



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	塩化白金酸水溶液の水素還元による白金微粉末の製造に関する基礎的研究
Author(s)	木内, 弘道; Kiuchi, Hiromichi; 坂下, 浩朗 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 162, 231-240
Issue Date	1993-01-29
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/42343">https://hdl.handle.net/2115/42343</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	162_231-240.pdf



## 塩化白金酸水溶液の水素還元による白金微粉末の製造に 関する基礎的研究

木内 弘道\* 坂下 浩朗\*\* 安田 拓夫\*\*\*  
(平成 4 年 9 月 18 日受理)

### A Fundamental Study of the Production of Fine Platinum Powder by Hydrogen Reduction of a Chloro-Platinum Acid Aqueous Solution

Hiromichi KIUCHI, Hiroaki SAKASITA and Takuo YASUDA  
(Received September 18, 1992)

#### Abstract

Twice the amount of NaOH that is required for neutralization was added to a chloro-platinum acid aqueous solution. It was treated by heating for 12 hours, and then it was reduced by hydrogen pressure.

The induction period occurred on the reduction without the heating treatment. However the reaction resistance disappeared through the heating of the solution, and the pH of the solution changed from 12.5 to 3. The platinum complex in the solution after the treatment was considered to be one hydroxide ion coordinated into one platinum atom.

The reaction curves were the straight lines which did not depend upon the concentration change of platinum in the solution. The reaction rates obtained from the slope were corrected by the temperature dependency of the hydrogen solubility, and these corrected rates gave 3.75kcal/mol as an activation energy. The dependency of the reaction rate upon the hydrogen pressure was of the first order. The reaction rate was proportional to the surface area of solution. Therefore the rate determining process may be the diffusion of the dissolved hydrogen through the liquid laminar film at the interface between the gas and the liquid.

The reduced platinum powder were fine spherical particles (0.2~1.5 $\mu$ m in diameter). The powder gave the broadening of the peaks on X ray diffraction. The broadening showed that the spherical particle consisted of very small crystallites, and the diameter of the crystallite was calculated to be about 13nm according to Scherrer's equation.

#### 1. 緒 言

最近の金属製錬においては、従来のように単に金属を製造あるいは回収するにとどまらず、可

---

\* 金属工学科 金属工学第一講座

\*\* 富士通ディジ・テクノ(株)

\*\*\* 大学院生

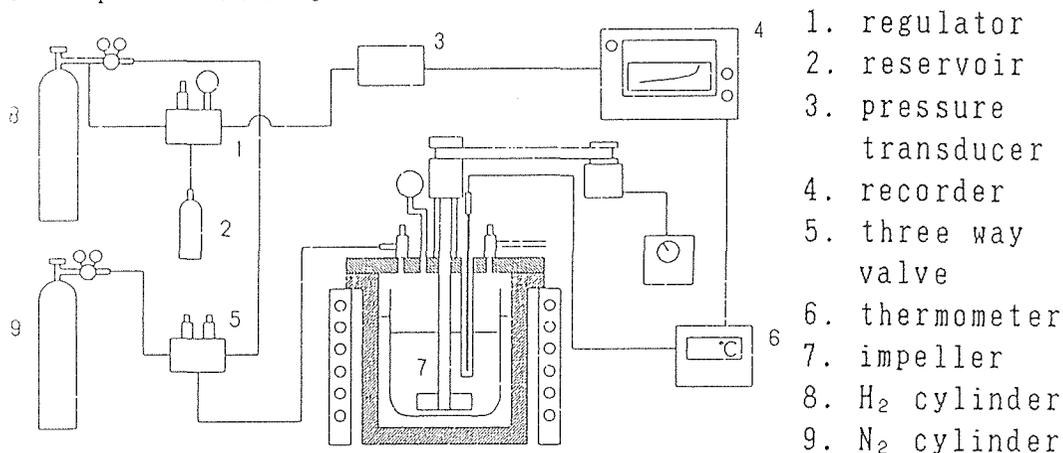
能な限りその金属の特徴的用途に合致した素材すなわちその特殊性によって高付加価値を与えられた素材の製造も重要になってきている。貴金属はそれ自体、資源的、物理的、および化学的特性などによって付加価値の高いものであるが、更なるその付加価値を高める手段として貴金属微粉末を考慮することができる。

電子機器工業においては、集積回路の配線や電子部品の製造に厚膜ペーストあるいは導電ペイントが利用されているが、その導電体として貴金属微粉末が用いられている。現在はその微粉末として銀とパラジウムの混合微粉末が主流になっているが、高い信頼性が要求される場合は金や白金なども利用されている。

それらの貴金属微粉末は通常それらの塩の水溶液の有機還元剤による還元によって製造されており、水素のような気体還元は行われていない。そこで著者らは貴金属塩水溶液の水素還元に関して、従来よりその還元機構の解明と生成微粉末の形状制御に関わる研究を行っている。白金に関しては、塩化白金酸水溶液を用いた研究を進めており、その溶液のpHを特に調整しない酸性溶液については研究成果の一部を報告している<sup>1)2)</sup>。また、そういった酸性溶液については他にも2～3報告がなされている<sup>3)4)5)</sup>。しかし、アルカリ性溶液中の研究例は見あたらない。本研究は塩化白金酸溶液に苛性ソーダを多量に添加した溶液を用いて行われた。

## 2. 実験装置および方法

実験はステンレス製オートクレーブを用いてバッチ式に行われた。その実験装置の概略図を第1図に示した。オートクレーブ内には内容積約800mlの円筒ガラス容器が装入されており、その中に450mlの試料溶液が入れられた。本研究における溶液は全て0.01mol-Pt/lの $H_2PtCl_6$ 溶液にNaOHを中和量の2倍すなわち0.018molを添加して調製された。試料溶液中にはインペラや熱電対の保護管等が浸漬されるが、それらはテフロン製である。還元温度は60～140°C、水素圧力は1～7気圧にわたって変えられた。しかし、溶液の攪拌に関してはこの実験装置の最大の回転数である700rpmでおこなわれた。



第1図 実験装置概略図

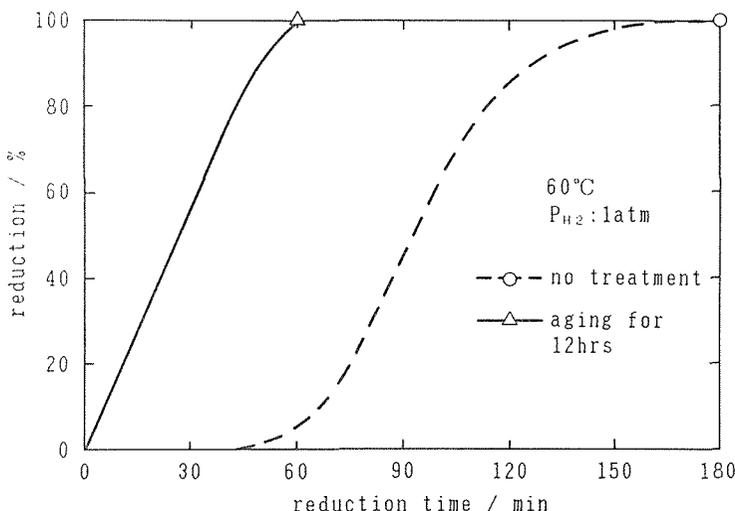
水素加圧還元の実験に際して、反応容器は5気圧の窒素ガス下で昇温し、所定の還元温度に安定したところで溶液の攪拌を開始すると共に水素ガスの所定圧をリザーバーから加圧する。還元反応の進行と共に容器内の水素が消費されるが、その消費分はリザーバーから補給されて反応容

器内は常に所定圧に維持されている。一方、リザーバー内の水素圧は消費水素の補給と共に減少するので、その変化をプレッシャートランスデューサーによって測定し、反応曲線を求めた。還元実験の終了後は容器内の水素を窒素と置換すると共に、オートクレーブをヒーターから取り出し、水をはった容器に水没させて冷却した。

生成した白金粉末は吸引濾過で分離後乾燥し、SEM 観察、X 線回折などに供された。一方、濾液は ICP 分析にかけられ、還元率が求められると共にリザーバーの圧力の変化から求めた反応曲線の定量化の照合に用いられた。

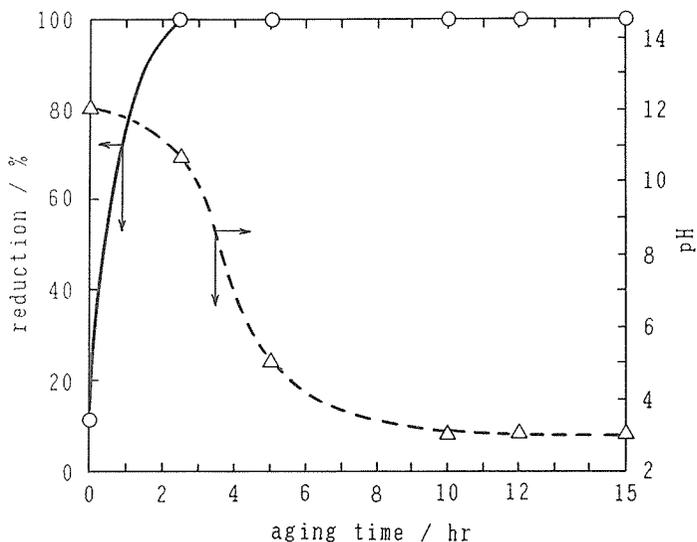
### 3. 実験結果

塩化白金酸溶液の水素還元反応挙動を酸性からアルカリ性側までの範囲で調べるために NaOH を中和量の 2 倍以上添加した場合には還元反応の初期に反応誘導期を生じた。しかし、その誘導期の長さやそれを含む反応曲線の形状等には余り再現性がなかった。第 2 図に誘導期が現れた反応曲線を破線で示した。この他に図には誘導期がまったく見られない反応曲線が実線で示されているが、これは後述の熟成を施した溶液による実験結果である。



第 2 図 熟成の有無による反応曲線の相違

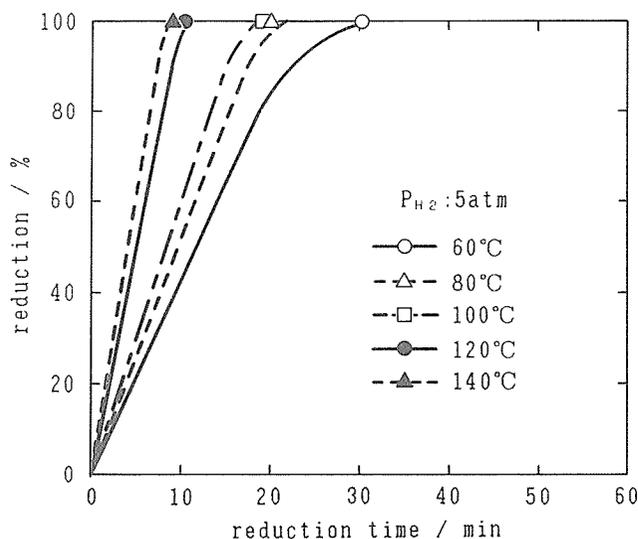
反応曲線の形状等の変化には、不活性ガス下であるにもかかわらず、昇温時間や所定温度での保持時間が影響することがわかったのであらかじめ溶液の加熱処理を行ってみた。その処理は密閉型オートクレーブを用い、80°C から 90°C、窒素ガス 5 気圧下、溶液の攪拌 700rpm によって行われ、加熱時間が変えられた。その加熱処理による溶液の pH 変化を測定すると共に、その溶液の水素還元を行って還元率を求めた。水素還元は 60°C、水素 1 気圧下で 60 分行われた。上記加熱処理を熟成処理として、熟成時間とその後の溶液の pH、および水素還元時の還元率との関係を第 3 図に掲げた。熟成を行わなかったときの pH は 12.5 位だが、無処理の溶液を使ったときの還元率は 5% から 30% 位の間でばらついた。しかし、熟成を 2.5 時間行くと還元率は急激に上昇し、ほぼ 100% に達した。なお、還元率に関しては 2.5 時間以上の熟成を行ったものは 100% の還元率を示したし、還元曲線も、第 2 図中の 12 時間熟成の曲線と同じであった。一方、pH は熟成時間とともに酸性側に移行し、熟成時間 10 時間位までの間に約 3 となりそれ以上の熟成時間をかけても pH 変化はなか



第3図 還元率や溶液のpHに及ぼす熟成時間の影響

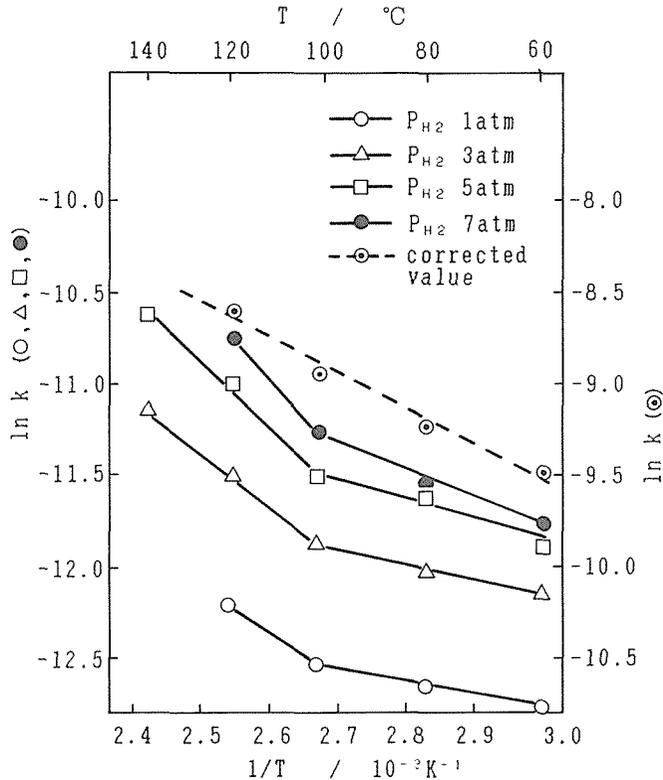
った。また、熟成によって溶液の色も変化し、熟成前は黄色であり、熟成時間2.5時間でも同様であるが、5時間の熟成によってオレンジ色となり、10時間以上になると赤みを帯びたオレンジ色になる。以上のことから熟成前に不安定な溶液が熟成によって安定化すると考え、その安定化処理としては上記条件で12時間の熟成を行えば良いものとして以後の全ての実験溶液はその処理が施されている。なお、後述のごとく還元で生成する白金微粒子に関しては熟成の影響はなかった。

各還元温度における反応曲線を第4図に示した。図にみられるように、還元曲線は反応後期を除いてほぼ直線であることがわかる。以後本研究では反応曲線のこの部分の勾配をもって還元速度とする。従って還元速度は溶液中の白金濃度に依存しない零時反応であると見なされる。



第4図 各温度における反応曲線

各還元温度での還元速度をアレニウスプロットした結果、第5図中の実線が得られた。すなわち還元温度100°Cを境にして直線の勾配が異なっているように思われる。なお、図中の破線については考察の所で説明する。

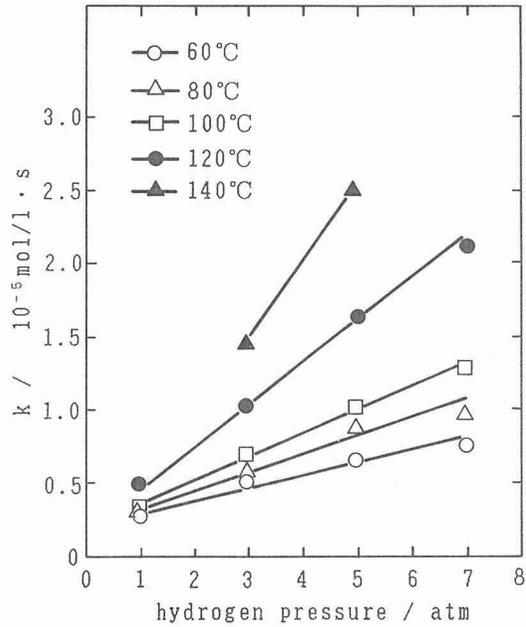


第5図 各水素分圧における還元速度のアレニウスプロット

種々の還元温度で反応挙動に及ぼす水素分圧の影響を調べた。第6図は各還元速度での還元速度と水素圧の関係である。すなわち、いずれの温度においても還元速度は水素圧に1次の依存性を有していると考えられる。

水素還元によって白金は球状粒子となって生成した。その形状や粒径に関して溶液の熟成処理の有無の影響はなかった。また、還元温度によってもほとんど変化は見られなかった。しかし、水素分圧によってその粒径が変化したので、そのSEM観察結果を写真1(a)~(d)に掲げた。これらの粒子は100°Cの還元で生成したものである。写真の比較から、水素圧が1気圧の時には粒径が0.5~1.3 $\mu\text{m}$ の球状粒子であるが、3気圧の時には粒径がやや小さくなって0.3~1 $\mu\text{m}$ となり、5気圧になると0.3 $\mu\text{m}$ 前後となり、7気圧になると0.2 $\mu\text{m}$ 以下になっていることがわかる。導電ペースト用微粉末としてはペーストの流動性等の物性やそのスクリーン印刷時の精度等から球状粒子が望まれ、それもあまり細かい粒子は不適當である。従ってこのような球状粒子特に0.5~1 $\mu\text{m}$ の粒子は、導電ペーストとして適していることがその素材関係者から高く評価されている。

生成する球状白金微粉末をX線回折にかけるとその回折線は非常にブロードニングを起こしている。そこでブロードニングしている回折線に対して下記のシェラーの式を用いて粒径を算出してみた。試料は60°C、水素圧1気圧で生成した粉末であるが、そのSEM観察の結果はほとんど写



第6図 各温度における還元速度の水素分圧依存性

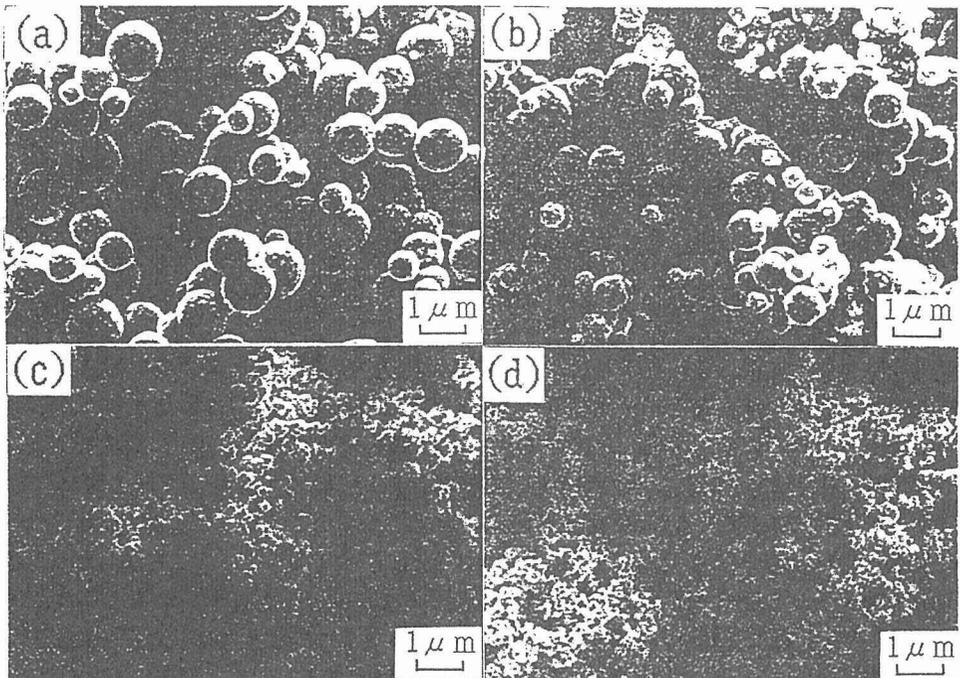


写真1 水素分圧によって粒径の異なる白金の球状粒子 (100°C, 還元率100%)  
 (a)  $P_{H_2}$ : 1atm (b)  $P_{H_2}$ : 3atm (c)  $P_{H_2}$ : 5atm (d)  $P_{H_2}$ : 7atm

真1と同じであった。また、算出に当たっては $2\theta$ が $80.2^\circ$ の回折線を用いた。

$$(\text{シェラーの式}) \quad D = k(hkl) \cdot \lambda / (B \cdot \cos\theta)$$

但し、D：粒子粒径 K(hkl)：シェラー定数  $\lambda$ ：X線波長

B：回折線の積分幅  $\theta$ ：X線入射角

その結果、粒径として12.48nmが得られた。すなわち、約 $1\mu\text{m}$ の径の球状粒子は少なくとも2次粒子であり、約13nmの1次粒子から成っていることが考えられる。

なお、このような球状粒子は種々の分野で見られるが<sup>6)</sup>、その生成機構は未だ提案されていない。本研究では特に水素圧によってその粒径が変わることを明らかにしたが、その理由については不明である。

#### 4. 考 察

本研究では前述したように溶液の熟成処理を行っている。この熟成処理によって反応の誘導期が消失したり、溶液のpHや色に変化があることも前述した。そこでこの変化に関する本質的内容について考察した。

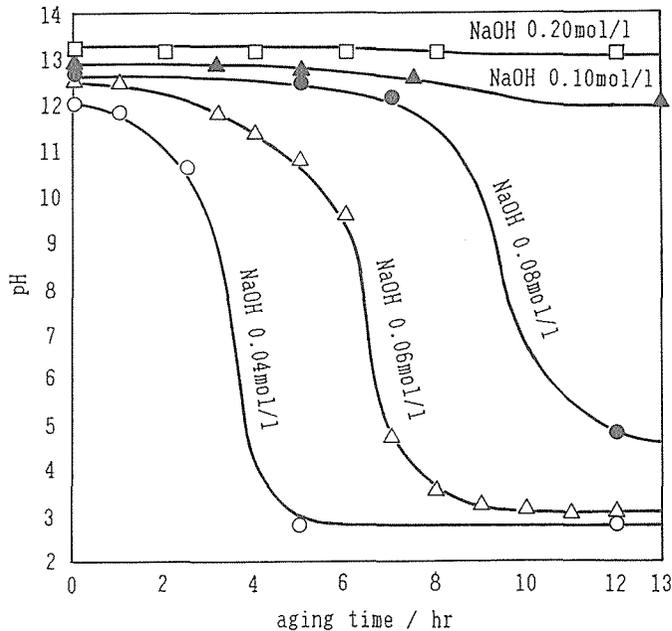
溶液の白金濃度は $0.01\text{mol/l}$ であり、試料溶液は $450\text{ml}$ であるから、試料溶液に含まれるPt原子の数(個数)は以下である。

$$0.01 \times 0.45 \times L = 2.71 \times 10^{21} \text{ (個)}$$

$$\text{但し、} L = \text{アボガドロ数} = 6.02205 \times 10^{23} \text{ (mol}^{-1}\text{)}$$

一方、第3図に示したように、熟成前後で溶液のpHがアルカリ性から酸性へと変化する。水溶液中の $\text{H}^+$ と $\text{OH}^-$ との濃度の積は一定であるし、pHは $\text{H}^+$ 濃度で表される。従って熟成前後で溶液中の $\text{OH}^-$ イオンの個数の変化が算出し得る。その変化はpH変化に見られるように $\text{OH}^-$ イオンの減少をもたらしている。そこで、その減少分が白金原子と結合しているものと考えれば溶液中の白金原子当りの結合 $\text{OH}^-$ イオンの個数を算出することが出来る。第7図はNaOHを中和量の2倍以上添加した場合に溶液の熟成処理時間によって溶液のpHが変化する状況を表している。中和量の4倍や5倍の場合にはこの熟成時間(12時間)で溶液が安定な状態になっているかどうか明かでないが、2倍や3倍の場合には熟成時間が6時間あるいは8時間以降、溶液は安定な状態になっているように思われる。そこでこれらの場合について上述の白金1原子当りの配位 $\text{OH}^-$ イオンの数を算出すると2倍の時に1.12個、3倍の時に3.16個となり、添加NaOH量と共に配位 $\text{OH}^-$ イオン数が増えることがわかる。一方、白金の化合物には $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ 。(ヘキサヒドロ白金酸)のように白金原子に6個の $\text{OH}^-$ イオンが配位した化合物が知られている。従ってNaOHを多量に添加して熟成すると $\text{PtCl}_6^{2-}$ の錯イオンの $\text{Cl}^-$ を $\text{OH}^-$ が置換していくような変化を生じているものと考えられる。なお、本研究の溶液は中和量の2倍のNaOHを添加しているので、その熟成によって白金原子1個に対して $\text{OH}^-$ が1個配位した形になっているものと考えられる。従って熟成前すなわちこの $\text{OH}^-$ イオンが配位する前の状態では反応初期に誘導期を生じているので、その状態には強い反応抵抗があり、 $\text{OH}^-$ イオンが配位するとその反応抵抗が解消されていることが考えられる。

実験結果は反応速度の水素分圧依存性が一次であり、溶液の白金濃度の変化に依存しないことを示している。従って反応律速として水素の拡散が考えられる。その拡散として先ず気-液界面に関してWhitman<sup>7)</sup>の二重境膜説による気相拡散層と液相拡散層とを想定し得る。しかし、Bird

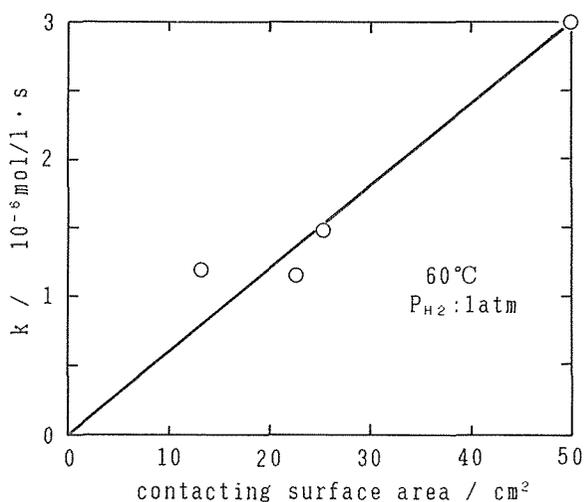


第7図 溶液のpHに与える熟成時間の影響

等<sup>9)</sup>によると一般に気相中の拡散は液相中の拡散に比較してはるかに大きい速度を示すので律速にはなり難いだろう。また、気液界面の拡散の間に気体水素の溶液の溶解過程がある。松田等<sup>9)</sup>は水溶液中への水素ガスの溶解速度に関する研究報告をしているが、その速度は気-液界面の液相拡散層中の溶解水素の拡散で律速されていることを示唆している。従って水素の溶解速度自体は非常に大きく、溶解に関しては平衡状態にあると見なして無理はないだろう。一般に水溶液中への気体の溶解度はHenryの法則にしたがってガス圧に比例することから実験結果の水素分圧依存性は妥当である。

一方、その溶解度に対する温度の影響としては常温から100°C位までの間は溶解度がほとんど変わらないかもしくはほんのわずかに減少するが、それ以上の温度では温度と共に溶解度が増加する傾向がある。なお、本研究で得られた反応速度は前述したように温度に関して100°C前後で異なる依存性を示し、非常に特徴的である。そこで水素の水溶液への溶解度に関するPray等<sup>10)</sup>の報告するデータを用いて、第5図の実線上にプロットされている反応速度を水素の溶解度で割って温度補正をした値をアレニウスプロットしてみた。なお、Pray等の報告には水素ガス7気圧以下のデータがないので、第5図の水素7気圧の実験に関してのみその補正を行った。その結果第5図中の破線で結ばれるデータが得られ、補正前のアレニウスプロットの直線関係に見られた100°Cでの屈曲が解消された。このことから反応の律速に関する水素の溶解度の重要性が認められた。なお、この破線の勾配から得られる活性化エネルギーは3.75kcal/molとなった。このように温度依存性の屈曲は他の水素圧に関しても水素の溶解度の温度依存性によって解消されるものと考えられる。また、その屈曲の解消によって実験温度の全範囲にわたって同一律速を考えることが出来るが、活性化エネルギーの大きさから物質移動を考えることが妥当であろう。上記の松田等は水素の溶解速度の活性化エネルギーとして3.1~3.5kcal/molを報告しており、前述したようにこの速度は液相拡散層中の溶解水素の拡散で律速されているものと考えられている。その活性化エネ

ルギーの大きさは本研究の値とほとんど同じであることから、本研究でも溶解水素の液相内拡散は重視されて然るべきであろう。溶解水素の拡散層に関しては、液面近傍の液相側境膜の他に液相内に懸濁する白金固体とか容器の表面を固体触媒とする反応を前提としてのそれ等の固体表面上液境膜等を考えることが出来る。そこで拡散層の確認として、反応溶液の表面にポリエチレン製の円盤を浮かべ、その円盤に穴を開けて気-液接触面積を変化させる実験を行った。その接触面積を変えても反応曲線は第4図に示したような直線であったが反応速度には大きく影響した。第8図は反応速度と気-液接触面積との関係を表している。気-液接触面積が小さいところではばらつきが大きいのが、原点を通る直線関係があるものと見なすことが出来る。この結果から、律速過程として気-液接触界面における液相側の液境膜の拡散を考えることが出来る。なお、白金イオンと溶解水素の反応は液境膜のバルク側への面上のみならず拡散層内においても生じているものと考えられる。



第8図 反応速度と気-液接触面積の関係

## 5. 結 言

中和量の2倍のNaOHを添加された塩化白金酸水溶液が水素加圧還元され、その反応挙動が速度論的に調べられ、生成微粉末は形状がSEM観察され、粒子構造がX線回折で解析され、反応機構が考察された。

反応装置はオートクレーブであり、還元で消費された水素ガスはリザーバーから補給され、リザーバー内の水素圧力変化が圧力変換器によって測定された。あらかじめ加熱処理をしない溶液の還元では反応初期に誘導期を呈したが、その反応停滞現象は溶液の不活性ガス下における加熱処理によって消失した。その加熱処理によって溶液のpHは12.5から3に変化することから、その処理によって白金錯イオンが塩化物イオンの配位から水酸化物イオンの配位に変化すること、そして白金1原子に1個のOH<sup>-</sup>が配位するものと考えられた。なお、試料溶液はすべて加熱処理が施された。

反応曲線は溶液の白金の濃度変化に依存しない直線であった。その勾配から得られる反応速度のアレニウスプロットは約100°C前後で異なる勾配を示した。しかし、その反応速度に対して水素

の溶解度の温度依存性を補正すると約100°Cにおける温度依存性の屈曲はなくなり、活性化エネルギーとして3.75kcal/molが得られた。一方、反応速度の水素分圧依存性は一次であった。また、溶液の表面にポリエチレン製円盤を浮かべて気-液接触面積を変えた実験において、反応速度はその接触面積に比例した。これ等の実験結果から、反応律速過程は気-液界面の液境膜を通る溶解水素の拡散であると考えられた。

生成する白金微粉末は球状粒子であった。その形状や大きさは溶液の加熱処理の有無や還元温度によっては変化しなかった。しかし、水素分圧が高くなればなる程(1~7気圧)、その粒径は約1.3 $\mu\text{m}$ から0.2 $\mu\text{m}$ へと小さくなった。白金微粉末のX線回折線は非常にブロードニングを起こし、そのブロードニングに関してシェラーの式より白金の球状粒子は約13nmの一次粒子によって形成されていることがわかった。

#### 参考文献

- 1) 木内弘道, 為政博史, 牧野洋, 永井忠雄: 日本鉱業会昭和61年度秋季大会分科研究会資料, O, (1986), p. 37~40
- 2) Sasaki, H., Murakami, H., Kiuchi, H., Nagai, T., Tamemasa, H. & Kawaguchi, S.: Proc. of the Int. Symp. on Processing of Fine Particles, (1988), p. 681~690
- 3) Demopoulos, G. P. & Pouskouleli, G.: Journal of Metals, June, (1988), p. 46~50
- 4) Demopoulos, G. P. & Pouskouleli, G.: Proc. of the Int. Symp. on Processing of Fine Particles, (1988), p. 673~680
- 5) Findlay, M: Precious Metals 1982, ed. M. I. El Guindy, Pergamon Press, (1983), p. 477~501
- 6) 小石真純, 本田宏隆, 松野昂士, 喰代修等編: 超微粒子, (1988), 総合技術出版
- 7) Whitman, W. G.: Chem. Met. Eng., **29**, (1923), p. 146
- 8) Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N.: Transport Phenomena, John Wiley & Sons, (1960), p. 652~654
- 9) 松田勝彦, 真嶋宏, 田中信寛: 日本鉱業会誌, **93**, 1078, (1977), p. 969~974
- 10) Pray, H. A., Schweickert, C. E. & Minnick, B. H.: Ind. Eng. Chem., **44**, (1952), p. 1146~1151