Pd(II) の Sn(II) による還元生成物の安定性と活性†

古瀬 岬*・岸 富也*・山本博信**・永井 隆*

Stability and Activity of Reduction Intermediates of Pd (II) with Sn (II) in Acidic Solutions

Studies on the Metallization of Plastics (Part 2)

Misaki KOSE, Tomiya KISHI, Hironobu YAMAMOTO and Takashi NAGAI

Studies were made on the stability of the 2nd intermediate, which had been produced by reducing reaction of Pd (II) with Sn (II) in hydrochloric acid solutions, and also on its activity as an active center of reduction process of copper with formaldehyde in basic tartrate solutions.

The stability of intermediate was evaluated by spectrophotometric method, and its activity was evaluated by the hydrogen gas evolution rate in the course of reduction process of copper.

The results obtained were as follows :

- (1) The stability of the 2nd intermediate was higher with the increase in the ratio of Sn (II)/Pd (II) and the increase in Cl^- concentration in the reaction mixture. This phenomenon was identical with that of the 1st intermediate.
- (2) The activity of the 2nd intermediate was higher than that of the 1st one. It largely depended on the desorption of adsorbed Sn (II) from the surface as far as the intermediate was stable.
- (3) The measurement of hydrogen evolution rate would afford a convenient method for evaluating the activity of intermediate.

1. 緒 言

前報告¹⁾において、塩酸水溶液中で塩化パラジウムと塩化第一スズとの反応の過程で生成される中間生成物の組成、酸化還元機構について述べた。この中間生成物はプラスチックメッキにおける活性化核の主体を成すと考えられ、その安定度、プラスチックメッキにおける活性が実際の工程においては重要な問題となる。

本報告においては、とくに第二中間生成物であるコロイド状物質の安定性、およびこれを核として起こると考えられる化学銅メッキ反応に対する活性に対するコロイドの作成条件などの影響を検討した結果について述べる。

2. 実験方法

吸光度測定：中間生成物の安定度の尺度として、中間生成物の生成、消滅にともなう吸光度の変化を測定した。吸光度の測定は前報に述べた方法とはほぼ同じで¹⁾、

† プラスチックメッキに関する研究（第2報）、前報（第1報）：金属表面技術、23, 83 (1972)

* 慶応義塾大学工学部（神奈川県横浜市港北区日吉町832）Faculty of Engineering, Keio Univ.

** 銻徳力本店（東京都千代田区神田鍛冶町2—16）Tokuriki Honten Co. Ltd.,

測定波長は300～700nmで吸光度の経時変化を測定した。なお塩化パラジウムと塩化第一スズの混合においては、塩化パラジウム濃度を $2 \times 10^{-3}\text{M}$ とし塩酸1M溶液を用いた。

化学銅メッキ反応の速度：第二中間生成物表面で起こると考えられる化学銅メッキ反応の速度を測定する一方として、化学銅メッキ溶液中に中間生成物を添加するときに起こる銅析出反応に伴う水素ガスの発生量を経時的に測定した。測定には通常のカスビュレットを用いた。使用した化学銅メッキ溶液の組成はつぎのようである。

化学銅メッキ溶液の組成：ロッシェル塩170g, NaOH 50g, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 35g を水に溶かし全量を1lとしたもの(1)、ホルマリン37wt% (2)。溶液(1) 10cc, 溶液(2)を2.5cc²⁾、水25ccを混合し、これを試料溶液とした注1)。これに対しPd-Sn混合溶液（以下では[Pd-Sn]とする）を2.5cc添加した。[Pd-Sn]量の化学メッキ反応への影響を調べる場合は、これを1～4ccに変化させた。なお[Pd-Sn]の添加による化学メッキ溶液のpHの変化は小さく、pH約12であった。銅イオン濃度、ホルマ

注1) 水で希釈したのは、水素ガスの発生速度を測定しやすい範囲にするためであり、実際の濃度の高い場合には、後に述べる場合より速やかに水素ガスが発生する。

図1 PdCl₂-SnCl₂ 混合溶液の吸光度の経時変化 (540nm)

Pd(II) 2×10^{-3} M, 1M HCl

リン濃度を変化させた場合、試料溶液の量の水の添加により一定に保った。

なお比較のために、ABS 樹脂表面における化学銅メッキ反応について、銅の析出状況、水素ガスの発生などについての観察を行なった。ABS 樹脂のクロム酸溶液による表面酸化、[Pd-Sn]溶液への浸セキ、HClによる洗浄など、通常の場合で行なった。

3. 結果ならびに検討

3-1 第二中間生成物の安定度

Pd(II)と Sn(II)の塩酸水溶液中での反応の第二中間生成物は、金属パラジウムでSn(II)を吸着してコロイド状態であると推定された。溶液はカッ色を呈するが、このカッ色の溶液は時間の経過とともに黒色の金属パラジウムの沈殿を生じ、溶液は無色透明となる。コロイド状の金属パラジウムが活性化核の主体をなすと考えられるので、溶液中でコロイド状態で安定であるか否かは実際上重要である。コロイドの安定度の目安の一つとして溶液の吸光度の経時変化を測定した。結果の一例を図1に示した。540 nm には第一中間生成物の固有吸収がないので、この波長での吸光度の増加はコロイド状態の第二中間生成物の生成によるものと考えられる。混合の初期に吸光度が増加するのは第一中間生成物が第二中間生成物に変化することに伴う吸光度の増加と考えられる¹⁾。さらに徐々に吸光度は増加し、ある時点で吸光度が急に増加し、その直後急激に減少する。この時点でコロイドは沈殿し溶液は透明となる。経時的に吸光度が徐々に増加するのはコロイド粒子の粒径の増加、濃度の増加によるものと考えられ、Sn/Pd比の増加するほど、吸光度が小さいのは、コロイドの生成速度がSn/Pd比が大きいほど小さいこと、生成されたコロイドの粒径が小さいことなどによるものと考えられる。沈殿生成の直前の吸光度の増加もコロイド粒径の増加に起因するものと思われる。

コロイド状態の第二中間生成物が沈殿を起こすまでの

図2 [Pd-Sn] の安定度

(C: 沈殿, B: 第二中間生成物, A: 第一中間生成物の安定度, Pd(II) 2×10^{-3} M, 1NHCl, 1: 420nmの吸光度から, 2: 640, 300, 540の吸光度から)

時間 溶液中の

Sn/Pd比の関係を

図2に示した。同

時に前報告¹⁾で得た第一中間生成物が第二中間生成物に変化し始める時間とも併記した。この図から明らかなように、両中間生成物ともにSn/Pd比の増加とともに安定となる²⁾。第二中間生成物がSn/Pd比の増加とともに安定になるのは、第一中間生成物から第二中間生成物に変化する反応速度が小さいため、生成されるコロイド粒子の粒径が小さいこと、過剰のSn(II)とCl⁻錯イオンの吸着による安定化などによるものと考えられる。

第二中間生成物の安定度に対するCl⁻濃度の影響を知るために、Cl⁻の一部をClO₄⁻に置換した場合の安定度を同様な吸光度の測定結果から求めた。結果は図3に示したようにCl⁻濃度の増加とともに第一中間生成物の場合と同様に¹⁾、第二中間生成物も安定となる。したがって、Cl⁻も吸着などの形で第二中間生成物の安定化に寄与していると思われる。

第二中間生成物の生成速度に関連して、第一中間生成物固有の吸収の見られる波長640nmと、固有吸収のない540nmにおける吸光度の比に関して一次反応式のプロットを行ない、図4に示した。第一中間生成物がコロイド状態の第二中間生成物に変化するにしたがって、640nmの吸光度は減少し、540nmの吸光度は増加する。この比がこの反応の反応率に相当するものと仮定す

注2) Sn/Pd比50の場合は現在まで約一年第二中間生成物として安定である。図2の直線を補外すると、約600day安定となるはずである。

図3 第二中間生成物の安定度に対するCl⁻濃度の影響

図4 第一中間生成物から第二中間生成物への変化

図5 水素発生量と添加 [Pd-Sn] の混合後の時間

ると、第一中間生成物から第二中間生成物への反応は一次反応に近似できる^{注3)}。

3-2 化学銅メッキ反応の速度

化学銅メッキ溶液に [Pd-Sn] を添加すると、[Pd-Sn] 表面で銅の析出が起こり、ついで析出銅表面で化学メッキ反応が起こる。銅表面で化学銅メッキ反応が起こると、同時に水素ガスが発生するので^{注4)}、水素ガスの発生を観察することによって、[Pd-Sn] の活性についての一つの指針を得ることができると考えられる。

化学銅メッキ溶液に [Pd-Sn] を添加した場合の水素ガスの発生量の経時変化の測定例を図5に示した。この図から、水素ガス発生には緩和時間が見られ、その後S字型の曲線を示して発生量が増加し、さらに時間に対してはほぼ直線的に変化する。まず緩和時間について考えると、緩和時間と添加 [Pd-Sn] 量との間には図6に示したように、緩和時間は添加量の増加とともに小さくなる。このことから、緩和効果はつぎのように考えられる。[Pd-Sn] が添加されると、[Pd-Sn] 上で(1)、(2)式の化学銅メッキ反応が起こる^{注5)}。

生成された銅は [Pd-Sn] 上に吸着あるいはコロイド状態で存在^{注4)}、これが凝集してある大きさになってはじめて、析出銅の表面で式(1)、(2)の反応が起こる。したがって生成された銅の凝集速度が銅の析出量が多いほど大きいと考えられるため、添加 [Pd-Sn] の量が多いほど、緩和時間は短くなる。したがって緩和時間は初期の [Pd-Sn] 上での銅の生成速度の尺度となると考えられ、緩和時間が短いほど、[Pd-Sn] が活性であると考えられる。

緩和時間の後は析出銅上で化学メッキ反応が起こるため、生成された銅が反応面を提供するため、“auto-catalytic” 反応となり、S字形の曲線となる。さらに生

注3) 第一→第二中間生成物の反応が一次反応であること、また図2、3の第二中間生成物の安定度の限界時間 τ_{ec} が $\tau_{ec} \propto [\text{Sn}/\text{Pd}]^2$ 、 $\tau_{ec} \propto [\text{Cl}^-]^{2.5}$ であることの定量的説明は検討中である。

図6 緩和時間と [Pd-Sn] 添加量との関係

成銅量が多くなると、反応に関与する銅の表面積が十分大きくなり、それ以後銅が析出しても実質的な表面積が増加しない^{注5)}、あるいは、銅表面への反応物の拡散が律速になるため、時間とともにほぼ直線的に反応が進行する。

以上のように水素ガス発生速度を測定しその緩和時間を測定すると、これは初期の [Pd-Sn] 上での化学銅メッキ反応の速度の目安を得ることができるので、ここで [Pd-Sn] の生成条件と緩和時間との関係を調べた。

図5は一定条件で作成した [Pd-Sn] の経時効果の水素ガス発生速度への影響を調べた結果を示したものである。[Pd-Sn] の生成直後の緑色の状態（第一中間生成物）のものは緩和時間が長く、4～7 day 後のカッ色の状態（第二中間生成物）のものは混合後の時間にはほぼ独立で、相対的に短い緩和時間を持つ。緩和時間と [Pd-Sn] の生成後の時間との関係を図7に示した。ここで述べた関係は Sn/Pd 比6～30について成り立つ。

いずれの場合も [Pd-Sn] 作成直後の第一中間生成物の状態のものについては、緩和時間が長く、時間の経過とともに短くなる傾向を持つ。第二中間生成物では緩和時間の経時変化はほとんど見られず、いずれも第一中間生成物よりも緩和時間が短い^{注6)}。すなわち第二中間生成物は、第一中間生成物より式(1)、(2)の反応の活性点としてより活性であると考えられる。この結果は化学銅メ

注4) 水素ガス発生の直前に溶液の色が紫色を呈してくる。これは銅コロイドの存在に対応しているものと考えられる。ただしこのコロイドが [Pd-Sn] を核としているかいないかは明らかでない。(その後水素ガスが発生し、銅の析出が肉眼的にたしかめられる。)

注5) あるいは、実質的に活性な銅表面がある程度以上には増加しないか。

注6) なお経時効果のあるものから、ないものへの移行の時間は Sn/Pd 比にほぼ独立で2～3 day である。第一から第二中間生成物への変化の Sn/Pd 比依存性(図2)の結果と必ずしも一致しない。これは化学銅メッキ液に添加することによる第一→第二の変化の速度の変化によるものと考えられた。

なお金属状パラジウム沈殿を用いると、緩和時間は約30min となり、さらに Pd 板を用いると1 h 以上となる。

図7 緩和時間と[Pd-Sn]作成後の時間

図8 緩和時間とCu(II), ホルマリン濃度の関係

の濃度が影響しているものと思われる注8)。

4. 結 論

プラスチックメッキの活性化核を成す塩化パラジウムと塩化第一スズの反応の中間生成物の安定度および活性についての実験ならびに検討からつぎの結論を得た。

(1) カッ色の第二中間生成物の安定度は、Sn/Pd比の増加、Cl⁻濃度の増加とともに安定となる。これは第一中間生成物の場合と同様である。

(2) 化学銅メッキ反応に対する中間生成物の活性は第一中間生成物より第二中間生成物のほうが大きい。第二中間生成物の活性は安定なカッ色のコロイド状態においては、それ自身の活性よりも吸着したSn(II)の脱離などが実際の活性に大きく作用している。

(3) ここで述べた水素発生速度の測定は中間生成物の活性度の一つの評価の方法となると考えられた。

(1972—11—12 受理)

文 献

- 1) 塚原正康, 岸富也, 山本博信, 永井隆, 本誌, **23**, 83 (1972)
- 2) 佐久間虎光, 日本接着協会誌, **3**, 173 (1967), 村越康, 山川政司, 矢島勝司, 本誌, **21**, 670(1970)
- 3) 斎藤 圃, 本誌, **16**, 300 (1965) **17**, 14 (1966)

注8) Pd上での化学メッキ反応においては、HCHOの酸化に対し、Pdが活性を示すと考えるとこの結果は説明できない。むしろ上に述べたような二次的な効果と考えられる。

ッキの活性化核と考えられる[Pd-Sn]のより活性な状態はカッ色の第二中間生成物であると考えられる。

つぎに第二中間生成物の緩和時間に関しては、緩和時間はSn/Pd比の小さいほど短いことがわかる注7)。緩和時間の定常値とSn/Pd比の関係は、図7(B)に示したようになり、この関係からSn/Pd比が大きくなるとともに緩和時間が長くなるのはPdコロイド表面に吸着されたSn(II)¹⁾の脱離が、Pdコロイドの活性に重要な役割を演じていることを示すものと思われる。

実際に、ABS樹脂上での化学銅メッキの状況および水素ガス発生速度などを観察すると、カッ色の状態では、Sn/Pd比にはほとんど依存せず、図6と同一条件で約1minで、気泡が発生し、銅の析出が認められた。これは酸洗イの過程で吸着Sn(II)の一部が脱離したことによるものと考えられる。

緩和時間内における反応の過程についての知見を得るために、化学銅メッキ溶液中の銅およびホルマリンの濃度を変化させ、これらの緩和時間への影響を調べた。この結果を図8に示した。緩和時間に対する銅およびホルマリン濃度の影響はあまり大きくないが、銅濃度の増加とともに緩和時間は小さくなり、ホルマリンについては逆となる。この原因は明らかでないが、Sn(II)のPdからの脱離、あるいは析出銅の凝集の速度に対しこれら

注7) このことは第一中間生成物についても同様である。