

# 1P04 錯化剤と金属イオンとの親和性 —無電解メッキプロセスの研究—

○高野健児、内田 希、松原 浩

長岡技術科学大学（〒940-2136 新潟県長岡市上富岡町1603-1）

## 【緒言】

ナノダイヤモンドと無電解めっきニッケル薄膜との共析メカニズムの研究においてめっき浴に含まれる錯化剤の種類に依って0.9-8.0%のナノダイヤモンドを含んだ種々の複合材料が作られたと報告されている。その中でもクエン酸を錯化剤として使用した場合に最大量のナノダイヤモンドを含んでいた。<sup>1)</sup>ナノダイヤモンド粒子と金属マトリックス複合材料のナノダイヤモンド含有量を上昇させることは、その様々な優れた特性の向上につながると期待される。そのためには、ナノダイヤモンド共析メカニズムのさらなる解明が必要不可欠である。本研究の目的は、分子軌道法を用いて錯化剤である有機塩基酸アニオンとニッケルカチオンNi<sup>2+</sup>の錯体とダイヤモンドとの親和性を解析することにより、共析におけるそれらの関係を調べることである。

今回は、その前段階として、いくつかの有機塩基酸アニオンとNi<sup>2+</sup>との親和性を解析することを目的とする。

## 【方法】

本研究では、半経験的量子化学計算法PM5を用いてニッケルカチオンNi<sup>2+</sup>と各種有機塩基酸アニオンL<sup>-</sup>及びその錯体NiL<sub>n</sub><sup>2+</sup>の構造最適化を行い、それらの生成熱を計算した。使用したプログラムパッケージはWinMOPAC3.9（富士通）である。そして、求めた生成熱と(1)式を用いてニッケルカチオンと有機塩基酸アニオンの相互作用エンタルピーΔHを求めた。

$$\Delta H = \Delta H(\text{NiL}_n^{2+}) - \{\Delta H(\text{Ni}^{2+}) - n\Delta H(\text{L}^-)\} \quad (1)$$

(1)式において、ΔH(NiL<sub>n</sub><sup>2+</sup>)は錯体の、ΔH(Ni<sup>2+</sup>)はNi<sup>2+</sup>の、ΔH(L<sup>-</sup>)は有機塩基酸アニオンのそれぞれ生成熱である。

## 【結果】

配位子が2個以上の錯体は、すべて平面型四配位を形成した。また、クエン酸Ni錯体は配位子が2個までしか錯体を形成しなかった。

求めた相互作用エンタルピーΔHを比較すると、最も安定であったのは、配位数が2個のクエン酸Ni錯体で-3676kJ/molであった。1価の有機塩基酸は配位数が増えるに連れてΔHが減少した

が、3価の有機多塩基酸は配位数が2個でΔHが最小となり、その後急激に増加した。これは配位数が増えることで立体障害や静電斥力が生じるためであると考えられる。

## 【参考文献】

- 1) H. Matsubara, Y. Abe, Y. Chiba, H. Nishiyama, N. Saito, K. Hodouchi, Y. Inoue, *Electrochimica Acta*, 52 (2007)

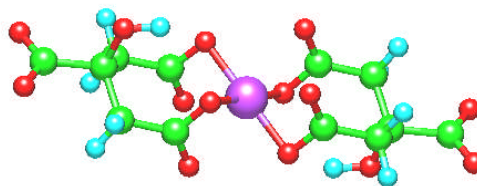


Fig.1 クエン酸 Ni 錯体（配位子数 = 2）  
[Ni(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup>