川 上 和 寿¹ 河 崎 実²
木 内 弘 道³ 井 口 学⁴

Treatment of an Aqueous Chlororhodate Acid Solution by N_2H_4 Reduction

by Kazutoshi KAWAKAMI¹, Minoru KAWASAKI¹, Hiromichi KIUCHI² and Manabu IGUCHI²

1. Graduate Student, Hokkaido University

2. Graduate School of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, Sapporo 060-8628

An aqueous H_3RhCl_6 solution was treated by N_2H_4 reduction for the purpose of producing fine Rh powder. The reaction behaviors were investigated at temperatures below 80 °C under the blowing of N_2 to agitate the sample solution. The Rh compound precipitated from the addition of an NaOH solution to alkalize the H_3RhCl_6 solution. This compound showed some sharp X-ray diffraction lines, but they could not be identified. The precipitation ratio was measured by ICP analysis for Rh concentration of the filtrate. The ratio for precipitation time of 15 minutes was considered to be the equilibrium value because the ratio did not change after 15 minutes. It was clarified from the relation between the equilibrium ratio and the concentration of added NaOH solution that all of the Rh in the solution was precipitated in the case of a concentration above 0.5 mol/l. The values of the precipitation ratio were hardly affected by precipitation temperatures between 20 and 80 °C. After the treatment completed precipitation of Rh in the solution, an N_2H_4 solution was added to the solution and reduced the compound to metal Rh. It was shown by SEM observation and measurement of the particle size distribution of the filtrated solid that distinction between the Rh compound and metal Rh was very difficult in terms of shape and size. The particles had the diameter of 0.05 ~ 0.1 μm and partly aggregated. The reduction ratio was measured from the analysis of the Rh compound in a filtrated solid because the compound was easy to dissolve in acid. However, metal Rh was difficult to dissolve by such an aqua regia. The reduction curves were obtained from reduction behavior with the reduction time in the temperature range of 60 ~ 80 °C. The initial reaction rate was obtained from the initial straight line of the reaction curve. The temperature dependency of the rate gave 96 kJ/mol as the activation energy of the reduction. Consequently, it was considered that the reduction was rate-determined by the chemical reaction.

KEY WORDS : Aqueous Chlororhodate Acid Solution, N_2H_4 Reduction, Rh Compound Precipitation, Chemical Reaction Control, Fine Metal Rh Powder, Reduction Ratio Measurement

1. 緒 言

従来、貴金属は貨幣や装飾品に用いられていた。しかし最近では工業製品に高度な機能が要求されるに従って、貴金属素材の工業的利用が増大している。種々の利用の中で貴金属の微粉末は電子工業用ペーストの導電機能材料として重要である。そのペースト用貴金属の改善には貴金属微粉末の大きさや形状に厳しい要求がなされている^{1)~3)}。本研究では以前から、水溶液のガス還元や不均化反応による貴金属微粉末の生成に関する研究を行い、その反応機構の解明ばかりでなく生成微粉末の形状制御に関する研

究報告を行ってきた^{3)~8)}。

ロジウム微粉末は素材として高価すぎたことから、ロジウム微粉末をメインとする用途開発は行われていなかったものと思われるが、それを添加物として使用する例は知られている⁹⁾。その微粉末はロジウム含有水溶液の有機還元剤による還元で製造されているようであるが¹⁰⁾、それに関する研究報告は見当たらない。本研究は其中で還元剤として挙げられているヒドラジンをを用いて塩化ロジウム酸水溶液の還元処理を行い、ロジウム微粉末生成の反応挙動を明らかにする目的で行われた。

2. 実 験

2・1 実験試料

本研究で用いた塩化ロジウム酸 (H_3RhCl_6) 水溶液は田中貴金属工業(株)製の Rh 20.639 wt. % の水溶液を原液として、それを所定の濃度に希釈して調整された。還元剤のヒドラジン水溶液はナカライテスク(株)製のヒドラジン 1 水和物 (80 %) 試薬を希釈して用いられた。

* 1998年10月19日受付 1999年3月10日受理

1. 北海道大学大学院学生 工学研究科物質工学専攻修士課程

2. 学生会員 北海道大学大学院学生 工学研究科物質工学専攻修士課程

3. 正会員 工博 北海道大学大学院助教授 工学研究科物質工学専攻

4. 正会員 工博 北海道大学大学院教授 工学研究科物質工学専攻

〔著者連絡先〕 FAX 011-706-6336 (北大・木内)

キーワード: 塩化ロジウム酸水溶液, ヒドラジン還元, ロジウム化合物沈殿, 化学反応速度, ロジウム微粉末, 還元率測定

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

2・2 実験方法

実験装置の概略図を Fig. 1 に示した。反応容器に H_3RhCl_6 水溶液を 100 ml 入れ、水溶液攪拌の目的で N_2 ガス 600 ml/min を流通し、所定温度に昇温した。 N_2 ガス流通のまま、所定温度で NaOH 水溶液を添加して Rh 化合物の沈殿を生成し、その後にヒドラジン水溶液を加えて還元処理を行った。所定時間で還元反応の進行を中断する場合、反応容器ごと氷水中にて急冷して、吸引ろ過器にて固液分離した。固液分離後のろ液については ICP 発光分光分析装置（セイコー電子工業（株）製 SPS-1100）を用いて Rh 濃度を測定した。残査の固体は、X 線回折装置（日本電子（株）製 JDX-3500）や走査型電子顕微鏡（SEM）（日本電子（株）製 JSM-T 220）および遠心沈降式粒度分布測定装置（島津製作所（株）製 SA-CP 3）などに供した。

実験方法を定めるために次のような考察を行った。ヒドラジン（ N_2H_4 ）はアルカリ性水溶液中で還元反応が促進されることが知られている¹¹⁾。ところが、 H_3RhCl_6 水溶液はたとえば 0.01 mol/l の場合、pH が約 1.2 であるため、還元反応を進めるには NaOH 等を添加する方が有利であると思われる。 H_3RhCl_6 水溶液は NaOH 水溶液のみを添加しても、 N_2H_4 水溶液のみを添加してもいずれの場合にも沈殿を生成する。前者の場合の沈殿を沈殿 A、後者の場合を沈殿 B とする。それぞれの沈殿の X 線回折像が Fig. 2 である。沈殿 A はアルカリ性にて生成したことから Rh の水酸化物あるいは酸化 Rh の水和物と予想される。実際、アルカリ水溶液下で $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ が得られるという報告もある¹²⁾。しかし、その 5 水和物の X 線回折データはないので、沈殿 A は図にみられるように明確な回折像を呈しているが Rh 化合物の同定はできなかった。沈殿 B は図にみられるように非晶質であり、この化合物も同定できなかった。沈殿 A は酸に溶解しやすいが、沈殿 B は王水にも溶けない難溶性であった。したがって、還元途中に未反応残査と生成 Rh を分離するような後処

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of precipitations.

Fig. 3 Relationship between precipitation and NaOH concentration.

理を考えると、最初に N_2H_4 水溶液を加えて沈殿 B を作ってから還元するのではなく沈殿 A を生成してから還元の方が還元率の測定には都合がよい。本研究では完全に沈殿 A を生成し、溶液をアルカリ性にしてから N_2H_4 水溶液を加えることにした。

3. 結果および考察

はじめに、沈殿 A の生成挙動を調べた。0.01 mol/l の H_3RhCl_6 水溶液（100 ml）に種々の濃度の NaOH 水溶液（10 ml）を添加した。15 分保持した後に固液分離し、ろ液の Rh 濃度変化から沈殿率を求めた。Fig. 3 には 20, 60, 80°C の温度での実験値を比較してある。なお、15 ~ 120 分における保持時間の影響を 80°C で調べたところいずれも同じ沈殿率であったのでこの沈殿率は平衡値とみることができよう。図から温度による沈殿率の違いはほとんどなく、沈殿 A を完全に生成するには 0.5 mol/l の NaOH 水溶液を 10 ml 添加すれば 15 分の沈殿時間で充分であることが分かる。また、このときの溶液の pH は 10.2 であった。したがって以後の実験はこの条件で沈殿を生成して還元実験を行うことにした。なお、同様に 0.034 mol/l の H_3RhCl_6 水溶液を用いて沈殿の生成挙動を調べたところ、Fig. 3 と同じような曲線が横軸の NaOH 水溶液濃度を約 3 倍にしたところで得られた。

沈殿 A が生成したところで、 N_2H_4 水溶液を加えると金属 Rh が生成する。Fig. 4 は 0.034 mol/l H_3RhCl_6 水溶液に 16 mol/l N_2H_4 水溶液 1 ml を添加した後の金属 Rh 生成の進行状況を示している。沈殿 A（Fig. 2 参照）は容易に金属 Rh に還元しており、15 分後には沈殿 A がまだ認められるが、30 分後になるとその回折線は消失している。この現象は H_3RhCl_6 水溶液濃度および N_2H_4 水溶液濃度などが異なってもほとんど変わらないものと考えられる。実際、0.01 mol/l H_3RhCl_6 水溶液の場合の結果は同様の結果を与えているが、その結果は還元率と対比して考察す

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of reduction products.

Fig. 5 SEM photograph (a) and particle size distribution (b) of reduction products.

るために後述の Fig. 7 に示した。

沈殿 A およびそれが金属 Rh になった状態の粉末は SEM 観察しても両者は区別がつかない不定形の微粉末である。Fig. 5 (a) は Fig. 4 における 15 分の試料であって沈殿 A と金属 Rh が混合している状態にある微粉末の SEM 写真であるが、SEM による観察では還元前と還元終了後のどちらの粉末もこれと同様の微粉末として観察された。なお、Fig. 5 (b) にはこの微粉末の粒度分布を示した。この結果と SEM 観察から構成粒子は 0.05 ~ 0.1 μm の大きさであって、一部はそれが凝集してあたかも 10 μm 以上の粒子があるかのごとき結果を与えたものと考えられる。

Fig. 5 (a) のように沈殿 A と金属 Rh とが混合している状態で、その還元率を測定することを試みた。実験開始時水溶液中にあった Rh イオンが完全に沈殿 A になっていることは溶液の Rh イオンの分析で確かめられている。還元率を求めるためにはその沈殿の還元処理後に沈殿 A あるいは金属 Rh の分離が必要である。金属 Rh は酸に難溶性であることが知られており、沈殿 A は比較的低濃度の酸に溶解することが分かった。沈殿 A は常温下、0.1 N 硝酸に 30 分で完全溶解したので、目的の沈殿 A の溶解分離処理としては上記条件で 15 時間浸出することにした。その浸出液の Rh イオンの分析を行って沈殿 A の残存量を算出し、さらに還元率を求めた。

なお、還元率測定法の検討時に還元剤の N₂H₄ 水溶液添加による沈殿 A の微量溶解が認められた。その溶解は 80 °C、5 mol/l の N₂H₄ 水溶液を一度に添加すれば 1 ml の添加で約 10 % におよび、高温下、N₂H₄ 水溶液の高濃度ほど進行した。その複雑な挙動を避けるために、2.5 mol/l の N₂H₄ 水溶液を 0.1 ml ずつ滴下することにした。80 °C の場合には 1 分ごとに滴下したが、還元温度が低くなると N₂H₄ の消費が少なくなるので、70 °C のときには 3 分ごと、60 °C のときには 5 分ごとにして滴下時間の間隔を長くした。なお、還元率の測定は図 (Fig. 6) 中のデータが

Fig. 6 Reduction curves at various temperatures (60, 70 and 80 °C).

Fig. 7 Relationship between X-ray diffraction patterns of products and reduction ratios.

プロットされている時点において行われた。高温での短時間の反応状況を把握するためにはその時点での反応の急停止手段が必要であり、本実験では反応水溶液中に氷塊を投入して行った。Fig. 6 はそのようにして求められた反応曲線である。かなりデータのばらつきを示すのは主として反応の急停止に関わるものと考えられる。図は反応曲線に及ぼす温度の影響も示しており、反応進行に与える温度の影響は大きい。反応は 80 °C で速やかに進行するが、60 °C ではあまり進行しなかった。

上記の 80 °C での反応進行に伴う生成物の変化をその X 線回折像にて Fig. 7 に掲げた。この結果から、還元率が 40 % に到ってもまだ金属 Rh の回折線が認められないことや反応終了後の金属 Rh の回折線はあまり強くないことが分かった。

貴金属含有水溶液から貴金属単体を生成するには還元処理をする必要がある。その還元剤や利用法については佐藤のまとめた報告がある¹³⁾。従来知られているアルカリ水溶液中での N₂H₄ の還元反応を本研究の H₃RhCl₆ 水溶液に適用すれば、次式の反応式が考えられる。

ここで、H₃RhCl₆ は解離しているので実質的には RhCl₆³⁻ イオンの還元である。本研究の場合には、まずはじめに水溶液をアルカリ性にして全 Rh を化合物沈殿 (沈殿 A) とした。その後で N₂H₄ 水溶液を添加して還元処理を行った。その還元反応の進行状況を X 線回折によって調べた固体の変化 (Fig. 4 & Fig. 7) は沈殿 A が還元されていると考えることに妥当性を与えている。したがって、本研究の還元処理は、ロジウムイオンの還元ではなく、次の式 (2) により生成した沈殿 A の固体還元反応であると考えられる。

Fig. 8 Arrhenius plot of initial reaction rates.

ここで沈殿 A は実験結果で述べたように Rh の含水酸化物とし、 H_2O の量比は不明のまま n とした。これは Rh の含水酸化物として知られている $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ の同定ができなかったからである。

還元生成物の SEM 観察では含水酸化物と金属 Rh の各粒子の区別は困難であった (Fig. 5 (a))。固体還元反応では、金属 Rh は含水酸化物粒子の表面に生成し、Fig. 7 の 40 % 還元時には含水酸化物表面は金属 Rh で覆われているものと思われる。しかし、Fig. 7 の回折線の強度は金属 Rh で覆われていると思われる含水酸化物の方が強く、表面にあると考えられる金属 Rh の回折線の強度は弱い。このことから生成した金属 Rh の結晶性は低いものと考えられる。また、Fig. 6 では N_2H_4 水溶液の添加によって反応は容易に進行している。したがって生成物が表面を被覆していると考えられるにもかかわらず、反応を阻害する影響は認められない。これらのことから、生成金属 Rh は含水酸化物表面にそれよりも細かい微粒子状で蓄積しているのではないかと考えられる。それらは凝集し、100 % 還元ではほぼ含水酸化物粒子の大きさになり一部の粒子はさらに凝集して粗大化したものと考えられる。

Fig. 6 の反応曲線は N_2H_4 が過剰にならないように滴下した特殊条件なので、その反応挙動をあまり論議できないが、 N_2H_4 の滴下量が同じ反応初期に関して直線近似をしてその反応速度を求めた。その初期反応速度をアレニウス・プロットすると、Fig. 8 が得られた。この図から反応の活性化エネルギーとして 96 kJ/mol の値が算出された。したがって直線近似が可能な還元率

15 % 程度までにおいては、この値から表面生成物 (金属 Rh) 層中の拡散などの律速ではなく化学反応律速であると考えられる。

4. 結 言

H_3RhCl_6 水溶液に還元剤としての N_2H_4 水溶液を加えても、あらかじめアルカリ性にするために NaOH 水溶液を加えてもいずれの場合にも沈殿が生成した。前者は非晶質であるが難溶性 (沈殿 B) であり、後者は X 線回折像が得られるものの同定し得ない Rh 化合物 (沈殿 A) であった。

後者の Rh 化合物の沈殿反応は NaOH 水溶液の添加で容易に進行した。

後者の Rh 化合物の沈殿は N_2H_4 水溶液添加によって固体還元し金属 Rh となった。

生成した金属 Rh は結晶性の低い微粒子であった。その固体表面の金属 Rh 生成による反応阻害は少なかった。

N_2H_4 の過剰存在をさせて、還元進行とともに N_2H_4 水溶液の滴下をして、反応曲線を求めた。その反応初期速度から反応の活性化エネルギーとして 96 kJ/mol の値が得られた。したがって、この反応は反応初期の段階においては固体表面での還元反応で律速されているものと考えられる。

謝辞 本研究を行うに当たり、塩化ロジウム酸水溶液を貸与して下さいた田中貴金属工業(株)に厚くお礼申し上げる。

引 用 文 献

- 1) Davey, N. M. and Seymour, R. J. : Platinum Metals Review, Vol. 29, No. 1, p. 2-11, (1985)
- 2) Ferrier, G. G. Berzins, A. R. and Davey, N. M. : Platinum Metals Review, Vol. 29, No. 4, p. 175-178, (1985)
- 3) 安田拓夫・木内弘道・永井忠雄 : 資源と素材, Vol. 109, p. 523-528, (1993)
- 4) 安田拓夫・木内弘道 : 資源と素材, Vol. 110, p. 221-226, (1993)
- 5) 宮下 昇・安田拓夫・木内弘道 : 資源と素材, Vol. 110, p. 1089-1093, (1994)
- 6) 松岡浩一・木内弘道 : 資源と素材, Vol. 111, p. 125-130, (1995)
- 7) 相川芳和・木内弘道 : 資源と素材, Vol. 111, p. 1022-1026, (1995)
- 8) 木内弘道 : 日本學術振興会素材プロセッシング第69委員会合同シンポジウム資料, p. 1-15, (1995)
- 9) 田中清一郎 : 貴金属の科学, 応用編, 田中貴金属工業(株), p. 140-149, (1985)
- 10) 佐藤浩安 : 廃棄物処理再資源化技術ハンドブック, 建設産業調査会, p. 535-548, (1993)
- 11) 木村健二郎 : 分析化学便覧 改訂二版, 日本分析化学会, p. 192-193, (1971) 丸善 (東京)
- 12) Kleinberg, J. : Inorganic Syntheses Vol. VII, p. 214-220, (1963), McGraw-Hill Book Company Inc.
- 13) 佐藤浩安 : 貴金属の再利用と回収方法, 昭和60年度全国地下資源関係学協会合同秋季大会分科研究会資料 [J], p. 1-8, (1985)