

ПРЕВРАЩЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II) С ЛИГАНДАМИ ОЛОВА(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ

Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

Методом электронной спектроскопии изучены внутримолекулярные окислительно-восстановительные превращения Pd(II)-Sn комплексов в водных растворах 1М HCl. Предположено, что на ранней стадии продуктов восстановления являются гетероядерные кластеры типа Pd₃Sn_x (x = 5, 8) с низкими степенями окисления палладия, которые затем превращаются в коллоидные частицы. Установлено, что конечным продуктом превращений Pd(II)-Sn комплексов является сплав Pd₃Sn, который образуется в форме микродисперсного порошка. Средний диаметр частиц квазисферической формы составляет 70 нм в интервале 30-110 нм. Дифрактограммы порошков состава Pd₃Sn, полученных в различных условиях, характерны для структуры с гранецентрированной кубической решеткой (период a = 3.98 Å³). Электронное состояние элементов в порошках Pd₃Sn охарактеризовано параметрами рентгенофотозлектронных спектров. Экспериментально подтверждена формальная стехиометрия процесса превращения: 3Pd(II) + 5Sn(II) = Pd₃Sn + 4Sn(IV). Разработана методика синтеза нанодисперсных порошков интерметаллида Pd₃Sn из водных растворов соляной, серной, фтороводородной и лимонной кислот. Установлено, что природа кислоты не влияет на характер превращений Pd(II)-Sn комплексов. Выявлено влияние на скорость образования сплава Pd₃Sn таких факторов, как кислотность среды, температура, концентрация палладия в растворе и площадь контакта раствора с воздухом.

Ключевые слова: гетероядерный биметаллический M-Sn комплекс, активирование поверхности, химическое металлизирование диэлектриков, металлокластер, нанокolloид

Введение

Солянокислые растворы, содержащие PdCl₂ и SnCl₂ в различных соотношениях широко используются в промышленности с 1961 года в качестве активаторов поверхности диэлектриков в процессах их химического металлизирования [1]. Такие активаторы называют совмещенными. Для металлизирования отверстий в печатных платах и в других производствах в последнее время широко используется прямое металлизирование, при котором исключается стадия химического осаждения металла. Прямое металлизирование имеет целый ряд преимуществ и активно развивается [2, 3]. Многие годы исследователи пытаются найти замену Pd-Sn активаторам. Для решения этой задачи в качестве активаторов используют углеродные материалы и покрытия из токопроводящих полимеров. Но на данном этапе альтернативы применению Pd-Sn активаторов как в химическом, так и в прямом металлизировании диэлектриков практически не существует.

По Pd-Sn активаторам опубликовано большое количество работ и патентов [1, 4, 5]. В патентах в основном защищаются различные стабилизирующие добавки для того, чтобы продлить срок службы активаторов, методики приготовления растворов и др. При этом смесь PdCl₂ и SnCl₂ в качестве основы растворов совмещенных активаторов остается неизменной. Варьируются только соотношения этих компонентов.

Существует проблема устойчивости растворов совмещенных активаторов, которая обусловлена происходящими в них окислительно-восстановительными превращениями. С течением времени в результате этих превращений в растворах активаторов образуется черный осадок и активаторы выходят из строя. Существуют различные способы повышения устойчивости растворов активаторов. Рецептуры растворов, приводимые в каждом из многочисленных патентов, обнадеживают пользователей. Однако, проблема, связанная с повышением устойчивости растворов Pd-Sn активаторов и надежности их в работе, до сих пор не решена.

Определению состояния палладия в растворах совмещенных Pd-Sn активаторов и выявлению природы активных центров на поверхности диэлектриков посвящено много работ. Исследования в этой области интенсивно проводились в 80-90-е годы. Основные задачи состояли в том, чтобы выявить истинными или коллоидными являются растворы Pd-Sn активаторов, в каких состояниях в растворах находится палладий, какие частицы являются центрами активации, каким соединением является черный осадок, образование которого приводит к разрушению активатора и потере активности раствора.

В литературе до сих пор нет единого мнения о том истинными растворами или коллоидными системами являются Pd-Sn активаторы. Авторы многочисленных патентов и работ считают, что растворы Pd-Sn активато-

¹ Антонов Георгий Дмитриевич, аспирант каф. неорганической химии, antonovveg@inbox.ru

² Симанова Светлана Александровна, д-р хим. наук, профессор, зав. каф. неорганической химии, sasimanova@gmail.com

ров являются истинными [5-8], а другие исследователи квалифицируют растворы активаторов как коллоидные системы [1, 9-13]. Нет единого мнения и о том, какие соединения выполняют роль активных центров в адсорбционном слое на поверхности диэлектриков. В качестве центров активации рассматриваются частицы Pd(0) [1, 9-12], коллоидные фракции, состоящие из комплексных соединений [5-8], бинарные Pd-Sn сплавы различного состава [13-16]. Из приведенных данных видно, что единого мнения о природе растворов Pd-Sn активаторов, о характере их превращений, о составе образующихся продуктов, о центрах активации не сложилось. Наиболее аргументированными являются оценки природы активных центров, представленные в работах [14-16]. Методом γ -резонансной (^{119}Sn) спектроскопии [14], электронной микроскопии [15, 16] показано, что в адсорбционном слое на поверхности диэлектриков находятся частицы сплава состава Pd₃Sn. Интерес представляют результаты исследования растворов Pd-Sn активаторов, полученные с помощью электронной микроскопии высокого разрешения. С помощью этого метода идентифицирован нанокolloид, содержащий частицы размером 2–5 нм, которые состоят из сплава состава Pd_xSn_{1-x}, где X изменяется от 0.6 до 1.0 [17].

Следует отметить, что объектами исследования в основном были частицы, адсорбированные на активируемых поверхностях. Состояние палладия в растворах изучено недостаточно, результаты, как правило, являются противоречивыми, малоубедительными. Изучению превращений Pd(II)-Sn комплексов в растворах HCl спектrophотометрическим методом посвящена работа [18]. Предположено, что промежуточными продуктами восстановления, растворимыми в воде, являются кластерные соединения с нулевой степенью окисления палладия: $[\text{Pd}_2\text{Sn}_6\text{Cl}_{14}]^{2-}$, $[\text{Pd}_3\text{Sn}_8\text{Cl}_{20}]^{4-}$, $[\text{Pd}_4\text{Sn}_{10}\text{Cl}_{24}]^{4-}$. Конечным продуктом превращений по мнению авторов является металлический палладий. В работе [19] методами электронной и γ -резонансной (^{119}Sn) спектроскопии установлено, что процессы превращения Pd(II)-Sn комплексов в водных растворах HCl протекают с образованием кластерных соединений другого состава и с другими степенями окисления палладия: $[\text{Pd}_4(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_8]^{5-}$, $[\text{Pd}_4(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_4\text{Cl}_2]^{6-}$. Процесс превращения этих соединений по мнению авторов заканчивается образованием пятиатомного гетероядерного кластера состава Pd₄Sn. Из результатов, представленных в работах [18, 19], видно, что составы соединений, образующихся при превращениях Pd(II)-Sn комплексов, а также конечные продукты восстановления отличаются друг от друга. Кроме того, недостаточно аргументов для того, чтобы корректно судить о составе и строении комплексов, выделенных в твердую фазу, а также о степенях окисления палладия в них. Это свидетельствует о том, что процессы превращения Pd(II)-Sn комплексов являются сложными, что обуславливает трудности в получении воспроизводимых результатов и может быть причиной противоречий в работах разных авторов.

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы получить дополнительные данные о сложном процессе внутримолекулярного окисления восстановления Pd(II)-Sn комплексов в водных растворах HCl.

Экспериментальная часть

Растворы Pd(II)-Sn(II) комплексов готовили при 20°C путем смешивания растворов K₂PdCl₄ или PdCl₂ в 1M HCl с SnCl₂ 2H₂O. Молярные соотношения Sn(II):Pd(II) изменяли от 1:1 до 5:1 и более, что соответствует образованию комплексов $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_{4-n}\text{Cl}_n]^{2-}$ (n=3, 2, 1, 0) и $[\text{Pd}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$ [19, 20]. Время выдержки растворов при 20°C изменяли от минут, часов, суток до месяца и более. Электронные спектры поглощения (ЭСП) регистрировали на спектрофотометре Specord M40. Концентрация палладия в растворах составляла 1.0 $\cdot 10^{-3}$ –5.0 $\cdot 10^{-4}$ моль/л. Растворы сравнения содержали все компоненты такой же концентрации, что и исследуемые (кроме соединений палладия). Из-за высоких значений молярных коэффициентов экстинкции Pd-Sn комплексов для измерения ЭСП

использовали кюветы толщиной 1.0-0.5 мм. ЭСП разлагали на Гауссовы составляющие по программе Origin 6.1.

Элементный состав порошков и комплексов, выделенных в твердую фазу, определяли химическими методами, с помощью атомно-абсорбционного спектрометра Perkin Elmer, а также методом электронно-зондового анализа на рентгеновском микроанализаторе (РМА) энергодисперсионного типа INKA-400 (ускоряющее напряжение – 25 кэВ, ток зонда 10⁻⁸ А, время анализа 100 сек.). Метод РМА основан на сравнении характеристических рентгеновских спектров анализируемого образца и стандарта известного состава. Чувствительность метода составляет 0.1-0.2 мас. %. Для проведения РМА представительную пробу порошка механически измельчали в агатовой ступке, переносили в графитовый держатель с углублением и утамповывали.

Вскрытие порошков и комплексов проводили в 3M HCl с помощью пероксида водорода при нагревании до полного растворения пробы и удаления H₂O₂. Содержание палладия в растворе определяли спектрофотометрическим методом реакцией с SnCl₂ в 3 M HCl [19]. Анализ на олово осуществляли путём осаждения ионов олова (IV) фениларсоновой кислотой с последующим прокаливанием осадка (1000°C) до SnO₂ [21], а также путем нагревания порошков в концентрированной HNO₃ до образования осадка β -оловянной кислоты с последующим прокаливанием его до SnO₂.

Дисперсный состав порошков определяли на растровом электронном микроскопе JSM-35CF (РЭМ) (ускоряющее напряжение – 25 кэВ, ток зонда – 6 $\cdot 10^{-10}$ А).

Рентгенофотозлектронные спектры (РФЭС) регистрировали на спектрометре Perkin Elmer PHI-5400 при возбуждении монохроматического рентгеновского излучения Al K α с энергией 1486,6 эВ. Точность определения энергии связи 0,1 эВ, погрешность количественного анализа 10%. Калибровку спектров проводили по линии C 1s. Расчёт атомных концентраций и разложение на компоненты отдельных линий проводили по стандартным методикам.

Для рентгенофазового анализа (РФА) образцов применяли метод порошка. Образцы измельчали в титановой ступке. Навеску порошка засыпали в кювету, смазывали спиртом и выравнивали покровным стеклом. Рентгенограммы снимали на дифрактометрах ДР-02 "Радан" и "Geigerflex"-D/max-RC. Напряжение – 30 кВ, ток – 9800 мкА и 40 мА, излучение монохроматическое Cu-K α , скорость сканирования 1.5 град/мин, шаг регистрации 0.05 и 0.01 градус, регистрация дифрактограмм компьютерная. Обработку и расшифровку рентгенограмм проводили по программам «Search-Match» и «PDWin-4.0», а также по программам фирмы Rigaku с использованием каталога соединений ASTM.

Результаты и обсуждение

Для изучения превращений Pd(II)-Sn комплексов в растворах был использован спектрофотометрический метод. В электронном спектре раствора, содержащего исходный комплекс $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в 1M HCl, присутствует одна полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 280$ нм (рисунок 1, кривая 1). После добавления к этому раствору SnCl₂ с молярным соотношением Sn(II):Pd=1:1 полоса в ЭСП при 280 нм практически исчезает и появляются три новые полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 240, 330$ и 400 нм (рисунок 1, кривая 2). Полосы поглощения при 240, 330 и 400 нм свидетельствуют об образовании Pd(II)-Sn комплекса. Высокая интенсивность поглощения при 330 и 240 нм обусловлена переносом заряда с атомов Sn(II) на Pd(II) [19, 20].

Электронные спектры поглощения Pd(II)-Sn комплекса оказались неустойчивыми. Изменение характера спектра становится заметным спустя всего 2 минуты после его начальной регистрации (рисунок 1, кривая 3). Интенсивность поглощения при 330 и 240 нм с течением времени уменьшается, а поглощение при 280 нм возрастает (рисунок 1, кривые 3-4). Через 60 минут в ЭСП остается только одна полоса при 280 нм (рисунок 1, кривая 5). Дальнейших изменений в ЭСП с течением времени не

происходит. Изменения в ЭСП свидетельствуют о том, что в Pd(II)-Sn комплексе происходят внутримолекулярные окислительно-восстановительные превращения, обусловленные понижением степени окисления Pd(II), где роль восстановителя выполняют лиганды SnCl_3^- [19, 20]. При мольном соотношении $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)} = 1:1$ одним из продуктов этого процесса является исходный комплекс $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 280 \text{ нм}$). Более низкая интенсивность поглощения при 280 нм (рисунок 1, кривая 5) по сравнению с интенсивностью для исходного комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (рисунок 1, кривая 1) свидетельствует о том, что примерно 40-50% Pd(II)-Sn комплекса превратилось в исходное соединение $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Из полученных результатов видно, что в окислительно-восстановительном превращении Pd(II)-Sn комплекса в данных условиях участвует около 60% исходного комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$. Следует отметить, что восстановленная форма, образующаяся в окислительно-восстановительных превращениях Pd(II)-Sn комплексов, в этих условиях в ЭСП не проявляется. Она может быть в виде коллоида или осадка, присутствие которых невозможно определить из-за малых количеств компонентов.

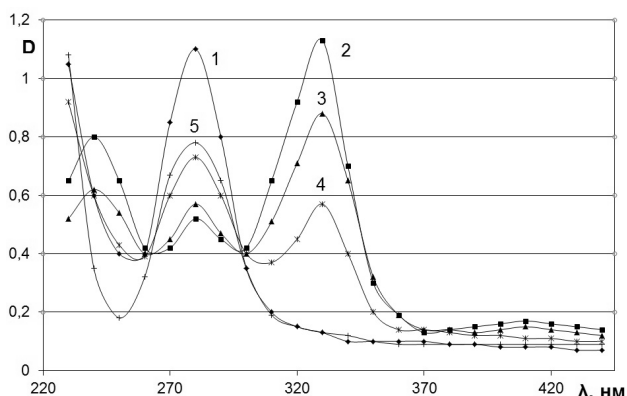


Рисунок 1. ЭСП растворов Pd-Sn комплексов. Условия: $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л, $C_{\text{Pd}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение $\text{Sn(II)}:[\text{PdCl}_4]^{2-} = 0:1$ (кривая 1), 1:1 (кривые 2-5), время выдержки растворов при 20° С: свежеприготовленный (кривая 2), 2 минуты (кривая 3), 20 минут (кривая 4), 60 минут (кривая 5).

Изменения, происходящие в ЭСП растворов Pd(II)-Sn комплексов с более высоким мольным соотношением $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)} = 2:1$, представлены на рисунке 2. Комплексы Pd(II)-Sn в этих условиях характеризуются также тремя полосами поглощения при 240, 330 и 400 нм, но с более высокой их интенсивностью (рисунок 2, сравнить кривые 1 и 2). Также как и в предыдущем случае, интенсивность полос с $\lambda_{\text{макс}} = 330$ и 230 нм довольно быстро уменьшается, а поглощение в области 360-450 нм становится более диффузным (рисунок 2, кривые 3-5). Через 60 минут реакция завершается, в ЭСП остается широкая, мало разрешенная в диапазоне длин волн 240-450 нм полоса, в которой можно различить только один размытый максимум при 280 нм (рисунок 2, кривая 5). Интенсивность поглощения при 280 нм по сравнению с исходным количеством $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ существенно ниже (рисунок 2, кривые 1, 5). Это свидетельствует о том, что при исходном соотношении $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)} = 2:1$ доля Pd(II)-Sn комплекса, участвующего в окислительно-восстановительном превращении, увеличивается, а количество освобождающегося при этом $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ соответственно уменьшается.

На рисунке 3 представлены ЭСП свежеприготовленного и выдержанного в течение различных промежутков времени раствора Pd(II)-Sn комплекса с мольным соотношением $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)} = 3:1$. В отличие от растворов с меньшими соотношениями $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)}$ в электронном спектре свежеприготовленного раствора при общем их сходстве наиболее интенсивная полоса при 330 нм оказалась мало разрешенной. Она содержит плечо в более коротковолновой области (рисунок 3, кривая 1). В результате разложения ЭСП на Гауссовы составляющие установлено, что Pd-Sn комплексы в этих условиях характеризуются наличием 4-х полос поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 400, 330, 300, 250 \text{ нм}$ (рисунок 4, кривые 1-4).

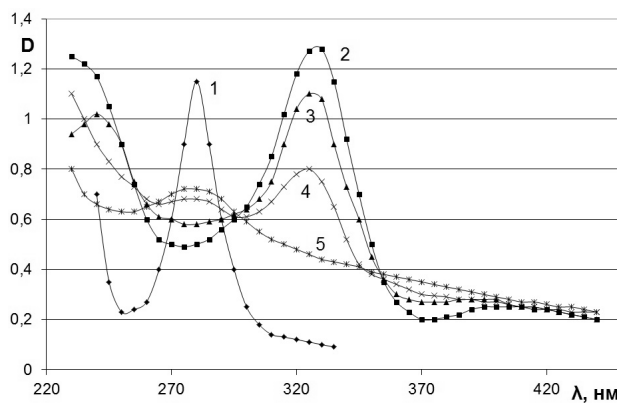


Рисунок 2. ЭСП растворов Pd-Sn комплексов. Условия: $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л, $C_{\text{Pd}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение $\text{Sn(II)}:[\text{PdCl}_4]^{2-} = 0:1$ (кривая 1), 2:1 (кривые 2-5), время выдержки растворов при 20° С: свежеприготовленный (кривая 2), 5 минут (кривая 3), 30 минут (кривая 4), 60 минут (кривая 5).

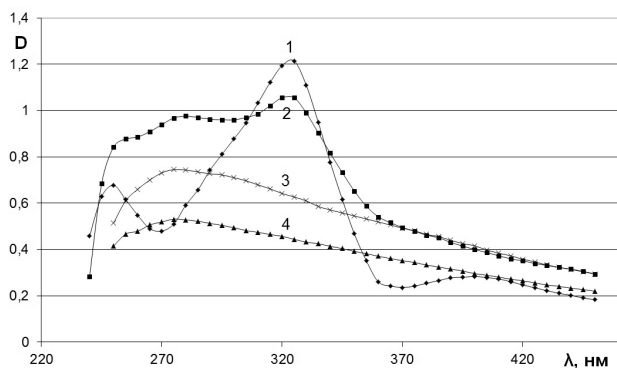


Рисунок 3. ЭСП растворов Pd-Sn комплексов. Условия: $C_{\text{HCl}} = 1.0$ моль/л, $C_{\text{Pd}} = 1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, мольное соотношение $\text{Sn(II)}:[\text{PdCl}_4]^{2-} = 3:1$ (кривые 1-4), время выдержки растворов при 20° С: свежеприготовленный (кривая 1), 1 час (кривая 2), 1 сутки (кривая 3), 3 суток (кривая 4).

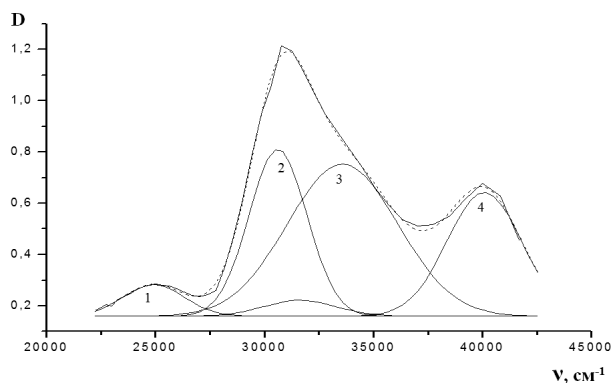


Рисунок 4. Разложение ЭСП свеже приготовленного раствора (рисунок 3, кривая 1) на Гауссовы составляющие, $\lambda_{\text{макс}}$ (нм): 400 (№1), 330 (№2), 300 (№3), 250 (№4)

ЭСП этого раствора, выдержанного 1 час, существенно отличается от спектра свежеприготовленного. В области 250-330 нм присутствует широкая, интенсивная, мало разрешенная полоса (рисунок 3, кривая 2). Произошел также сдвиг поглощения в коротковолновую область в районе 350-450 нм и увеличение его интенсивности (рисунок 3, кривая 2). Результаты разложения ЭСП на составляющие показали, что в спектре присутствуют 5 полос поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$, нм: 360 (ср. широкая), 330 (сл), 306, 270 (сильные) и 250 (ср) (рисунок 5, кривые 1-5). Из полученных результатов видно, что интенсивность основной полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 330 \text{ нм}$, характерной для Pd(II)-Sn комплексов, резко уменьшилась (рисунок 5, кривая 2). В спектре появилась новая наиболее интенсивная полоса с $\lambda_{\text{макс}} = 270 \text{ нм}$ (рисунок 5, кривая 4). Сдвиг полосы переноса заряда $\lambda_{\text{макс}} = 330 \text{ нм}$ в коротковолновую область (270

нм) свидетельствует о том, что в результате превращений Pd(II)-Sn комплексов образовались новые биметаллические соединения с более низкой степенью окисления палладия [19, 20]. В длинноволновой области присутствует широкая (500-280 нм) диффузная полоса поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 360$ нм (рисунок 5, кривая 1). Можно предположить, что сильное рассеяние в этой области обусловлено появлением в растворе коллоидных частиц. В ЭСП раствора, выдержанного в течение 1 часа, практически сохранились только две полосы, характерные для исходных Pd(II)-Sn комплексов: с $\lambda_{\text{макс}} = 300$ и 250 нм (рисунок 5, кривые 3, 5). При этом существует большое различие в соотношении интенсивностей поглощения при 330, 300 и 250 нм (рисунок 5, кривые 2, 3, 5) по сравнению с ЭСП свежеприготовленного раствора (рисунок 4, кривые 2-4). Из полученных результатов видно, что продуктами окислительно-восстановительных превращений Pd(II)-Sn комплексов являются биметаллические соединения с более низкими степенями окисления палладия. Роль восстановителя в этом процессе принадлежит лигандам SnCl_3^- . Следов присутствия исходного комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в ЭСП не обнаружено. Следовательно, в этих условиях, в отличие от растворов с меньшими, чем 3:1 мольными соотношениями Sn(II):Pd(II), весь исходный палладий в форме Pd(II)-Sn комплекса участвует во внутримолекулярном окислительно-восстановительном превращении.

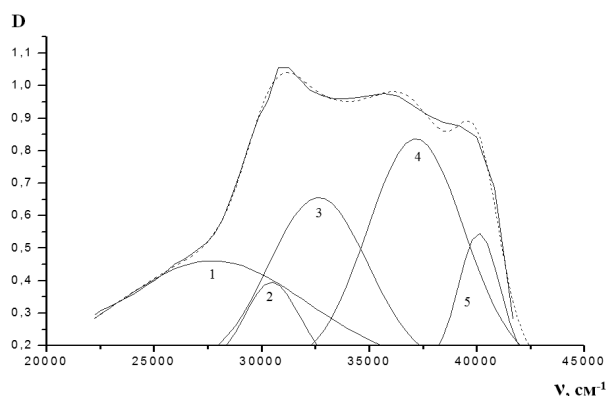


Рисунок 5. Разложение ЭСП раствора, выдержанного 1 час (рисунок 3, кривая 2), на составляющие, $\lambda_{\text{макс}}$ (нм): 360 (№1), 330 (№2), 300 (№3), 270 (№4), 240 (№5)

После более длительной выдержки раствора (1 сутки, 20°C), содержащего Pd(II)-Sn комплекс с исходным соотношением Sn(II):Pd = 3:1, в ЭСП произошли дальнейшие изменения. Спектр содержит широкую, мало разрешенную полосу в области 250-450 нм (рисунок 3, кривая 3). При разложении ЭСП на составляющие установлено, что число полос поглощения и их положение в спектре в целом сохранилось (рисунок 6, кривые 1-5), но заметно возросла диффузность и интенсивность поглощения в области 320-450 нм (рисунок 6, кривая 1). ЭСП раствора, выдержанного в течение 3-х суток (20°C), содержит еще более широкую, чем в предыдущем случае, мало разрешенную полосу в интервале 250-450 нм (рисунок 3, кривая 4). Разложение спектра на составляющие выявило две широкие, диффузные полосы с $\lambda_{\text{макс}} = 390$ (ср.) и 270 (сильная) нм (рисунок 7, кривые 1, 2). Можно предположить, что такой характер поглощения связан с рассеянием, обусловленным наличием в растворе коллоидных частиц.

После выдерживания раствора на открытом воздухе в течение 10-12 часов или после нагревания (100°C, 15-20 мин.) образуется осадок черного цвета, т. е. предполагаемый коллоидный раствор подвергается коагуляции. Из литературы известно, что растворы Pd-Sn активаторов являются устойчивыми при избытке ионов SnCl_3^- . В связи с этим разработаны многочисленные регламенты корректировки растворов активаторов на содержание SnCl_3^- с целью продлить срок их службы [1, 5, 6]. На основании этих данных можно предположить, что SnCl_3^- составляют адсорбционную сферу мицелл в качестве

потенциал определяющих ионов и стабилизируют коллоидное состояние активаторов. При выдержке растворов на воздухе ионы SnCl_3^- окисляются и коллоидный раствор коагулирует.

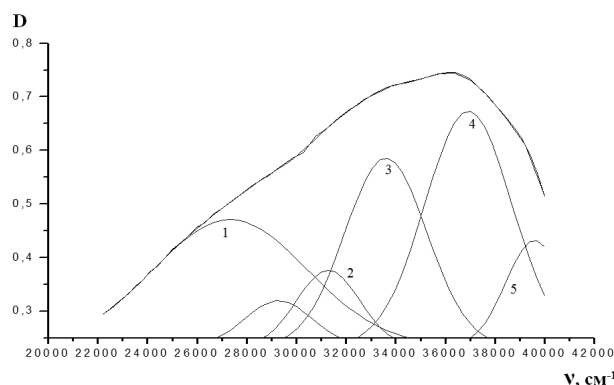


Рисунок 6. Разложение ЭСП раствора, выдержанного 1 сутки (рисунок 3, кривая 3), на составляющие, $\lambda_{\text{макс}}$ (нм): 366 (№1), 320 (№2), 300 (№3), 270 (№4), 250 (№5)

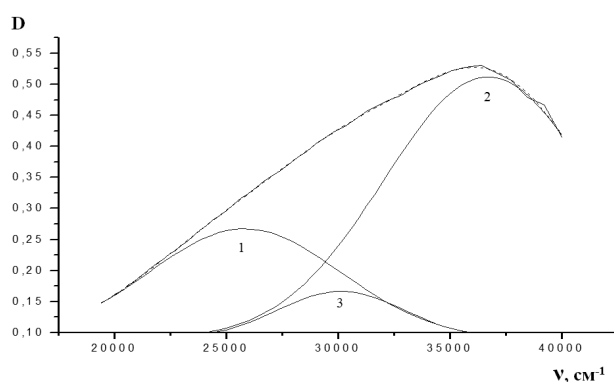


Рисунок 7. Разложение ЭСП раствора, выдержанного 3 суток (рисунок 3, кривая 4), на составляющие, $\lambda_{\text{макс}}$ (нм): 390 (№1), 270 (№2).

В работе [22] приведены оптические характеристики наночастиц различных металлов в водных растворах. Электронный спектр раствора, содержащего наночастицы палладия сферической формы (средний размер 2-4 нм), представляет широкую, плавно спадающую в сторону длинных волн полосу поглощения с $\lambda_{\text{макс}} = 230$ нм, а для растворов с частицами палладия, насыщенными водородом (средний размер 6-8 нм), поглощение проявляется с $\lambda_{\text{макс}} = 265$ нм. Электронный спектр, выдержанного 3 суток раствора, содержащего Pd(II)-Sn комплекс (рисунок 3, кривая 4), имеет такой же плавно ниспадающий характер, как и для нанокolloидов палладия. Можно предположить, что наличие двух максимумов поглощения при 390 и 270 нм (рисунок 7, кривые 1, 2) обусловлено присутствием в растворе коллоидных частиц среднего размера около 10-12 и 6-8 нм, соответственно [22].

Многие годы бытовало мнение, что конечным продуктом окислительно-восстановительных превращений Pd-Sn активаторов, является металлический палладий [1, 9-12, 18]. Однако было установлено, что в черном осадке содержится олово. В связи с этим имеет право на существование мнение других исследователей, что черный порошок ни что иное, как сплав состава Pd_3Sn [14-17] или Pd_4Sn [19, 20].

Чтобы получить достаточное для исследования количество черного порошка (конечный продукт восстановления) были поставлены опыты в условиях, одинаковых с теми, при которых проводили спектрофотометрические исследования. Растворы Pd(II)-Sn комплексов готовили в 2000 мл 1М HCl. Концентрация Pd(II) в растворах составляла $1.0 \cdot 10^{-3}$ м/л, мольное соотношение Sn(II):Pd = 3:1. Цвет свежеприготовленных растворов имел красную окраску, которая довольно быстро превращалась в темно-коричневую. Растворы выдерживали в закрытой от воздуха

ха колбе в течение 3-5 месяцев и более. Темно-коричневый цвет растворов при этом не изменялся. Характер ЭСП растворов после 3-5 месячной выдержки без доступа воздуха оказался похожим на ЭСП раствора с мольным соотношением Sn(II):Pd(II) = 3:1, выдержанным в течение 3-х суток (рисунок 3, кривая 4), т.е. похожим на предполагаемую коллоидную систему. При слабом нагревании или после длительной (5-6 суток) выдержки на воздухе при 20°C эти растворы полностью обесцвечивались с образованием черного порошка. Из полученных результатов видно, что предполагаемые коллоидные растворы являются устойчивыми в инертной атмосфере в течение нескольких месяцев, но при легком нагревании или выдерживании на воздухе происходит их коагуляция. Выход порошка в разных опытах составлял 256-284 мг. Содержание элементов в порошках, установленное химическим методом, составило (% мас): 71.5-73.2 - палладия, 26.8-27.6 - олова; атомно-абсорбционным: 71.7-73.8 - палладия, 26.4-28.2 - олова; на рентгеновском микроанализаторе: 71.0- 73.1- палладия, 26.4-27.8 - олова. Из результатов анализа видно, что содержание элементов в порошках соответствует формуле Pd₃Sn.

Дисперсный анализ показал, что полученные порошки состоят из аморфно подобных частиц в основном квазисферической формы с значительной степенью агломерации. Средний диаметр частиц в диспергированном порошке составляет 70 нм в интервале 30-110 нм (рисунок 8).

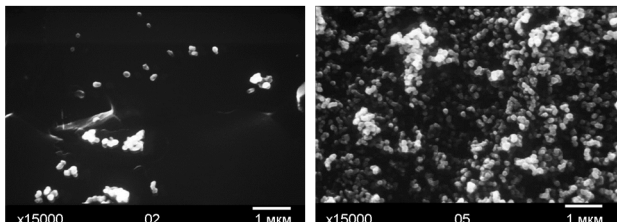


Рисунок 8. РЭМ снимки диспергированного порошка Pd₃Sn.

Дифрактограммы полученных порошков содержат несколько уширенных рефлексов в области 30-70 2θ,° (рисунок 9). Дифракция частиц оказалась характерной для гранецентрированной кубической решетки с периодом а = 3.98 Å. Рефлексы дифрактограмм всех выделенных в этих условиях порошков соответствуют сигналам стандартного сплава Pd₃Sn (PDF 65-8225) [23-25].

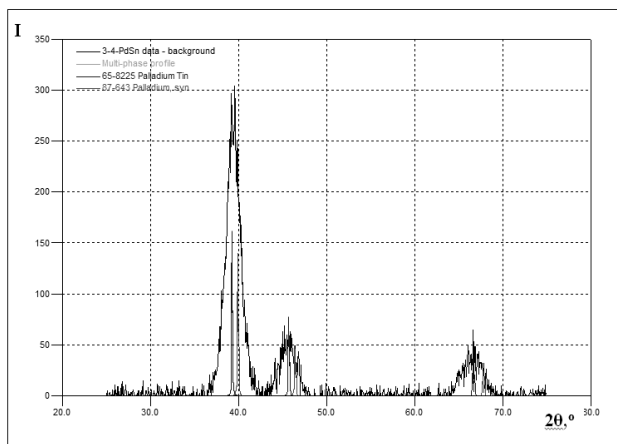
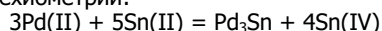


Рисунок 9. Дифрактограмма порошка Pd₃Sn.

Об электронном состоянии атомов палладия и олова в соединении Pd₃Sn судили по параметрам РФЭС. Энергия внутренних электронов Pd_{3d5/2} в интерметаллиде равна 335.1-335.5 эВ, что на 1.5-1.7 эВ ниже, чем для Pd(II)-Sn комплексов (337.3 эВ) [26, 27]. Эти результаты свидетельствуют о металлическом состоянии палладия в интерметаллиде. Энергия электронов Sn_{3d5/2}, равная 486.4 эВ, не соответствует металлическому состоянию олова в Pd₃Sn т.к. почти на 1.5 эВ больше, чем для βSn (484.8 эВ) [26, 27]. В работе [28] приведена оценка электронного

состояния атомов олова в его сплавах с палладием, сделанная по параметрам γ-резонансных (¹¹⁹Sn) спектров. Установлено, что изомерный сдвиг δ_{Sn}, который симбатно отражает плотность 5s² электронов на атомах олова, с ростом содержания Sn в сплаве увеличивается от 1.53 мм/с (для Pd₃Sn) до 2.50 мм/с (для PdSn₄). Следовательно, чем больше олова в сплаве, тем его электронное состояние ближе к металлическому (для βSn δ = 2.65 мм/с) [28]. Изомерный сдвиг для сплава Pd_{3.5}Sn равен 1.70 мм/с [28], т.е. практически такой же, как для Pd(II)-Sn комплексов, в которых часть 5s² электронов смещена к атомам палладия в результате образования биметаллической связи [19, 20]. Оценка состояния олова в сплавах с палладием, приведенная по значениям изомерных сдвигов, хорошо согласуется с параметрами РФЭС. На основании этих данных можно предположить, что в металлической решетке сплава Pd₃Sn заметная часть 5s² электронов олова находится в совместном пользовании с атомами палладия.

На основании полученных результатов можно заключить, что внутримолекулярные окислительно-восстановительные процессы, протекающие в растворах, содержащих Pd(II)-Sn комплексы, соответствуют формальной стехиометрии:



В таблице 1 представлены результаты проверки стехиометрии реакции окислительно-восстановительного превращения Pd(II)-Sn комплексов

Таблица 1. Зависимость выхода интерметаллида Pd₃Sn от мольного соотношения Sn(II):Pd(II). Исходное количество палладия(II) = 2.0 ммоль

Исходное мольное соотношение Sn(II):Pd(II)	Стехиометрическое кол-во Pd(II), превратившегося в Pd ₃ Sn, ммоль	Выход Pd ₃ Sn		Реальный выход в % от стехиометрического	Кол-во Pd в Pd ₃ Sn, ммоль	Кол-во Pd(II) в р-ре, ммоль
		Стехиометрический, мг	Реальный, мг			
0.5:1	0.58	84	70	83	0.48	1.52
0.75:1	0.88	128	106	83	0.72	1.28
1.0:1	1.18	172	140	81	0.96	1.04
1.5:1	1.76	256	208	81	1.42	0.58
1.75:1	2.0	290	266	91	1.82	0.18
2.0:1	1.0	290	276	95	1.89	0.11
5.0:1	1.0	290	286	98	1.96	0.05

Из полученных результатов видно, что предполагаемая стехиометрия реакции внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения Pd(II)-Sn комплексов подтверждается экспериментально. Конечным продуктом этого превращения является интерметаллическое соединение состава Pd₃Sn, которое можно рассматривать как гетероядерный 4-х атомный кластер с гомо-Pd-Pd и гетероядерными Pd-Sn биметаллическими связями. Вероятно, формирование кластерных соединений происходит на ранних стадиях окислительно-восстановительных превращений Pd(II)-Sn комплексов с образованием вначале растворимых кластерных соединений с последующим превращением их в коллоидные частицы и, наконец, переходом коллоидного состояния в твердую фазу интерметаллида Pd₃Sn.

Из ЭСП (рисунки 1-3) видно, что окислительно-восстановительные превращения начинаются практически сразу же после образования Pd(II)-Sn комплексов. Наиболее быстро этот процесс протекает в растворах с низкими мольными соотношениями Sn(II):Pd(II) (рисунки 1, 2). Результаты синтеза Pd-Sn комплексов из свежеприготовленных и выдержанных от 15 минут до 3-х часов растворов в 3М и 12М HCl представлены в работах [19, 20]. Из свежеприготовленных растворов выделены в твердую фазу Pd(II)-Sn комплексы (Me₄N)₃[Pd(SnCl₃)₅]. Из выдержанных растворов получены Pd-Sn комплексы с низкими степенями окисления палладия(+1 и 0). Основной строение этих соединений, по мнению авторов, является 4-х ядерные по палладию кластеры Pd₄⁺³Sn₁₀⁺² и

$\text{Pd}_4\text{Sn}^{+2}$, которые превращаются в соединение состава Pd_4Sn [19, 20]. Результаты, полученные в настоящей работе, убедительно свидетельствуют о том, что конечным продуктом окислительно-восстановительных превращений Pd(II)-Sn комплексов является интерметаллид состава Pd_3Sn . Исходя из этого, можно предположить, что в растворах основной формирующихся соединений являются не 4-х, а 3-х ядерные по палладию кластеры типа Pd_3Sn_x . В связи с этим представляет интерес осуществить синтезы Pd-Sn комплексов из выдержанных растворов с учетом выявленных изменений ЭСП растворов, содержащих Pd(II)-Sn соединения, во времени (при 20°C).

Синтез комплексов.

Гексакис(трихлоростаннидо)бис(дихлоростаннидо)три(палладат)(I) трис(тетраметиламмония) - $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Pd}_3(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_6](\text{I})$: 88 мг (0.5 ммоль) PdCl_2 растворяли в 5 мл 1М HCl . К раствору добавляли 450 мг (2.0 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор выдерживали при 20°C в течение 3-х часов. Затем к раствору добавляли 0.35 г Me_4NCl . Осадок темно-коричневого цвета промывали спиртом, эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе над KOH . Выход составил около 80%. Найдено, %: Pd -13.8; Sn -41.5; Cl -33.5. Вычислено, %: Pd -14.0; Sn -41.9; Cl -34.3.

Трис(трихлоростаннидо)бис(дихлоростаннидо)три(палладат)(II) трис(тетраметиламмония) - $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Pd}_3(\text{SnCl}_2)_2(\text{SnCl}_3)_3](\text{II})$: 88 мг (0.5 ммоль) PdCl_2 растворяли в 5 мл 1М HCl . К раствору добавляли 340 мг (1.5 ммоль) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Раствор выдерживали 12 часов при 20°C. Затем к раствору добавляли 0.35 г Me_4NCl . Осадок черного цвета промывали спиртом, эфиром и высушивали в вакуум-эксикаторе над KOH . Выход составил около 70%. Найдено, %: Pd -15.1; Sn -28.1; Cl -21.9. Вычислено, %: Pd -15.5; Sn -29.0; Cl -22.5.

Полученные комплексы исследовали с помощью длинноволновой ИК и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. ИК спектр соединения $(\text{Me}_4\text{N})\text{SnCl}_3$ содержит широкую мало разрешенную полосу поглощения, обусловленную валентными колебаниями $\nu(\text{Sn-Cl})$, в интервале 215-280 cm^{-1} . Валентные колебания $\nu(\text{Sn-Cl})$ в ИК спектрах полученных комплексов, расположены в области 290-330 cm^{-1} . Сдвиг поглощения в высокочастотную область от 215-280 cm^{-1} для лиганда SnCl_3^- , не связанного с металлом, до 290-330 cm^{-1} характеризует наличие биметаллических Pd-Sn связей в комплексах [19, 20].

Параметры РФЭС содержат информацию об электронном состоянии атомов Pd и Sn в полученных комплексах. Энергия связи внутренних электронов $\text{Pd}_{3d5/2}$ в комплексах (I) и (II) составляет 336.1 и 335.6 эВ соответственно. Меньшее значение энергии связи по сравнению с таковой для Pd(II)-Sn комплексов (337.5 эВ) обусловлены более низкими степенями окисления палладия в комплексах (I) и (II). Причем палладий в комплексе (II) находится в минимальной степени окисления, близкой к нулевой [19, 20]. Энергия связи электронов $\text{Sn}_{3d5/2}$ в комплексах равна 486.3-486.5 эВ и примерно на 1.0-1.5 эВ выше, чем для не связанного с металлом лиганда SnCl_3^- (485.1-485.7 эВ). Более высокие значения энергии связи электронов $\text{Sn}_{3d5/2}$ для комплексов (I) и (II) обусловлены переносом $5s^2$ электронной плотности с Sn(II) на атомы палладия в результате образования биметаллической связи Pd-Sn .

О том, что в окислительно-восстановительных превращениях Pd(II)-Sn комплексов происходит уменьшение степени окисления палладия есть убедительные данные по параметрам γ -резонансных(^{119}Sn) спектров, приведенные в работах [19, 20]. Важнейшим параметром γ -резонансных(^{119}Sn) спектров является изомерный сдвиг δ_{Sn} , характеризующий $5s^2$ электронную плотность на атомах олова. Лиганды SnCl_3^- с неподеленной $5s^2$ электронной парой имеют высокие значения $\delta_{\text{Sn}} = 3.40\text{-}3.50$ мм/с. Для Pd(II)-Sn комплексов значения δ_{Sn} , снижаются до 1.75-1.80 мм/с. Такие изменения в изомерных сдвигах характеризуют уменьшение $5s^2$ электронной плотности на атомах Sn(II) в результате образования биметаллической

связи Pd-Sn . Значения δ_{Sn} для комплексов с низкими степенями окисления палладия оказались более высокими (1.90-2.2 мм/с). При этом в спектрах присутствуют сигналы, характерные для соединений Sn(IV) , которые появились в результате восстановления Pd(II) .

Превращения Pd(II)-Sn комплексов в растворах с низкой концентрацией Pd (10^{-3} моль/л) протекают медленно. В связи с этим была разработана методика синтеза порошка Pd_3Sn из растворов с концентрацией $\text{Pd} = 0.2$ моль/л. Все опыты проводили на воздухе в стаканах диаметром 3.5-4.0 см. Площадь контакта раствора с воздухом составляла примерно 40 cm^2 . От площади контакта раствора с воздухом зависит скорость окисления Sn(II) и, соответственно, время, необходимое для завершения превращений Pd(II)-Sn комплексов. Соблюдать это условие следует для того, чтобы получать воспроизводимые результаты. Для синтеза Pd_3Sn по стехиометрии реакции можно было использовать растворы с исходным молярным соотношением $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)} = 1.7:1$. Однако, при соблюдении стехиометрии возможны потери в выходе за счет окисления Sn(II) на воздухе. В растворах с соотношением $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)} > 5:1$ время для завершения процесса значительно увеличивается, т. к. избыток Sn(II) стабилизирует образовавшиеся промежуточные соединения, в том числе и коллоидные частицы. Поэтому синтез проводили из растворов с исходным молярным соотношением $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)} = 3:1$. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты синтеза интерметаллида Pd_3Sn .
Условия: исходное количество $\text{Pd(II)} = 2.0$ ммоль, исходное молярное соотношение $\text{Sn(II)}:\text{Pd(II)} = 3:1$, объем раствора = 10 мл, концентрация палладия = 0.2 моль/л

№ п/п	Среда	Температура, °C	Время выдержки, часы	Выход Pd_3Sn , мг	Выход, %
1	1М HCl	20	12	270	95
2	1М HCl	100	6	252	87
3	6М HCl	100	6	260-280	90-96
4	12М HCl	100	2	270	93
5	3М H_2SO_4	100	6	280	96
6	9М H_2SO_4	20	14-15	260	90
7	9М H_2SO_4	100	1	260	90
8	0.5М H_3Cit	20	12	235	81
9	0.5М H_3Cit	100	1	232	80
10	0.5М HF	20	12	252	80
11	0.5М HF	100	4	224	77

Полученные результаты (таблица 2) свидетельствуют о том, что характер окислительно-восстановительных превращений Pd(II)-Sn комплексов не зависит от природы кислот, которые были использованы в данной работе. Во всех средах конечным продуктом превращений является сплав состава Pd_3Sn . Скорость превращения увеличивается с ростом температуры (таблица 2, №1, 2, 6-11) и с увеличением концентрации кислоты (таблица 2, №2-4, 5, 7).

Выводы

- установлено, что Pd(II)-Sn комплексы в водных растворах 1М HCl претерпевают внутримолекулярные окислительно-восстановительные превращения, в которых окислителем является Pd(II) , а восстановителем – лиганды SnCl_3^- . Конечным продуктом превращений является нанодисперсный порошок интерметаллического соединения состава Pd_3Sn ;

- предположено, что на промежуточных стадиях процесса образуются растворимые биметаллические комплексы с более низкими степенями окисления палладия, основой которых являются полиядерные кластеры Pd_3Sn_x ($x = 5, 8$). Дальнейшее превращение кластеров приводит к образованию коллоидного раствора, который эффективно стабилизируется ионами SnCl_3^- . Из коллоидного раствора по мере уменьшения концентрации ионов SnCl_3^- за счет окисления их кислородом воздуха коллоид коагулирует с образованием сплава Pd_3Sn ;

- экспериментально подтверждена формальная стехиометрия реакции образования интерметаллида Pd_3Sn ;

- установлено, что структура порошка Pd_3Sn соответствует гранцентрированной кубической с периодом решетки $a = 3.89 \text{ \AA}$;
- разработана методика синтеза микродисперсных порошков Pd_3Sn из водных растворов различных кислот;
- найдено, что природа кислот, использованных в работе, не оказывает влияния на характер превращений Pd(II)-Sn комплексов. Во всех средах конечным продуктом превращений является сплав Pd_3Sn ;
- выявлены факторы, влияющие на скорость реакции превращения. С ростом концентрации палладия, кислотности среды и температуры растворов скорость превращения Pd(II)-Sn комплексов увеличивается.

Литература

1. Method of Electroless Deposition on a Substrate and Catalyst Solution therefore: pat. 3.011.920 U.S., 1961.
2. Степанов В. Прямая металлизация да или нет? // Компоненты и технологии. 2002. № 6. С. 320-324.
3. Технология в производстве печатных плат. Часть III. Гибкие печатные платы. / под ред. А.М. Медведева и Г.В. Мылова. М.: Группа ИДТ, 2008. 350 с.
4. Терешкин В., Григорьева Л. Металлизация отверстий печатных плат // Производство электроники, технологии, оборудование, материалы. 2006. № 1. С. 64-66.
5. Components for Preparing Solutions for Sensitising Surfaces prior to Electroless Metal Deposition: pat. 3.682.672 U.S. 1972.
6. Catalytic Activation Solution for Electroless Metalising: pat. 3.767.583 U.S., 1973.
7. Rantell A. Holtzman A. Mixed Stannous Chloride-Palladium Chloride Activators. A Study of Their Formation and Nature. // Plating. 1974. V. 61. № 4. P. 326-331.
8. Rantell A. Holtzman A. Role of Rinsing the Activation of ABS Plastics Using Mixed $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$ Catalysts. // Electroplat. Met. Finish. 1974. V. 27. № 2. P. 15-20.
9. Matijevic E., Characterisation of the Stannous Chloride-Palladium Chloride Catalysts for Electroless Plating. // Plating. 1975. V. 6. № 4. P. 958-965.
10. Matijevic E., Discussion of the "Mixed Stannous Chloride-Palladium Chloride Activators. A Study of their Formation and Nature" by A. Rantell and A. Holtzman. // Plating. 1974. V. 61. № 11. P. 1051-1053.
11. Кудрявцев Н.Т., Головчанская Р.Г., Кокарев Г.А., Тихонов А.П. Исследование физико-химических свойств совмещенного активатора при химическом меднении. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49. № 5. С. 1146-1149.
12. Meek R.L. A Rutherford Scattering Study of analyst Systems for Electroless Cu Plating. 1. Surface Chemistry of Mixed Pd, Sn-colloids. // J. Electrochem. Soc. 1975. V. 122. № 9, P. 1177-1185.
13. Cohen R.L., Merk R.L. The Chemistry of Palladium-Tin Colloid Sensitising Processes. // J. Colloid. Interface Sci. 1976. V. 55. № 1. P. 156-162.
14. Cohen R.L., West K.W. Generative and Stabilising Processes in Tin-Palladium Sols and Palladium Sol Sensitizers. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 4. P. 502-508.
15. Feldstein N., Schllessinger M. Hedgecock N., Chow S.L. Electrone Microscope Investigation of Mixed Stannous Chloride/Palladium Chloride Catalysts for Plating Dielectric Substrates. // J. Electrochem. Soc. 1974. V. 121. № 6. P. 738-744.
16. Головчанская Р.Г., Калихман В.Л., Тихонов А.П. Электронно-микроскопические исследования природы «совмещенного» активатора, применяемого при металлизации диэлектриков // Журн. прикл. химии. 1982. Т. 55. № 4. С. 908-1006.
17. Holderer O., Epicier T., Eshnouf C., Fuchs G., Direct Structural and Chemical Analysis of Individual Core-Shell(Pd,Sn) Nanocolloids // J. Phys. Chem. B. 2003. 107(8). P. 1723-1726.
18. Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Юрченко Э.Н., Стукова Р.И. О новых комплексах палладия с хлоридом олова(II). // Коорд. химия. 1980. Т. 6. Вып. 11. С. 1731-1736.
19. Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Карымова Р.Х., Штреле В.Г., Костиков Ю.П. Взаимодействие хлоридов Pd(II) с хлоридами Sn(II) в водных растворах HCl // Журн. общей химии. 1983. Т. 53. Вып. 4. С. 858-864.
20. Kukushkin Yu. N., Antonov P.G. Bimetallic Complexes of Platinum Metals with Tin // Sov. Sci. Rev. B. Chem. 1987. V. 10. P. 275-318.
21. Knapper J.S., Craig K.A., Chandlee J.C. Phenilarsonic Acid as a Reagent for the Determination of Tin. // J. Amer. Chem. Soc. 1933. V.55. № 10. P. 3945-3947.
22. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства. // Рос. хим.журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева) 2001. Т. XLV. № 3. С. 20-30.
23. Massalski T.B. Murray J.L., Bennet L.H., Baiker H. Binary Alloy Phase Diagrams. Materials Park. OH. ASM. 1992. 512 p.
24. Luef C., Frandorfer H., Paul A., Kodentsov, Ipser H. The Pd-Sn phase diagram ($X_{\text{Pd}} \leq 0,6$) Isothermal Section // Intermetallics. 2005. V. 13. I 11. P. 1207-1213.
25. Willars P., Calvetti L.D. Pearsons handbook of crystallographic data. // Material Park, OH. ASM: 1991.
26. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справ. М.: Химия, 1984. 255 с.
27. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Copy-right by Perkin-Elmer corp. Physical Electronics Division. 1992. 261 p.
28. Ибрагимов Н.С., Кузьмин Р.Н., Исследование эффекта Мёссбауэра на сплавах Pd-Sn // Журн. эксп. и теорет. физики. 1985. Т. 48. Вып. 1. С. 103-105.