水素及びナトリウム共存下での白金の変質

伊 東 眸*

* 三菱重工業株式会社 高砂研究所

Deterioration of Platinum in a Hydrogen-Sodium Coexisting Environment*

Hitomi Itoh*

* Takasago Research and Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.

It is known that heating platinum, which possesses excellent corrosion resistance, for several hours in a hydrogen atmosphere at a temperature of approximately 300°C causes the platinum to deteriorate to a sponge-like state. A study of the deterioration of platinum in a hydrogen and sodium atmosphere created in a laboratory yielded the following results:

(1) When sodium compounds are present in a reducing atmosphere, the platinum itself deteriorates even at low temperatures. When platinum was heated in an oxidizing atmosphere, no particular deterioration was observed.

(2) The following conditions supposed to be needed for platinum deterioration to occur:

a. Reducible sodium compounds are deposited and heated in the reducing atmosphere, becoming sodium, or

b. When the temperature is raised to a high temperature during pretreatment, the sodium changes temporarily to a gaseous state and then, when the temperature is lowered, the sodium becomes metallic sodium and is precipitated.

No platinum deterioration occurs when the platinum is simply exposed to an oxidizing atmosphere.

(3) Activation energy of 20 kJ/mol is needed for platinum deterioration to occur. This value is equivalent to the energy needed for self-diffusion of liquid metal, liquid alloy and simple fused salt.

1. 緒 言

白金 (Pt) は非常に耐食性が良好あるいは触媒作用があるとの特性を生かして工業用には電気化学工業、化学工業、分析化学、電子工業、温度管理などの用途に用いられている^{1),2)}。量的には触媒としての使用が多いものとみられる³⁾が、各社のノウハウの観点から JICST などの公表論文からは使用特性や用途に関する情報として検索できるものはごくわずかである。

今回、耐食性が良好であることを利用して Pt を水素雰囲気中の温度約 300°C で数時間の加熱をしたところ、Pt 自体が海綿状に変質する (体積膨脹) という事象が認められた。当該部の分析結果からは、不純物として付着していた Na と O が検出されたほかには特に他元素は見られなかった。このような Pt の変質に係る報告は上記に示した公表論文からは見つけることはできなかった。

通常 Na は大気中に放置されれば、CO₂ と反応して炭酸塩になり、また Na 単独の取扱いになると毒物に指定されているため、油中での保管など取扱い上非常にやっかいな元素であるため、Na の出所を調べたが明確なことは不明であった。ただ、身体に付着する Na あるいは Na 化合物 (皮脂成分) は過去に半導体の例⁴⁾でも不具合を発生させる原因に挙げられていることから、金属 Na が付着していたとは考えにくく、人体に付着している Na 塩から持ち込まれた可能性が高いと考えられた。

Na 化合物の付着により、水素中とはいえ短時間の加熱で Pt が海綿状に変質するという金属組織的な変化であれば状態図上で現れるものであるが、Pt-Na の二元系の状態図⁵⁾上で見ても、約 98°C 以上で NaPt の金属間化合物が析出することが推定されているだけで詳細はよくわかっていない。このため、Pt の変質原因が Na 化合物、水素ガス共存下での変質と推定し、温度条件を中心として再現試験により確認をすると共に、変質が起こる温度・時間条件を明らかにすることにした。

2. 現象と推定原因

耐食性が良好であることを利用して Pt 線を水素雰囲気中、約 300°C で数時間加熱したところ、Pt 線は海綿状に変質した。処理後の Pt の状態を Fig. 1 に示す。Pt は鱗状にふくれ、体積膨脹を示した。当該部の EPMA による分析結果を Fig. 2 に示すが、不純物として付着していた Na と O が検出されたほかには特に他元素は検出されなかった。

今回、白金と水素ガスの共存下で Na 化合物から Na あるいは Na₂O に分解して Pt が変質したという推定をした。大気中に放置するとすぐに化合してしまう Na 金属を実験に用いるのは難しいので、化合物を検討対象にした。通常入手できる Na 化合物の内、比較的分解しやすい化合物を使用することにした。主要な Na 化合物の大気中での分解温度は以下のとおりである⁶⁾。

アジ化ナトリウム NaN₃ 大気中で分解

過酸化ナトリウム Na₂O₂ 460°C で分解

炭酸ナトリウム Na₂CO₃ 851°C で分解

これから、アジ化ナトリウムを使用すれば水素ガス雰

* 〒676-8686 高砂市荒井町新浜 2-1-1 (2-1-1 Shinhama Arai-cho, Takasago, 676-8686 Japan)

Fig. 1 Deterioration of platinum wire after heating under hydrogen gas flow environment.

Fig. 2 EPMA analysis on the deterioration surface of the platinum wire.

(a) Secondary electron image, (b) O K α image, (c) Na K α image, (d) Pt L α image

囲気中での Pt の変質が再現しやすいと判断し、この化合物を利用して Pt との変化を検討した。

3. 試験方法

水素の影響の有無を確認するために、大気中と水素雰

Fig. 3 Test apparatus under H₂ gas flow environment.

囲気下（水素の流速は 1 L/min とした）で比較的低い温度での Pt の変質の有無を把握する試験をした。次に水素ガス中で変質する温度・時間条件を得るための試験を行った。

Pt は高価な金属のため、反応する表面積を稼ぐため 3 巻きのコイル状にした直径 0.5 mm のワイヤを供試材として使用した。外径 8 mm, 内径 6 mm, 長さ 20 mm の磁性管のつぼ中にアジ化ナトリウム約 0.05 g を入れ、その中に Pt ワイヤを埋め、水素雰囲気中で加熱するという手法を採用した。

試験装置は供試ワイヤを入れたるつぼのまわりが雰囲気中に暴露される管からなり、その管の外から加熱をする構造となっている。試験装置の外観を Fig. 3 に示すが、水素雰囲気下での試験では、水素が加圧されていることを確認すると共に、爆発事故防止のためガス出口で水素を燃焼させた。

継続した試験を実施する際には、るつぼの内部の観察は非破壊的に行うため、透過 X 線観察により変質の有無を確認した。なお、断続した Pt 線の X 線透過像の観察であるため、変化が生じたと判断したのはおおむね 1.2 倍程度の寸法変化が現れたときである。

4. 結果及び考察

4.1 大気中と水素雰囲気中で白金変質の差

水素の影響を確認するため、まず大気中での試験を実施した。結果の例を Fig. 4 に示すが、1353 K まで加熱しても Pt にふくれなどの表面変質はほとんど認められなかった。

一方、水素雰囲気下の温度 773 K で 5 h 加熱したところ Fig. 5 に示すように著しい変質が認められた。室温まで冷却後、この変質した Pt を付着物とともに X 線回折した結果を Fig. 6 に示すが、検出されたのは Pt と Na₂CO₃ であった。後者はいったん大気中に暴露されたため、アジ化ナトリウムから還元された Na が大気中の CO₂ と反応したものと考えられる。

以上から、還元雰囲気下で Na 化合物が存在する場合

Fig. 4 Observation of Pt heated 10 min in air at 1353 K under NaN_3 . The deterioration was not observed at Pt surface.

Before heating

After heating

Fig. 5 Deterioration of platinum wire heated with NaN_3 powder in H_2 gas. (Heated for 5 hours at 773 K)

には低い温度であっても Pt 自体は変質する。一方、酸化雰囲気になされた場合には特に変質が生じることはない。すなわち、Fig. 7 に図示するように、Pt の変質は還元されうる Na 化合物が付着して還元雰囲気下で加熱されて Na になる、あるいは可能性として前処理にて高温に上げた場合いったんガス化した後低温になって金属 Na となって析出することが必要と推定され、単に酸化雰囲気下に暴露されるだけであれば Pt の変質は起きない。

Pt を使用する環境は化学反応しないように水素封入などをする場合が多く、その場合には密封することになるので、外界から運び込まれた Na 化合物が存在する場合、これが還元されあるいは再析出して Pt を変質させる可能性があることを示している。この現象の防止には酸化雰囲気での仮焼をして Na 化合物を例えば酸化物な

Fig. 6 XRD result of stacked compound over Pt wire after heating with NaN_3 powder under H_2 gas flow.

Fig. 7 Deterioration of Pt coexistence with Na compound.

どの安定な化合物にする、あるいはクリーンルームでの作業にして Na 化合物の排除の徹底をするなどが考えられる。

4.2 変質を起こすまでの加熱温度と時間の相関

変質を起こすには、ある温度と時間が必要になる。そこで、上記の試験装置を用いて変質が生じるまでの条件を検討した。同一の供試材で継続的な観察をする必要から、一定の温度で規定時間加熱後、室温まで下げて非破壊的な観察ができる X 線透過観察装置により変質有無を確認した。観察により Pt ワイヤに明瞭な形状変化が生じた時点を変質が生じた時と判断した。このときの形状変化は大きなもので 3 倍程度になったが、変化を感知できたと考えられるのは 1.2 倍程度である。なお、明瞭ではないが変化が起きたと推定された時も併せて示すことにした。また、変質が生じてふくれても、時間が経過すると一部で細くなる現象の見られるものもあったが、この場合にはふくれ部分が移動していると推定した。

試験温度は 573 から 773 K であり、加熱時間は最長 10 h である。結果を Fig. 8 に示すが、おおむね 0.5 から 5 h の間で変質は生じている。これを Arrhenius 型のプロットとして絶対温度の逆数、破断時間の逆数で示したものを Fig. 9 に示す。これから変質が起きるのは以

Fig. 8 Deterioration trend under various temperature and time.

Fig. 9 Deterioration speed of Pt coexistence with H₂ and Na.

下の式で表される。

$$\ln\left(\frac{1}{t_{\text{det}}}\right) = 7.03 - \frac{4800}{T} \quad (1)$$

ここで、 t_{det} : 変質時間 h, T : 絶対温度 K となり、活性化エネルギーは 20 kJ/mol (4.8 kcal/mol) であり、溶融金属・溶融合金・単純な溶融塩の自己拡散のそれら (10~35 kJ/mol) と同等の値となっている。

現実的には水素濃度や Na の濃度などが関与するために、活性化エネルギーは変わらないであろうが、(1)式右項の定数項を検討する必要があるものと考え。

5. ま と め

実験室で生じた Na と水素の共存雰囲気下での Pt の変質について実験検討し、以下の結果を得た。

(1) 還元雰囲気下で Na 化合物が存在する場合には低い温度であっても Pt 自体は変質する。一方、酸化雰囲気下に置かれた場合には特に変質が生じることはない。

(2) Pt の変質は還元される Na 化合物が付着して還元雰囲気下で加熱されて Na になる、あるいは前処理にて高温に上げた場合いったんガス化した後低温になって金属 Na となって析出することが必要と推定され、単に酸化雰囲気下に暴露されるだけであれば Pt の変質は起きない。

(3) Pt の変質が起きるための活性化エネルギーは 20 kJ/mol であり、溶融金属・溶融合金・単純な溶融塩の自己拡散のそれらと同等の値である。

参 考 文 献

- 「新金属データブック」, p. 282, アグネ (1977).
- 「新金属データブック」, p. 164, 金属時評社 (1965).
- 佐久間健人, 相沢龍彦, 北田正弘 : 「マテリアルの事典」, p. 569, 朝倉書店 (2001).
- 相田 洋 : 「電子立国日本の自叙伝」, p. 238, 日本放送出版協会 (1992).
- Thaddeus B. Massalski, Hiroaki Okamoto, P.R. Subramanian and Linda Kacprzak : "Binary Alloy Phase Diagrams", 2nd Edition, (1990), ASM
- 日本化学会編 : 「化学便覧」改訂4版基礎編 I, p. I-180, 丸善 (1990).

(Manuscript received February 14, 2002 ;
in final form August 8, 2002)