論文

アンモニア性パラジウム塩水溶液の水素還元*

安田 拓夫¹ 木内 弘道²

Hydrogen Reduction of Ammoniacal Palladous Salt Solution

by Takuo YASUDA¹ and Hiromichi KIUCHI¹

1. Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita - ku, Sapporo 060

Reduction of palladium from ammoniacal aqueous solution with hydrogen in a gas bubbling batch reactor or an autoclave was investigated. Runs were carried out for a range of temperatures from 293 K to 353 K and hydrogen partial pressures from 0.25×10^5 Pa to 10.0×10^5 Pa.

The form of the palladium complex ion in the solution was found to be $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ under the pH conditions from 6.2 to 10.0, resulting in its stability in the reactant solution for a wide range of pH.

Apparent reaction rates showed a 0th-order dependence on the palladium concentration for all values of temperature examined. The rate was linearly dependent on the partial pressure of hydrogen at lower pressures and was almost independent of the partial pressure of hydrogen at higher pressures. The activation energy given was approximately $41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Assuming that the Langmuir-Hinshelwood mechanism was applicable to the reaction in the present study, the rate determining step of the reaction was presumed to be the desorption step of NH_3 (i. e., reaction product) from the surface of the palladium produced.

KEY WORDS: Ammoniacal Palladous Salt Solution, Reduction Rate of Hydrogen, Palladium Ammine Complex Ion, Desorption Control, Langmuir-Hinshelwood Mechanism

1. 緒 言

金属塩水溶液から水素還元により目的金属を回収する方法については多くの研究例が報告されているが、ニッケル、コバルト、銅の回収を中心に主としてアンモニア性水溶液を用いて水素加圧還元する方法が用いられており¹⁾²⁾、実操業においてもアンモニア性水溶液が採用されている³⁾。前報⁴⁾では塩化パラジウム酸水溶液の還元についてこれを速度論的に検討した。しかしながら、アンモニア性パラジウム塩水溶液からの水素還元法によるパラジウム微粉末の製造に関する研究は例がなく、著者ら⁵⁾により最近になってアンモニア性溶液から水素還元により単分散球状パラジウム微粉末を製造できることが見出されているものの、還元反応の速度論的研究については未だ不明である。

そこで本研究ではアンモニアを添加したパラジウムのアンミン錯イオンの水素還元反応実験を行い、還元反応速度および機構について検討した。

2. 実験装置および実験方法

本実験で用いた塩化パラジウム酸水溶液の原液は田中貴金属工業(株)から貸与されたもので、パラジウム濃度は $15,220 \text{ wt} \%$ である。実験には、これを蒸留水で希釈した後、市販特級試薬を加えて pH と溶液濃度を調整した水溶液 $1.50 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ を反応試料として用いた。還元ガスとしては市販のボンベからの $\text{N}_2\text{-H}_2$ 混合ガスを用

いた。

実験装置は常圧水素ガス流通式および水素加圧式回分反応装置であり、その概略図を Fig. 1 に示す。ガス流通式回分反応装置 (Fig. (a)) の操作手順については前報⁴⁾ で詳述した通りである。水素加圧式回分反応装置 (Fig. (b)) の反応容器(1)は内容積約 $8.0 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ のガラス製であり、攪拌はインペラ(7)により、加熱はヒータ(2)により行った。実験に際してはまず、反応容器内を N_2 ガスに置換後、 5×10^5 Pa まで加圧して昇温し、所定の温度に安定したところで攪拌を開始するとともに水素ガスの所定圧をリサーバ(9)から加圧する。還元反応の進行とともに反応容器内の水素が消費されるが、その消費分はリサーバから補給されて容器内は常に所定圧に維持されている。一方、リサーバの水素圧は消費水素の補給ととも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(8)によって測定し反応曲線を取得した。本実験における反応温度は 293 K ~ 353 K、混合ガスの水素分圧は $0.25 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^5$ Pa、パラジウム初期濃度は $0.01 \sim 0.10 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ である。還元率は、吸引ろ過により、生成パラジウム粉末を分離後、ろ液中の残存パラジウム量を ICP 発光分光分析装置 (セイコー電子工業(株)製 SPS 1100) により定量し、算出した。なお、溶液の可視・紫外線吸収スペクトルの測定には日立自記分光光度計 320 を使用した。

3. 実験結果と考察

3・1 試料溶液の調製

本研究に使用した試料溶液は、上述の塩化パラジウム酸水溶液原液 (H_2PdCl_4 : pH = 1.1) にアンモニアを添加して調製したものである。Fig. 2 はパラジウム濃度が $0.05 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ の塩化パラジウム酸水溶液にアンモニアを添加した場合に生成するパラジウムのアンミン錯化合物中のパラジウム量と溶液 pH の関係を示している。

* 1994年3月17日受付 8月5日受理

1. 学生会員 北海道大学大学院生 博士課程金属工学専攻

2. 正会員 工博 北海道大学助教授 工学部金属工学科

キーワード: アンモニア性パラジウム塩水溶液, 水素還元速度, パラジウムアンミン錯イオン, 脱離律速, Langmuir-Hinshelwood 機構

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus.
(a) gas bubbling batch reactor, (b) autoclave

Fig. 2 Relationship between Pd in Pd(NH₃)₂Cl₂ and pH.

ここで、錯化合物中のパラジウム量は、溶液のパラジウム初期濃度 (0.05 kmol·m⁻³) から、アンモニアを添加して錯化合物を生成させた溶液を吸引ろ過して得たろ液のパラジウム濃度を減じて求めた。また、この錯化合物はX線回折結果からジクロロアンミンパラジウム(II)塩化物、すなわち Pd(NH₃)₂Cl₂ と同定された。図から、pHの増加とともに錯化合物の量が増加するが、pHが約5.5で最大値に達した後、再溶解のために急速に減少し、pHが約6.2で完全に消失することがわかる。また、気相からはCl₂もHClも検出されなかった。

Fig. 3に、パラジウム濃度が0.05 kmol·m⁻³、pHが6.2および10.0の2種類の試料溶液の可視・紫外線吸収スペクトルを示す。図を見ると、両溶液についての吸収スペクトルはほぼ一致しており、いずれの溶液も錯イオンの構造が同一であることを示している。Table 1⁶⁾には各種パラジウム錯イオンの波長λ、波数σおよびモル吸光係数εを示す。上記の両溶液のスペクトルから得られるλおよびεはそれぞれ295 nmおよび200であり、これらは表中のPd(NH₃)₄²⁺についての値と一致する。したがって両溶液のパラジウム錯イオンはPd(NH₃)₄²⁺であり、pHが6.2から10.0の範

Fig. 3 Effect of pH on UV spectrum of Pd solution.

Table 1 Wavelengths λ in mμ, wavenumbers σ (1000 cm⁻¹) and molar extinction coefficients ε of the first maximum of palladium(II) complexes⁶⁾.

	λ	σ	ε
Pd(H ₂ O) ₄ ²⁺	379	26.4	78
Pd(NH ₃)(H ₂ O) ₃ ²⁺	360	27.8	130
Pd(NH ₃) ₂ (H ₂ O) ₂ ²⁺	341	29.3	215
Pd(NH ₃) ₃ (H ₂ O) ²⁺	~317	~31.6	—
Pd(NH ₃) ₄ ²⁺	295	33.9	200

围でこれが安定に存在することが明らかである。

上の結果から、溶液調製中に起る反応は次のようなものと推察される。すなわち PdCl₄²⁻ 溶液にアンモニアを添加すると、

により、Pd(NH₃)₂Cl₂ が生成し、その量はアンモニアの添加量とともに増加する。さらに過剰に添加すると、

により Pd(NH₃)₂Cl₂ は再溶解し、Pd(NH₃)₄²⁺ を生成するものと考えられる。本研究では以下、Pd(NH₃)₄²⁺ が安定に存在する pH = 6.2 以上の溶液について反応実験を行った。

3・2 還元反応および反応速度機構

3・2・1 還元反応 Fig. 4は、pHが6.5、パラジウム初期濃度 (C_{P0}) が0.05 kmol·m⁻³ の溶液を反応試料として、水素分圧 (P_{H₂}) が1.0 × 10⁵ Pa、反応温度 (T_R) が293 ~ 353 Kの条件下で還元反応を行ったときの還元率 (X_R = (C_{P0} - C_P) / C_{P0}) と還元時間 (t_R) の関係を示したものである。ただし C_P はパラジウム濃度である。T_R > 313 K の場合、X_R は時間とともにほぼ直線的に増加し、直線の勾配は T_R が高いほど大きい。これに対して T_R

Fig. 4 Relationship between extent of reduction (X_R) and reduction time (t_R) at various temperatures.

Fig. 5 Relationship between apparent rate constants(k_i) and initial Pd concentrations(C_{P0}).

Fig. 6 Relationship between apparent rate constants(k_i) and partial pressure of hydrogen (P_{H_2}) at various temperatures.

= 293 K の場合、反応開始から $t_R = 1.8$ ks まで誘導期が現れ、この間、pH はほとんど変化しない。誘導期を過ぎると $T_R > 313$ K の場合と同様、 X_R は t_R とともに直線的に増大し、還元反応の進行による OH^- の増加に伴って pH は増加する。Fig. 5 は $T_R = 353$ K における見かけの反応速度 (k_i) の C_{P0} に対する依存性を示したものである。図から、 k_i は C_{P0} にはほとんど依存せず、約 $8 \times 10^{-6} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ であることがわかる。さらに Fig. 6 は H_2 と N_2 の混合比を変えた実験から、 k_i の P_{H_2} に対する依存性を種々の反応温度で検討したものである。これをみると、いずれの温度においても k_i が P_{H_2} の一次に依存することがわかる。

Fig. 7 は反応挙動に及ぼす固体パラジウム seed 添加の影響を示している。使用したパラジウム seed は平均粒径 $1.1 \mu\text{m}$ 、BET 比表面積 $8.80 \times 10^2 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ の単分散球状粒子であり、その添加量は $8.0 \times 10^{-4} \text{ kg}$ である。同図から明らかなように seed 添加を行うと反応速度の増大が見られ、その速度は 293 K および 313 K においてそれぞれ無添加の場合の約 1.8 倍および約 2.8 倍となる (Fig. (a))。また、seed 添加による還元率の上昇と seed 添加は量の間には比例関係が得られた (Fig. (b))。すなわち本溶液の還元反応は固体パラジウム表面で進行する固液界面反応であることが確認された。

3・2・2 反応速度と反応機構 Pd^{2+} の水素による還元反応；

の回分反応器における物質収支は、

$$-\frac{d[\text{Pd}^{2+}]}{dt_R} = k[\text{Pd}^{2+}]^m[\text{H}_2]^n \quad (4)$$

と書かれる。ここで k は反応速度定数、 m 、 n は反応の次数である。本実験条件下では上記の還元反応はパラジウム濃度変化には依存し

Fig. 7 Effects of Pd seed additions (a) on reduction profiles and (b) on reduction extent at $t_R = 7.2$ ks.

ないので $m = 0$ である (Fig. 5)。また、反応温度が低い ($T_R = 293$ K) 場合は反応の誘導期が現れるが、これが水素ガスの溶解が平衡に達するために要する時間と考え、 T_R が高い場合には水素が反応初期から溶解平衡に達していると考えると (1) 式は k_i を見掛けの反応速度定数として

$$-\frac{d[\text{Pd}^{2+}]}{dt_R} = k_1[\text{H}_2] + k_i \quad (5)$$

と表すことができる。そこで実験から決定した k_i と温度依存性を考慮した水素溶解度⁷⁾ から真の反応速度定数 k_1 を算出すると Table 2 のようになり、 k_1 の Arrhenius プロット (Fig. 8) から見掛けの活性化エネルギー (E_A) は $41.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と求まる。

ここでアンモニア性パラジウム塩水溶液の水素還元反応の素反応課程はつぎのようなものと考えられる；

他方、酸性塩化パラジウム酸水溶液の場合も同様にパラジウムイオンに配位する Cl^- を考慮すると、

と書き表すことができる。すなわち PdCl_4^{2-} の場合は還元反応により Cl^- が生成するが、 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の場合は NH_3 が生成する。前報⁴⁾ で明らかにしたように、酸性溶液の場合の E_A は反応の前半課程では $25.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、後半課程では $16.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と低い値であり、反応が液相境界膜内物質移動律速、とくに反応の前半では水素拡散律速となる。これに対し、本実験の場合の E_A は $41.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、この結果だけから還元反応の律速段階を決定することは難しい。

Fig. 9 は、アンモニア性溶液と酸性溶液の反応速度を比較したも

Table 2 Apparent rate constants(k_i) and modified rate constants(k_1).

$T_R^{-1} / 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	2.83	3.00	3.19	3.41
$k_i / 10^{-6} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	7.27	5.39	2.86	1.45
$[\text{H}_2] / 10^{-4} \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$	3.79	5.76	6.83	7.95
$k_1 / 10^{-2} \text{ s}^{-1}$	1.92	0.94	0.42	0.18

Fig. 8 Arrhenius plots of reaction rate constants (k_1). Fig. 9 Relationship between extent of reduction (X_R) and reduction time (t_R) for acid solution (PdCl_4^{2-}) and ammoniacal solution ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$).

のである。図から前者の反応速度は後者に比較して著しく小さく、例えば $T_R = 353\text{ K}$ では約 3/20、 $T_R = 293\text{ K}$ では約 2/25 であることが明らかであり、このような反応速度の大きな差は液相における水素拡散律速ではないことを示唆する。また、坂野ら⁸⁾ はアンモニア性硫酸コバルト水溶液の水素還元反応に関する研究において常温、水素分圧 $5.0 \times 10^6\text{ Pa}$ における水溶液中の水素溶解量とアンモニア濃度の関係について言及し、溶液中のアンモニア濃度が水素溶解度に与える影響はわずかであると指摘している。すなわち本研究の場合も同様にアンモニアの添加が水素の溶解度に影響を与えないものと仮定すると液相における水素の拡散律速は否定される。また、Fig. 4 および Fig. 5 から明らかなように本溶液の反応はパラジウムイオン濃度に依存しない 0 次反応であること、および活性化エネルギーが化学反応律速を想定するには低すぎることから表面反応は総括反応の律速段階とはならない。

他方、坂野ら⁸⁾ はアンモニア性硫酸コバルト水溶液の水素還元反応の活性化エネルギーが $31.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ であり、この場合は固体コバルト表面での水素の解離吸着が律速となることを示唆しており、本溶液の反応においても上述の結果からパラジウム固体表面における反応種あるいは生成種の吸着・脱離が律速となっているものと考えられる。

そこで $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ 以上における反応速度と水素圧力の関係についての知見を得るため水素加圧式回分反応装置を用いて加圧還元実験を行った。

Fig. 10 (a), (b) はそれぞれ PdCl_4^{2-} 溶液および $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液をオートクレーブを用いて加圧還元を行った場合の k_1 と P_{H_2}

Fig. 10 Relationship between apparent rate constants (k_1) and partial pressure of hydrogen (P_{H_2}) at 293 K (a) for acid solution (PdCl_4^{2-}) (b) for ammoniacal solution ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$). Fig. 11 Relationship between apparent rate constants (k_1) and partial pressure of hydrogen (P_{H_2}) at various temperatures for ammoniacal solution ($\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$).

の関係を示している。図中には水素ガス流通式回分反応装置を用いて $P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ として還元を行った場合の k_1 値も bubbling として併記した。この結果が示すように PdCl_4^{2-} 溶液の場合 (Fig. (a)) は P_{H_2} が $0 \sim 10.0 \times 10^5\text{ Pa}$ の全 P_{H_2} 範囲において k_1 と P_{H_2} の間に直線関係が見られる。しかし $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液の場合 (Fig. (b)), $P_{\text{H}_2} > 1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ 範囲において k_1 と P_{H_2} の間に比例関係が成立しない、すなわち $P_{\text{H}_2} > 1.0 \times 10^5\text{ Pa}$ の範囲では P_{H_2} が増加すると徐々に k_1 の上昇率を減じ、 P_{H_2} 約 $4.0 \times 10^5\text{ Pa}$ を超えると k_1 はほぼ一定となる。

Fig. 11 は $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液の還元における k_1 の水素分圧依存性を種々の反応温度で検討したものである。これを見ると $T_R = 353\text{ K}$ および $T_R = 313\text{ K}$ の場合は k_1 と P_{H_2} の間に直線関係があるが $T_R = 313\text{ K}$ の場合は Fig. 10(b) で説明した $T_R = 293\text{ K}$ における k_1 の P_{H_2} 依存性と同様、 P_{H_2} の大きな範囲 ($P_{\text{H}_2} > 5.0 \times 10^5\text{ Pa}$) で k_1 の P_{H_2} に対する依存性が著しく小さくなっている。

ここで $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液の反応における反応種、生成種の吸着・

脱離および表面反応がパラジウム固体表面において Langmuir-Hinshelwood 機構にしたがって進行するものと仮定し、総括反応の率速段階が反応生成物である NH_3 の固体表面からの脱離課程であると考え、(3)式および(6)式に基づく本反応の総括反応量論式をすなわち、

に基づき、物質収支式は

$$-\frac{d[\text{Pd}^{2+}]}{dt_R} = \frac{k' K_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]^*}{1 + K_{\text{H}_2} [\text{H}_2] + K_{\text{Pd}^{2+}} [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] + K_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + K_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]^*} \quad \dots\dots\dots (9)$$

ただし、

k' ; 速度定数

K_{NH_3} ; 表面吸着 NH_3 吸着平衡定数

$[\text{NH}_3]^*$; 表面吸着 NH_3 と平衡する液相中 NH_3 濃度

K_{H_2} ; 表面吸着水素の吸着平衡定数

$[\text{H}_2]$; 液相中水素濃度

$K_{\text{Pd}^{2+}}$; 表面吸着 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ の吸着平衡定数

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$; 液相中 $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 濃度

K_{H^+} ; 表面吸着 H^+ の吸着平衡定数

$[\text{H}^+]$; 液相中水素イオン濃度

と書かれる。ここで、パラジウムイオン $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ および水素イオン H^+ の固体表面への吸着が物理吸着であるとみなし、

$$K_{\text{Pd}^{2+}} [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \ll 1, K_{\text{H}^+} [\text{H}^+] \ll 1 \quad \dots (10)$$

と考えると、(9)式は

$$-\frac{d[\text{Pd}^{2+}]}{dt_R} = \frac{k' K_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]^*}{1 + K_{\text{H}_2} [\text{H}_2] + K_{\text{NH}_3} [\text{NH}_3]^*} \quad \dots (11)$$

と書かれる。ここで $[\text{H}_2]$ と P_{H_2} の間に Henry の法則にしたがう比例関係があるとみなすと $[\text{NH}_3]^*$ と P_{H_2} の間には平衡関係が成立するので、

$$[\text{NH}_3]^* = K_1 [\text{H}_2] = K_1 \cdot H_h \cdot P_{\text{H}_2} \quad \dots\dots\dots (12)$$

ただし、

K_1 ; 比例定数

H_h ; Henry 定数

とおくことができ、(11)式は、

$$\begin{aligned} -\frac{d[\text{Pd}^{2+}]}{dt_R} &= \frac{k' \cdot K_{\text{NH}_3} \cdot K_1 \cdot H_h \cdot P_{\text{H}_2}}{1 + K_{\text{H}_2} \cdot H_h \cdot P_{\text{H}_2} + K_{\text{NH}_3} \cdot K_1 \cdot H_h \cdot P_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{k' \cdot K_{\text{NH}_3} \cdot K_1 \cdot H_h \cdot P_{\text{H}_2}}{1 + (K_{\text{H}_2} \cdot H_h + K_{\text{NH}_3} \cdot K_1 \cdot H_h) P_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{k \cdot P_{\text{H}_2}}{1 + K_2 \cdot P_{\text{H}_2}} \quad \dots\dots\dots (13) \end{aligned}$$

ただし、

k ; $k' \cdot K_{\text{NH}_3} \cdot K_1 \cdot H_h$

K_2 ; $K_{\text{H}_2} \cdot H_h + K_{\text{NH}_3} \cdot K_1 \cdot H_h$

と書かれる。

Fig. 12 は Fig. 11 における $T_R = 293 \text{ K}$ および $T_R = 313 \text{ K}$ の実験結果に対する k_1 (すなわち $-d[\text{Pd}^{2+}]/dt_R$) と P_{H_2} の関係を k_1^{-1} (すなわち $-(d[\text{Pd}^{2+}]/dt_R)^{-1}$) と $P_{\text{H}_2}^{-1}$ の関係に書き改めたいわゆる Langmuir プロットである。この結果から k_1^{-1} と $P_{\text{H}_2}^{-1}$ の間には直線関係が成立することは明白である。

また、Fig. 13 は $T_R = 293 \text{ K}$ および $T_R = 313 \text{ K}$ における k_1^{-1} と $P_{\text{H}_2}^{-1}$ の関係におよぼすアンモニア添加の影響について示している。いずれの反応温度の場合もアンモニアが添加されると k^{-1} 値および K_2/k 値が上昇し、とくに $T_R = 293 \text{ K}$ の場合に著しい。このことは本溶液の総括反応の律速段階が固体生成物表面からの

Fig. 12 Relationship between $(-d[\text{Pd}^{2+}]/dt_R)^{-1}$ and partial pressure of hydrogen (P_{H_2}) at 293 K and 313 K.

Fig. 13 Effect of NH_3 additions on relationships between $(-d[\text{Pd}^{2+}]/dt_R)^{-1}$ and partial pressure of hydrogen (P_{H_2})

NH_3 の脱離であることを示唆している。

以上の結果から本実験における反応速度と水素分圧の関係は以下のように整理される。すなわち水素ガス流通式回分反応装置では(13)式において、

$$K_2 \cdot P_{\text{H}_2} \ll 1 \quad \dots\dots\dots (14)$$

とおくと、パラジウムの還元反応量論式は、

$$-\frac{d[\text{Pd}^{2+}]}{dt_R} = k \cdot P_{\text{H}_2} \quad \dots\dots\dots (15)$$

と近似され、Fig. 6 および(5)式の結果と一致する。また、水素加圧式回分反応装置を用いて P_{H_2} が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上で還元を行った場合は Fig. 10(b) および Fig. 11 にも示したように反応温度が $T_R = 293 \text{ K}$ および $T_R = 313 \text{ K}$ と比較的低い場合、反応の量論式は(13)式で表現することができるが、反応温度が $T_R = 333 \text{ K}$ および $T_R = 353 \text{ K}$ と高くなると Fig. 11 に示したように反応速度と水素分圧の間には比例関係が成立する。これは反応温度が高くなるとパラジウム固体表面における吸着種の吸着平衡定数が小さくなるので(14)式に示される関係が成立し、反応の量論式は(15)式で近似されるものと考えれば無理なく理解することができる。

4. 結 言

アンモニア性パラジウム塩水溶液を試料溶液とし、常圧水素ガス

流通式および水素加圧式回分反応装置において、293 K ～ 353 K の温度範囲で、水素分圧を $0.25 \times 10^5 \sim 10.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ として反応実験を行い、本実験条件の範囲内で次の結果を得た。

1) アンモニア性パラジウム塩水溶液中で Pd^{2+} は pH 6.2 から pH 10.0 の広い pH 範囲において $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ として存在する。

2) 水素圧力が低い場合 ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以下)、反応速度のパラジウムイオン濃度依存性は 0 次、水素分圧依存性は 1 次となったが、水素圧力が高い場合 ($1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 以上) は低い反応温度 (293 K, 313 K) において反応速度の水素分圧依存性が著しく低下した。

3) 反応の活性化エネルギーは $41.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり、Langmuir-Hinshelwood 機構を想定して実験結果を整理したところ総括反応の律速段階は固体生成物表面からの NH_3 (反応生成物) の脱離課程であるものと推定された。

謝辞 本研究を遂行するにあたり塩化パラジウム酸水溶液を貸

与して下さった田中貴金属工業(株)に厚くお礼申し上げます。

引用文献

- 1) Schaufelberger, F. A.: *Journal of Metals*, Vol. 8, p. 695–704, (1956)
- 2) Mackiw, V. N., Lin, W. C. and Kunda, W.: *Journal of Metals*, Vol. 9, p. 786–793, (1957)
- 3) 中沢元一: 電気化学, Vol. 28, p. 246–254, (1960)
- 4) 安田拓夫・木内弘道・永井忠雄: 資源と素材, Vol. 109, p. 523–528, (1993)
- 5) 安田拓夫・木内弘道・永井忠雄: 資源と素材, Vol. 109, p. 847–852, (1993)
- 6) Rasmussen, L. and Jorgensen, K.: *Acta Chemica Scandinavica*, Vol. 22, p. 2313–2323, (1968)
- 7) Seidell, S. and Linke, W. M.: *Solubility of Inorganic and Metal Organic Compounds*, Vol. 1, p. 1075 – 1079, (1958), American Chemical Society (Washington D. C.)
- 8) 坂野 武・永野 健・寺田富士郎: 日本鉱業会誌, Vol. 75, p. 469–473, (1959)