 35.4 \text{ kJ/mol}(D_2), \quad S^{\cdot} = 93.3 \text{ J/(Kmol}(D_2)),$$

$$H^{\cdot} = 32.3 \text{ kJ/mol}(T_2), \quad S^{\cdot} = 90.4 \text{ J/(Kmol}(T_2))$$

この大きな同位体効果を利用した同位体分離に関する研究が既に行われており、実際、Pd及びPd-Pt合金を用いた自己展開型のガスクロマトグラフは室温付近で軽水素と重水素の分離に成功している⁴⁾。

以上のように、Pdは、水素の貯蔵及び供給、高い耐不純物ガス特性、大きな同位体効果という機能性を有している。しかし、Pd単体では様々な水素圧力、操作温度等の条件に対応できないため、様々な元素をPdに添加することにより熱力学特性を変化させることが試みられ、Pd-Pt⁵⁻⁷⁾、Pd-Ni⁸⁾、Pd-Ag⁹⁾、Pd-Cr^{10,11)}、Pd-Mo^{10,11)}、Pd-W¹¹⁾、Pd-Fe¹²⁾、Pd-Co¹³⁾、Pd-Rh¹⁴⁾等の水素化物生成・分解の熱力学特性が測定されている。特に、Pd-Pt⁶⁾、Pd-Ni⁸⁾は詳細に調べられており、溶解領域、水素化物生成領域の熱力学的な解析のみならず、水素化物生成・分解の同位体効果についても解析が行われている。しかし、他のPd合金の同位体効果はほとんど測定されていない。

今回、Pdより原子番号が一つ小さいRhを添加元素として選択し、Pd-Rh合金の軽水素及び重水素化物の生成・分解の熱力学データの測定を行い、Pd-Rh合金の同位体効果と添加元素の影響を検討した。

2 実験

2.1 Pd-Rh合金の調製

合金は原材料の純度が99.9%以上の高純度化学社製のPd、Rhを用いてアルゴンアーク溶解により作製した。まず、PdおよびRhを所定の組成に秤量し混ぜ合わせ、アルゴンアーク溶解炉に入れた。この際、酸素除去用のチタンも併せて入れた。炉内を約 1×10^{-3} Paまで真空排気後、炉内へアルゴンを 1×10^5 Paまで導入した。この操作を数度繰り返すことにより炉中のアルゴン純度を高めた。更にアルゴンの純度を上げるために、チタンを溶解し残留酸素とチタンを反応させることにより酸素の除去を行った。その後、PdとRhの混合物の溶解と合金化を行った。この際、合金内の組成を均一とするため、試料を反転させながら十数回の溶解と固化を繰り返した。得られた合金インゴットを平やすりで削り、削り粉をふるい分けし200mesh程度の粉末試料を得た。

2.2 吸蔵・放出等温線の測定

吸蔵・放出等温線の測定には、自動PCT測定装置（鈴木商館社製）を使用した。本装置の配管はステンレスで作製されており、15MPaの内圧にも耐えられる設計である。また、水素圧力の測定範囲は1kPaから5.1MPaである。試料の加熱には、273から350Kの領域では恒温水槽（東京理化社製、NTB-221）、350K以上では温度調節器（チノー社製、KP-1000）により制御された電気炉を用いた。なお、測定に使用した軽水素、重水素はいずれも日本酸素社製で、純度は99.99999%と99.6%である。

測定手順は、約1.2gのPd合金をステンレス製の反応容器に入れ、真空排気後、523Kで2時間の真空加熱を行った。次いで、前処理として数回の水素吸蔵・放出を繰返し、水素吸蔵・放出特性を安定させた。その後、523Kで2時間の真空加熱を行い、脱水素化した。次いで、室温まで冷却し、この状態を水素吸蔵量及び圧力の原点とした。原点設定後、測定温度まで試料を加熱し、温度安定後に吸蔵及び放出等温線を測定した。吸蔵等温線の測定は反応系に順次水素を添加することにより行い、放出等温線の測定は順次水素を反応系より排気することで行った。測定結果の再現性の確認として、Pdの等温線を上記手法で測定し、Yasumatsu⁶⁾により同じ装置を用いて測定されたPdの等温線と比較した。その結果、データは良い一致を示した。

3 結果

Fig.1から3に重水素を用いた際のPd-Rh合金の吸蔵・放出等温線を示す。縦軸は平衡重水素圧力、横軸は合金中の重水素量を示す。いずれの合金においても明瞭なプラトー領域が観測され、プラトー領域は $[D]/[Pd_{1-x}Rh_x]$ で0.05から0.55であり、Pdで観測さ

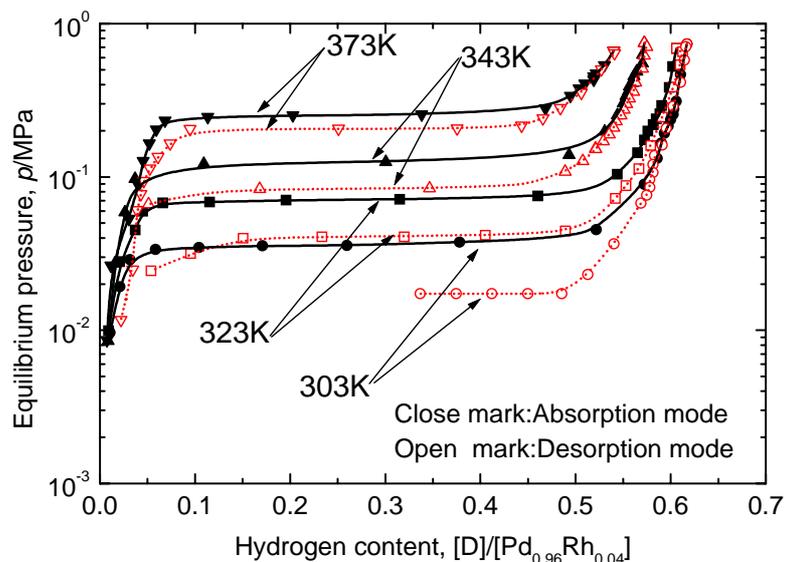


Figure 1. Isotherms of $Pd_{0.96}Rh_{0.04} - D_2$ system. Close marks are absorption pressure. Open marks are desorption pressure.

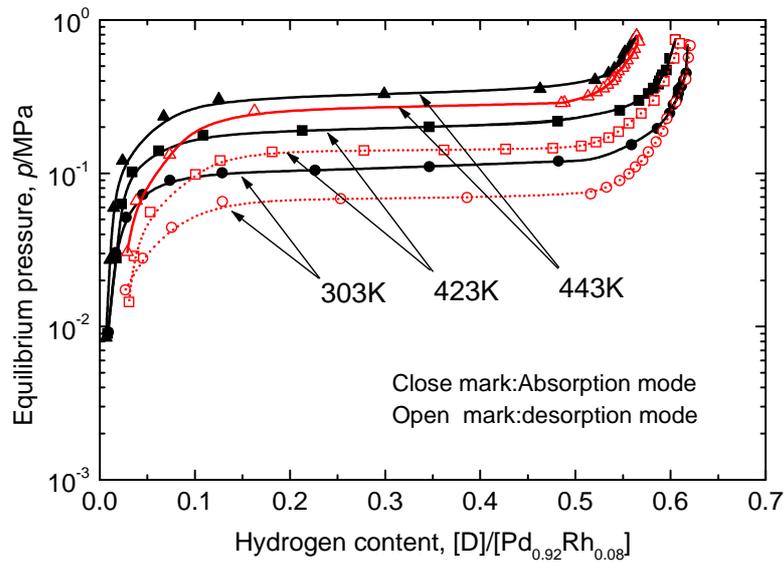


Figure 2. Isotherms of $\text{Pd}_{0.92}\text{Rh}_{0.08} - \text{D}_2$ system. Close marks are absorption pressure. Open marks are desorption pressure.

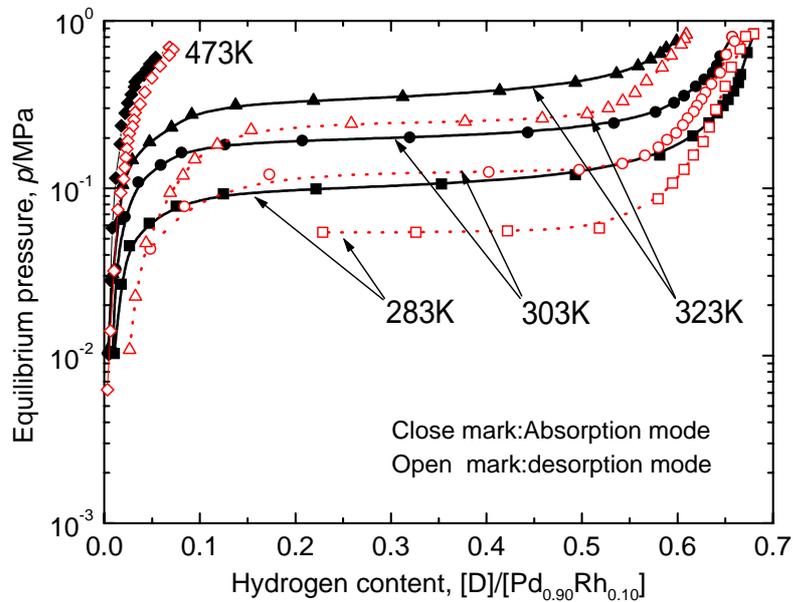


Figure 3. Isotherms of $\text{Pd}_{0.90}\text{Rh}_{0.10} - \text{D}_2$ system. Close marks are absorption pressure. Open marks are desorption pressure.

れるプラトー領域とほぼ同じである．通常，Pdに元素を添加するとプラトー領域は狭くなる．Rhの添加において，プラトー領域の幅が不変である理由は明らかでないが，水素吸蔵量の観点からは望ましい添加元素である．

平衡水素圧力は，いずれの合金においても測定温度に関わらず吸収時に比べ，放出時の圧力は小さな値を示した．これは，他のPd合金で，通常見られるヒステリシスの傾向と一致する¹⁵⁾．また，それぞれの合金の303Kでの吸蔵及び放出圧力を $[D]/[Pd_{1-x}Rh_x]=0.2$ で比較する．吸蔵圧力はRh濃度が4，8，10%と上昇するにつれ，0.036，0.106，0.194MPaと上昇し，放出圧力はRh濃度が8%の時には0.070MPa，10%では0.125MPaであった．吸蔵・放出の平衡圧力の上昇は，Rh添加により水素化物の熱力学的安定性が低下したことを示している．

4 考察

測定した吸蔵・放出等温線より水素化物生成・分解の熱力学的データを得るために，van't Hoffの式である

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\Delta H_{plat}}{RT} - \frac{\Delta S_{plat}}{R} \quad (1)$$

により整理¹⁵⁾した．なお， P は平衡圧力， H_{plat} ， S_{plat} はそれぞれプラトー領域でのエンタルピー，エントロピー変化を示す．Fig.4に吸蔵時（水素化物生成反応）の結果を示す．左軸は $[Q]/[Pd_{1-x}Rh_x]=0.2$ の吸蔵あるいは放出圧力の自然対数，下軸は温度の逆数である．なお，黒印が軽水素，白印が重水素の結果である．いずれの合金組成においても，データは直線状に並んでおり，(1)式を満足する．また， $1/T = 0.003$ の条件で軽水素の吸蔵圧力はPd-4at%Rhで0.025MPa，Pd-8at%Rhで0.073MPa，Pd-10at%Rhでは0.116MPaであり，Rhの含有量が増えるに従い吸蔵圧力は上昇しており，Pd-Ni⁸⁾，-Pt⁶⁾系で見られた傾向と一致する．さらに，吸蔵圧力は軽水素に比べ重水素で高く，通常，Pd合金で見られる同位体効果³⁾と一致する．Fig.5に放出時（水素化物分解反応）の結果を示す．いずれの合金も直線に測定値が並んでおり(1)式に従う挙動を示し，Rhの含有量が多

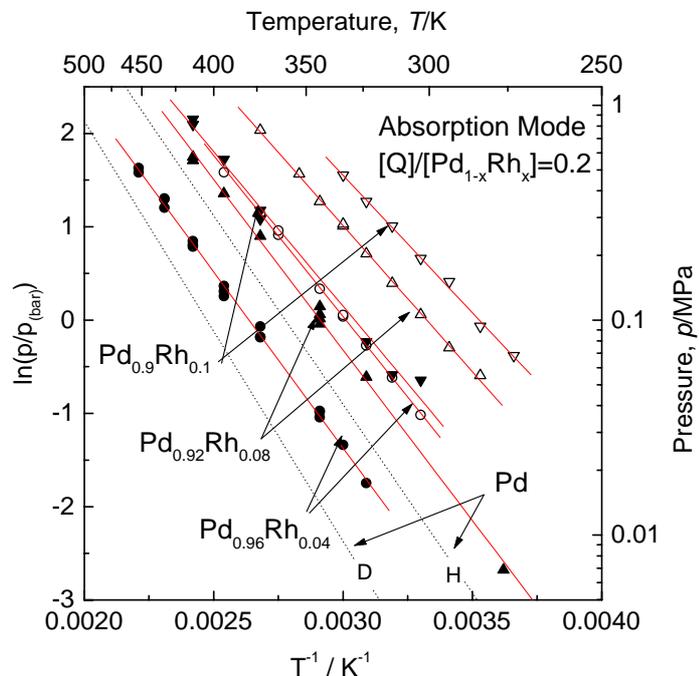


Figure 4. Van't Hoff plots of absorption pressure for Pd-Rh alloys. Close and open marks show hydrogen and deuterium system, respectively. Pd data are refer to ref. [3].

くなるに従い放出圧力は高くなり、重水素に比べ軽水素で放出圧力は高い。この傾向は、吸蔵圧力の結果と同様である。

Fig.4, 5より H , S を求めた結果をTable1に示す。吸収時の H , S はいずれも、負の値であるが、放出時の値は正である。これは、吸収時の反応は水素化物生成反応であり発熱反応であるが、放出時の反応は水素化物分解反応であり吸熱反応であるためである。

Pd-Rh合金の吸収時のエンタルピー変化 (H) はRhの含有量が増えるに従い大きく、放出時のエンタルピー変化 (H) は小さくなっている。一方、エントロピーは、放出時には軽水素と重水素では値が異なり、軽水素で88J/K・mol、重水素で94J/K・molである。

本実験装置を用いてYasumatsuによりもとめられたPdのエンタルピー・エントロピー変化⁶⁾と他の装置でLasserにより求められた値³⁾を比較すると、吸収時の H , S は軽水素、重水素ともに約10%ほどYasumatsuの方が大きな値となっている。一方、放出時の値であるが、YasumatsuとLasserの結果は、軽水素、重水素ともにより一致を示した。吸収時の熱力学特性に約10%の差が現れた理由として、水素化物生成にともなう格子の膨張及び欠陥の導入¹⁵⁾にPdの水素吸収・放出の履歴が現れた。一方、分解時(放出時)には格子の膨張、欠陥の導入が起こらないため、試料の履歴の影響が小さく、水素化物分解反応の反応熱がほぼ同じであったと考えられる。このことから、Pd-Rh合金系においても放出時のエンタルピー・エントロピー変化はよりPd-Rh合金水素化物の熱力学的性質を反映していると考えられる。

放出時のエンタルピー・エントロピー変化を他の合金系と比較した結果をFig.6に示す。上にエンタルピー変化 ($H^{\beta-\alpha}$)、下にエントロピー変化 ($S^{\beta-\alpha}$) を示す。なお、横軸はPd中の添加元素の含有量である。また、黒印は軽水素、白印は重水素の結果を示す。 $H^{\beta-\alpha}$ は添加元素に関わりなく、含有量が増加するに従い減少し、水素同位体による大きな違いも見られない。添加元素の違いによる $H^{\beta-\alpha}$ の値に大きな違いは見られず、減少傾向においても添加元素の種類に関わりなくほぼ同様である。また、 $H^{\beta-\alpha}$ の値は軽水素を用いた際には、重水素のそれより大きい。しかし、水素同位体間で

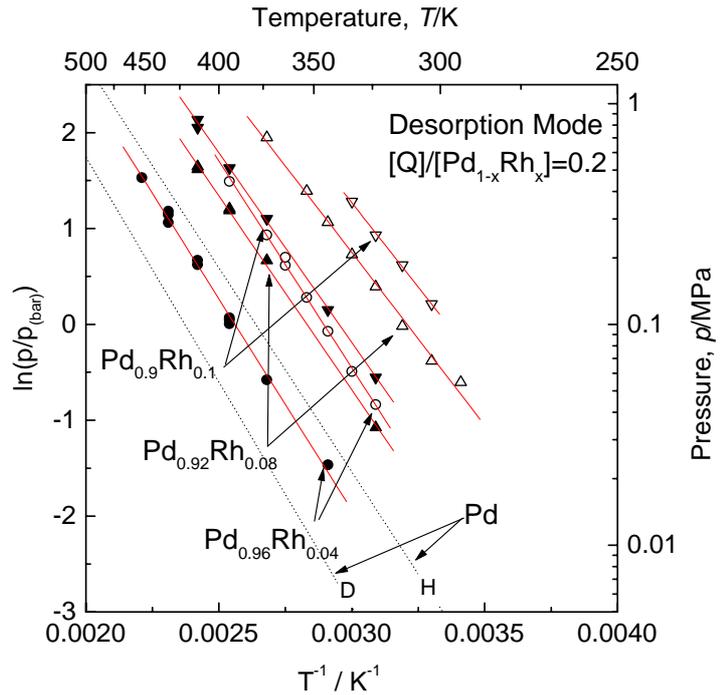


Figure 5. Van't Hoff plots of desorption pressure for Pd-Rh alloys. Close and open marks show hydrogen and deuterium system, respectively. Pd data are refer to ref. [3].

の差異は、添加元素量が同じならほぼ一定である。一方、 $S^{\beta-\alpha}$ であるが、軽水素に比べ重水素で大きい傾向が見られるが、元素添加による大きな影響は見られず、いずれの添加元素においてもほぼ一定である。軽水素に比べ重水素で大きな値を示した主な要因として、軽水素(H_2)¹⁷⁾と重水素(D_2)¹⁸⁾の標準状態でのエントロピーは、それぞれ

Table 1. Thermodynamic parameters for hydride formation and decomposition

	Absorption		Desorption		Reference
	ΔH -	ΔS -	ΔH -	ΔS -	
Pd	-33.1 kJ/mol(H_2)	-82.2 J/(Kmol(H_2))	40.2 kJ/mol(H_2)	94.7 J/(Kmol(H_2))	6
	-31.0 kJ/mol(D_2)	-86.8 J/(Kmol(D_2))	36.6 kJ/mol(D_2)	96.8 J/(Kmol(D_2))	
	-37.2 kJ/mol(H_2)	-92.4 J/(Kmol(H_2))	-	-	16
	-34.2 kJ/mol(D_2)	-95.0 J/(Kmol(D_2))	-	-	
	-37.4 kJ/mol(H_2)	-92.5 J/(Kmol(H_2))	39.0 kJ/mol(H_2)	92.4 J/(Kmol(H_2))	3
	-33.6 kJ/mol(D_2)	-93.3 J/(Kmol(D_2))	35.4 kJ/mol(D_2)	93.3 J/(Kmol(D_2))	
	-	-	32.3 kJ/mol(T_2)	90.4 J/(Kmol(T_2))	
Pd _{0.96} Rh _{0.04}	-31.1 kJ/mol(H_2)	-82.1 J/(Kmol(H_2))	36.3 kJ/mol(H_2)	92.9 J/(Kmol(H_2))	This Work
	-28.7 kJ/mol(D_2)	-86.6 J/(Kmol(D_2))	35.8 kJ/mol(D_2)	103.9 J/(Kmol(D_2))	
Pd _{0.92} Rh _{0.08}	-30.3 kJ/mol(H_2)	-88.4 J/(Kmol(H_2))	33.5 kJ/mol(H_2)	94.9 J/(Kmol(H_2))	This Work
	-26.0 kJ/mol(D_2)	-86.6 J/(Kmol(D_2))	30.0 kJ/mol(D_2)	96.3 J/(Kmol(D_2))	
Pd _{0.90} Rh _{0.10}	-27.5 kJ/mol(H_2)	-83.8 J/(Kmol(H_2))	32.7 kJ/mol(H_2)	96.7 J/(Kmol(H_2))	This Work
	-24.6 kJ/mol(D_2)	-86.7 J/(Kmol(D_2))	29.6 kJ/mol(D_2)	99.4 J/(Kmol(D_2))	
	-30 kJ/mol(H_2)	-94.8 J/(Kmol(H_2))	34.2 kJ/mol(H_2)	101.8 J/(Kmol(H_2))	Noh[93]

130.68と144.96JK⁻¹mol⁻¹であり、重水素の方が大きな値を持っていることが挙げられる。

元素の添加による H^{β-α}への影響は、添加元素であるPt, Ni, Rhの含有量が多くなるに従い小さくなるが、元素の違いによる影響は小さい。また、S^{β-α}には添加元素の量あるいは種類の違いによる影響は小さく、水素同位体ガスのエントロピーの寄与が大きいことが明らかとなった。

合金の同位体効果を平衡水素圧力で検討を行う。水素平衡圧力は(1)式で表されることから、軽水素、重水素の放出時の平衡圧力は

$$\ln \frac{P_{plat,H}}{P_0} = \frac{\Delta H_{plat,H}^{\beta-\alpha}}{RT} - \frac{\Delta S_{plat,H}^{\beta-\alpha}}{R} \quad (2)$$

$$\ln \frac{P_{plat,D}}{P_0} = \frac{\Delta H_{plat,D}^{\beta-\alpha}}{RT} - \frac{\Delta S_{plat,D}^{\beta-\alpha}}{R} \quad (3)$$

で表される。なお、エンタルピー・エントロピー変化の添え字のHは軽水素、Dは重水素を示す。(3)式より(2)式を引くことにより

$$\ln \frac{P_{plat,D}}{P_{plat,H}} = \frac{\Delta H_{plat,D}^{\beta-\alpha} - \Delta H_{plat,H}^{\beta-\alpha}}{RT} - \frac{\Delta S_{plat,D}^{\beta-\alpha} - \Delta S_{plat,H}^{\beta-\alpha}}{R} \quad (4)$$

が得られる。Fig.6より右辺第1項の分子及び2項の分子は、添加元素あるいは添加量が変わってもほぼ一定と考えられる。即ち、放出時の平衡圧力比は添加量が同じであれば、添加元素によらないことを示している。

5 まとめ

PdへのRh添加量が多い合金ほど水素平衡圧力が高くなる傾向を示し、PtあるいはNiを添加した場合と同様な傾向を示した。一方、プラトー幅はRhを添加しても狭くなることはなく、当初の幅を維持した。元素を添加するに従いプラトー幅が狭くなるPt, Niとは異なる傾向を示した。平衡圧力より求めた、熱力学特性はPd-Pt, -Niとほぼ同等であり、同位体効果もPd-Pt, -Ni合金と同等であった。

Pd-Rh合金はプラトー幅を元素添加により変化させることなく、熱力学特性を変化さ

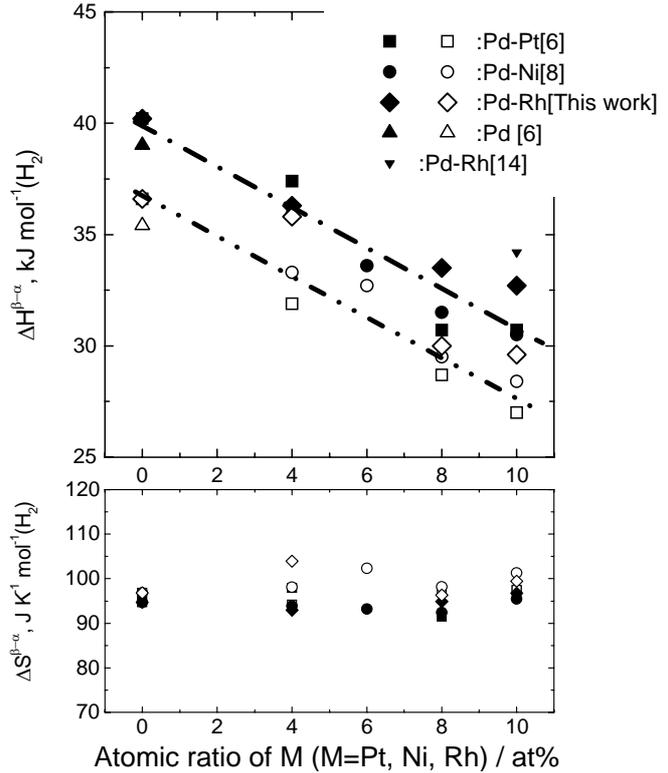


Figure 6. Thermodynamic parameters for hydride decomposition of various Pd alloys. Close and open marks show hydrogen and deuterium system, respectively.

せることが可能であることが明らかとなった。これは、自己展開型のガスクロマトグラフィーの充填材としてPd-Rhを使用した際には、従来使われているPd-PtあるいはPd-Ni合金に比べ充填材の使用量を少なくしても同等の性能を発揮することが期待される。

しかし、添加元素の影響をより詳細に明らかにするためには、添加元素量がより多い合金の詳細な測定が必要不可欠である。

参考文献

- 1) G. Sandrock, S. Suda and L. Schlapbach: "Applications", in *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, ed. by L. Schlapbach, Springer-Verlag (Berlin Heidelberg, 1992).
- 2) M. A. Henderson, *Surf. Sci. Rept.*, 46(2002)1.
- 3) R. Lasser: *Tritium and Helium-3 in Metals*, Springer-Verlag (Berlin Heidelberg, 1989).
- 4) K. Watanabe, M. Matsuyama, T. Kobayashi and S. Taguchi, *J. Alloys Comp.*, 257(1997)278.
- 5) A. Maeland and T. B. Flanagan, *J. Phys. Chem.*, 68(1964)1419.
- 6) T. Yasumatsu, J. L. Wan, M. Matsuyama and K. Watanabe, *J. Alloys Comp.*, 293(1999)900.
- 7) I. Moysan, V. Paul-Boncour, S. Thiebaut, E. Sciora, J. M. Fournier, R. Cortes, S. Bourgeois and A. Percheron-Guegan, *J. Alloys Comp.*, 322(2001)14.
- 8) 安松拓洋, 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研究報告, 19(1998)81.
- 9) S. Kishimoto, N. Yoshida, T. Yao, T. Itani and T. B. Flanagan, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96(1992)1477.
- 10) M. Ura, Y. Haraguchi, F. L. Chen and Y. Sakamoto, *J. Alloys Comp.*, 231(1995)436.
- 11) D. Wang, J. D. Clewley, S. Luo and T. B. Flanagan, *J. Alloys Comp.*, 325(2001)151.
- 12) W. Zhang, S. Luo and T. B. Flanagan, 293(1999)1.
- 13) D. Wang, K. -Y. Lee, S. Luo and T. B. Flanagan, *J. Alloys Comp.*, 252(1997)209.
- 14) H. Noh, J. D. Clewley, T. B. Flanagan and A. P. Craft, *J. Alloys Comp.*, 240(1996)235.
- 15) 深井有, 田中一英, 内田裕久: *水素と金属*, 内田老鶴圃(1998).
- 16) Y. Sakamoto, M. Imoto, K. Takai, T. Yanaru and K. Oshima, *J. Phys. Condens. Mater.*, 8(1996)3229.
- 17) Cox, J. D., Wagman, D. D., and Medvedev, V. A., *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1989.
- 18) Chase, M.W., Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition*, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 9*, 1998, 1-1951.