

学 位 論 文 題 名

水素還元によるパラジウム微粉末の製造に関する研究

学位論文内容の要旨

水素ガスを還元剤として金属塩水溶液から金属を回収する水素ガス還元法は、主としてニッケル、コバルト、銅のアンモニアアルカリ性水溶液について詳細に研究され、一部はすでに製錬技術としても応用されているが、反応機構については現在のところまだ十分に解明されていない。また、金属の中でも貴金属は他に比べて標準電極電位が高いことから、水素ガス還元法による水溶液からの析出が容易と考えられるが、これに関する反応速度論的研究は少なく、還元生成物の形状制御まで検討した研究はほとんど報告されていない。パラジウムの微粉末は積層セラミックコンデンサーの電極、ICの厚膜導体ペースト等、電子機器産業の分野で需要を増しているが、その製造にはこれまで有機還元剤の使用が知られているだけで、水素ガスを還元剤として用いる方法については報告がない。

本研究は、水素ガス流通式および加圧式回分反応装置を用いて、パラジウム塩水溶液の還元反応特性を塩酸酸性からアンモニアアルカリ性までの広い条件において系統的に検討し、還元反応速度を解析するとともに、微粉末の生成機構について検討したものである。本論文は以下の7章から成る。

第1章は、金属塩水溶液の水素ガス還元による金属の回収および微粉末製造に関する既往の研究をレビューし、本研究の背景と目的、ならびに本論文の構成について述べたものである。

第2章では、パラジウムが PdCl_4^{2-} イオンとして存在する塩酸酸性水溶液の水素ガスによる還元反応実験を行い、結果を速度論的に解析して、反応機構を論じている。すなわち、まず見掛け反応速度が Pd^{2+} イオン濃度に依存しない前半過程と、1次に依存する後半過程により特徴付けられることを明らかにしている。ついで、両過程の活性化エネルギーはともに十数 kJ/mol と非常に小さいことから、反応の律速過程が固液界面における液相境膜内物質移動と推定し、既存の拡散係数推算式による溶解水素および Pd^{2+} イオンの移動速度を推算した結果およびパラジウム固体粒子をシードとして添加した時の見掛け反応速度変化を測定した結果から、律速過程が反応の前半では溶解水素の拡散、後半では Pd^{2+} イオンの拡散と結論している。

第3章は、パラジウムが $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンとして存在するアンモニアアルカリ性水溶液の水素ガス還元反応を上と同様に速度論的に解析し、機構を考察したものである。まず、還元反応の全過程で反応次数が変化せず、同一反応条件における PdCl_4^{2-} イオンの還元反応の場合と比較して活性化エネルギーが約 40kJ/mol と大きく、見掛

け反応速度が著しく小さいことを明らかにしている。さらに、シードを添加したときの見掛け反応速度の変化から、反応の律速過程を生成粒子表面での反応種あるいは生成種の吸着・脱離過程と推定し、Langmuir-Hinshelwood機構を仮定して見掛け反応速度の Pd^{2+} イオン濃度、水素分圧および NH_3 濃度依存性に関する実測結果を整理し、律速過程は NH_3 の生成粒子表面からの脱離過程であると結論している。

第4章は、第2章および第3章の実験で得たパラジウム粒子について種々の物性を測定し、さらに界面活性剤の添加により厚膜導体ペースト用の単分散球状微粉末を生成する条件を検討した結果を述べたものである。すなわち、 PdCl_4^{2-} イオンの還元により得た微粉末は径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の微粒子の複雑な表面形態をもつ凝集体であるが、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンの場合の微粉末は径が約 20nm の一次粒子がほぼ球形に凝集した約 $2\sim6\mu\text{m}$ の粒子であり、一次粒子の大きさを制御することによって凝集粒子の直径を制御できることを明らかにしている。

第5章では、ジアンミンパラジウム塩化物 ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) を固体粒子として蒸留水あるいは $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンのアルカリ性水溶液に懸濁したときの水素ガス還元反応特性と生成パラジウム粒子物性を測定した結果を述べている。すなわち、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 粒子と $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンが共存する場合、生成するパラジウム粒子は直径が約 $1\sim3\mu\text{m}$ の粒子であり、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の乾式水素還元で得られる多孔質粒子とは著しく異なることを明らかにしている。また、反応の前半では反応が進行しても溶液の pH および Pd^{2+} イオン濃度が変化しないことから、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の還元が $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンの還元よりも優先的に起ること、さらに Pd^{2+} イオンへの解離定数は前者の方が後者より大きいことから、前者は Pd^{2+} イオンを解離生成し、還元されるものと推定している。

第6章は、 293K で水素を平衡量まで吸収したパラジウム微粉末を水素源として、パラジウム、金、銀、白金あるいは銅の金属塩水溶液を還元したときの還元反応特性を水素ガス還元の場合と比較するとともに、この方法により得た粒子の性状を測定した結果を考察したものである。すなわち、この場合の還元反応は溶液中の金属イオンがパラジウム粒子表面でパラジウム中の水素と反応することにより進行し、吸収水素をすべて消費したときに停止するので、この方法によりパラジウム粒子表面に金属が析出した複合微粉末を生成できることを明らかにしている。

第7章は本研究の総括であり、成果を要約したものである。

以上のように、本研究ではパラジウム塩水溶液の水素ガス還元反応機構をはじめて解明するとともに、これに基づいて有用なパラジウム微粉末を製造できることを明らかにしている。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 千 葉 忠 俊

副 査 教 授 成 田 敏 夫

副 査 教 授 永 井 忠 雄

副 査 助 教 授 木 内 弘 道

学 位 論 文 題 名

水素還元によるパラジウム微粉末の製造に関する研究

金属塩水溶液中の金属イオンを水素ガスにより還元し、金属として回収する方法は、主としてニッケル、コバルト、銅について研究され、一部はすでに製錬技術として確立されている。これに対し、これらに比べて標準電極電位が高い貴金属は、水素ガスによる還元析出が容易と考えられるが、これに関する反応速度や生成物の性状を検討した研究は少ない。近年、パラジウム微粉末は IC 厚膜導体ペーストなど電子機器産業分野での需要が増しているが、製造法としては有機還元剤を用いる方法が知られているだけで、水素ガス還元剤とする方法については報告がない。

本論文は、水素ガスによるパラジウム塩水溶液の還元反応特性を広い条件において系統的に測定した結果を解析し、反応機構と微粉末の生成機構を論じたものである。

本論文は7章から成る。

第1章は序論で、本研究の背景、既往の研究および本研究の目的を述べたものである。

第2章では、パラジウムが PdCl_4^{2-} イオンとして存在する塩酸酸性水溶液の還元反応実験を行い、結果を速度論的に解析して反応機構を論じている。まず、見掛けの反応速度が Pd^{2+} イオンの濃度に依存しない前半過程と、1次に依存する後半過程から成ることを明らかにしている。ついで、既存の拡散係数推算式により溶解水素および Pd^{2+} イオンの移動速度を推算した結果およびパラジウム粒子を種晶として添加したときの見掛け反応速度を測定した結果から、反応の前半では溶解水素の拡散、後半では Pd^{2+} イオンの拡散が律速過程と結論している。

第3章は、パラジウムが $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンとして存在するアンモニアアルカリ性水溶液に関して同様に検討し、反応機構を論じたものである。まず、この場合の反応次数が全過程で変化せず、同一反応条件での酸性水溶液の場合と比較して活性化エネルギーが大きく、反応速度が著しく小さいことを明らかにしている。さらに、見掛け反応速度の Pd^{2+} イオン濃度、水素分圧および NH_3 濃度依存性に関する実測結果を Langmuir-Hinshelwood 機構に基づいて整理し、律速過程を生成粒子表面からの NH_3 の脱離と結論している。

第4章は、実験で得たパラジウム粒子の物性を測定し、界面活性剤の添加により厚膜導体ペースト用単分散球状微粉末を生成する条件を検討した結果を述べたものである。すなわち、 PdCl_4^{2-} イオンの還元により得た微粉末は径が $0.1\mu\text{m}$ 以上の微粒子の複雑な表面形態をもつ凝集体であるが、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンの場合の微粉末は径が約 20nm の一次粒子がほぼ球形に凝集した約 $2\sim 6\mu\text{m}$ の粒子であり、一次粒子の大きさを制御することによって凝集粒子の直径を制御できることを明らかにしている。

第5章では、ジアンミンパラジウム塩化物 ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$) 粒子を、蒸留水あるいはアルカリ性水溶液に懸濁したときの反応特性と生成パラジウム粒子の物性を測定した結果を述べている。 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ 粒子と $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンが共存する場合は、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の

乾式水素還元の場合とは異なり、直径が約 $1 \sim 3 \mu\text{m}$ の粒子が生成することを明らかにしている。さらに、測定した反応中の pH や Pd^{2+} イオンの濃度変化から、上記粒子の還元が $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ イオンの還元よりも優先的に起ること、さらに Pd^{2+} イオンへの解離定数から、前者は Pd^{2+} イオンを解離生成し、その還元が進行することを明らかにしている。

第6章は、室温で水素を平衡量まで吸収したパラジウム微粉末を水素源として、パラジウム、金、銀、白金および銅の各金属塩水溶液を還元し、得られた粒子の性状を測定した結果を考察したものである。この場合、反応は金属イオンがパラジウム粒子表面で吸収水素をすべて消費したときに停止するので、パラジウム粒子表面に金属が析出した複合微粉末を生成できることを明かにしている。

第7章は本研究の総括であり、成果を要約したものである。

これを要するに、著者は、パラジウム塩水溶液の水素ガス還元反応機構に関して系統的に検討し、パラジウム微粉末の新しい製造法を明かにしており、金属製錬工学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。