

Характеристики / Palladium Chloride катализаторах хлористым оловом для нанесения покрытия методом химического

Статья: Внешняя От: Продукты отделки,
Опубликовано: 11/19/2015

Статья является 1975 исследование, насколько система хлорид олова / палладий работал металлизированными пластмасс, и какие системы были наиболее эффективными в выполнении задания.

от

E. Matijević,¹ A. M. Poskanzer² и П. Zuman¹

¹ Институт коллоидной и науки о поверхности, Clarkson технологический колледж, Потсдам, Нью - Йорк

² Шипли Со., Инс .. Ньютон, штат Массачусетс.

1976 Карл Е. Huessner премии Золотой медалью за лучшую статью появляется в обшивкой и Поверхностная обработка в 1975 году

Первоначально опубликовано как E. Matijević, A. M. Poskanzer и П. Zuman, обшивки и обработки поверхности , **61** (10), 958-965 (1975).

Примечание редактора : Эта статья является частью серии на AES / AESF / NASF Best Awards Paper. В 1976 году д - р Эгон Matijević и его сотрудники получили премию Золотая медаль Карл Е. Huessner за лучший бумаги , указанный на обшивки и обработки поверхности в 1975 г. Печатную PDF версия доступна, нажав [ЗДЕСЬ](#) .

АБСТРАКТНЫЕ

Шестнадцать смешанные PdCl₂ / SnCl₂ каталитические композиции для нанесения покрытия методом химического изучались с помощью электронной микроскопии, ультрацентрифугирования, полярографии, светорассеяния и тестируют на каталитическую функциональность. Многие из них были коммерческие образцы, в то время как другие были получены , как описано в патентной литературе. По мнению авторов, чьи процедуры соблюдены, некоторые из катализаторов были заявлены как коллоидные золи и некоторые другие утверждали, что истинные комплексные решения. Показано , что все активные каталитические композиции содержали коллоидные частицы , которые могут быть разделены с помощью достаточно длинного ультрацентрифугирования, и изображаемой электронным микроскопом после прямого осаждения на сетках. Функциональные тесты доказали , что все нижние слои , разделенные ультрацентрифугирования, содержащие коллоидные частицы, были чрезвычайно эффективными катализаторами в химической металлизации. Ни один из надосадочной жидкости, независимо от их окраски, не показали каталитическую активность.

Одним из условий , необходимых для химического осаждения металлов является применение катализатора на металлической (проводящий) или неметаллические (диэлектрик) поверхностей , которые желательно иметь покрытие. Наиболее часто используемые каталитические системы состоят из PdCl₂ и SnCl₂ в кислых растворах (HCl). Первоначально, двухступенчатая процедура использовалась , в котором подложка была впервые сенсibilizированных путем погружения в раствор хлорида кислая олова (II) с последующей активацией в растворе хлорида палладия.¹ На самом деле, Перлстейном² показал , что PdCl₂ одни решения , применяемые на 125 ° F может катализировать различные субстраты для химического осаждения никеля в интервале pH от 3.8-4.8, но предварительно погружением в SnCl₂ расширил диапазон pH (0.9-4.2) и оставляли металлизации при комнатной температуре.² процесс двухступенчатый имел свои недостатки. Например, медный одетый субстрат при погружении в PdCl₂ раствора получают флэш - покрытие из металла палладия , который оказался очень дорогим. Кроме того ,

флэш - покрытие слабо связан с подложкой , и, следовательно, большая его часть должна была быть удалена путем шлифования или полирования для достижения лучшего сцепления в химической металлизации.

Значительное улучшение каталитического процесса стало развитие смешанных $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ каталитических систем , что позволило сочетание сенсбилизации и этапов активации путем погружения подложки в одной ванне (на один шаг катализатора). По существу, все эти катализаторы состоят из темных жидкостей, содержащий высокие концентрации HCl , в которых различные количества PdCl_2 и SnCl_2 были растворены с использованием различных процедур. Первый из этих систем была описана в патенте путем Шипли ³, в котором утверждалось , что каталитический раствор содержит коллоидные частицы, которые, при адсорбции на подложках обеспечивают каталитические участки для восстановления металлов, таких как никель или медь, в быть высевают. Дополнительные патенты были выданы для $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ каталитических систем , которые , как предполагается, содержат чрезвычайно однородные коллоидные частицы высокой стабильностью. ⁴

Интересно отметить , что несколько других патентов, направленных на улучшение процесса Шипли, сделать утверждение , что палладиевые катализаторы / олово истинные растворы и что их активность в химической металлизации обусловлен наличием комплексов различных стехиометрических составов. ^{5,6}

С учетом того факта , что все указанные катализаторы ³⁻⁶ содержат по существу одни и те же исходные материалы (PdCl_2 , избыток SnCl_2 , HCl), и часто мало отличаются по способам подготовки, ряд исследователей посвятили значительное количество усилий для того , чтобы решить , стоит ли из - за коллоидных частиц или к какому - то растворенного вещества комплексов Pd-Sn каталитическая активность в химической металлизации. Тем не менее, это не помогло устранить "коллоид" против "Комплексные решения" противоречия, поскольку выступает за обе концепции можно найти. Таким образом, ультрацентрифугирования, электронная микроскопия и работа мессбауэровской спектроскопии Коэном, и др . ⁷⁻⁹ привели этих авторов к выводу о том , что $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ каталитические системы кислоты действительно являются коллоидный. Ряд японских исследователей пришли к такому же выводу. ^{10,11}

В противоположность этому, Rantell и Гольцман утверждают , что смешанный $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ катализаторы не являются коллоидными, и что активные компоненты растворенные комплексы типа $\text{SnPd}_7 \text{Cl}_{16}$, ^{12,13}, хотя эти результаты были оспорены Фельдштейн, и др *Al* . ¹⁴ В своих самых последних работах, Rantell и Холцман признают , что коммерческие катализаторы действительно являются смеси растворенных веществ комплексов и коллоидов, но они утверждают , что комплексы являются более активными компонентами. ^{15,16} каталитическая активность растворимых оловянно-палладиевых комплексов также было предложено deMinjer и Boom. ¹⁷

Таким образом, вопрос о том , является ли активный каталитический компонент в $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ систем активатор коллоидный или в виде растворимых комплексов, или если она изменяется в зависимости от способа приготовления, не была решена до сих пор. Неоднозначность казалось бы , "простой" вопрос о том , является ли система коллоидного или не коллоидный * обусловлена тем фактом , что катализаторы , рассматриваемые чрезвычайно темноокрашенных растворы , содержащие высокие концентрации электролитов. Кроме того, методы , используемые не всегда целесообразно, и как таковые могут привести к ошибочным выводам. Например, рассеяние света (более конкретно наличие или отсутствие «Tyndall конуса») был широко используется в качестве теста на наличие коллоидной частицы. Появление интенсивного Tyndall конуса , безусловно , указывает на существование коллоидных частиц, но коллоидные системы могут выглядеть оптически прозрачными, если нет разность показателей преломления между частицами и средой, и в этом случае неправильный вывод можно сделать из светорассеяния последствия.

Другим распространенным недостатком перечисленных работ является то , что большинство из них рассматриваются каталитических систем после их нанесения на подложку; несколько исследований касалось лишь самого катализатора жидкость. С помощью соответствующих методов (например , Ультрацентрифугирования), Коэн и др . было установить наличие коллоидных частиц в каталитически активных растворах. ⁷⁻⁹

Наконец, в некоторых случаях вопрос о коллоидной против не-коллоидной природы катализатора привело к "заявления компромиссные, которые не имеют никакой научной основы. Например, D'Оттавио говорит о "полукolloидный" часть катализатора. ⁴ Очевидно, что "полукolloидный" государство не имеет физического смысла, а его введение только добавляет к путанице.

Эта работа была проведена, чтобы установить, есть ли какие-либо различия между различными формулировками смешанных $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ каталитических систем для химической металлизации, и являются ли эти различия связаны с их состоянием дисперсии, *то есть*, Коллоидной против истинного решения. Кроме того, оно было предназначено, чтобы определить, является ли коллоидной фракции (если такой существует) является каталитически активным, или если истинные компоненты решения играют роль сенсibilizаторов и активаторами. С этой целью было изучено множество катализаторов; некоторые из них были коммерческие образцы, тогда как другие были получены с помощью процедур, которые должны либо дать "коллоидный" или "истинное решение" системы. Особое внимание было уделено, что методы, используемые не вызывают каких-либо изменений в системах в то время как они были проанализированы, так что не были введены не артефакты.

экспериментальный

композиция катализатора

Таблица 1 - Результаты испытаний с различными $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ катализаторов.

Formulation Number ^a	Claimed Nature	Ultra-centrifugation Phase Separation	Colloidal Particles By Electron Microscopy	Tyndall Cone	Functionality		
					Total Sample	Super-natant	Residue
1	unspecified	Yes	Yes	Yes	Yes	No	Yes
2	unspecified	Yes ^b	Yes	No	Yes	No	Yes
3	colloidal	Yes ^b	Yes	Yes	Yes	No	Yes
4	true soln	Yes	Yes	Yes	Yes	No	Yes
5	colloidal	Yes	Yes	Yes	Yes	No	Yes
6	true soln	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes
7	true soln	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes
8	colloidal	Yes ^b	Yes	No	Yes	No	Yes
9	colloidal	Yes	Yes	No	Yes	No	Yes
10	true soln	Yes	x ^c	x ^c	Yes	x ^c	x ^c
11	true soln	Yes	x	x	Yes	x	x
12	true soln	Yes	x	x	Yes	x	x
13	colloidal	Yes	x	x	Yes	No	Yes
14	true soln	Yes	x	x	Yes	No	Yes
15	colloidal	Yes	x	x	Yes	No	Yes
16	colloidal	Yes	x	x	Yes	No	Yes

a. The number corresponds to the formulations described in the "Experimental" section.

b. Clear supernatant above the colloidal phase darkly colored.

c. x indicates that the measurements were not made.

В общей сложности 16 смешанных $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ каталитических систем, были изучены, либо коммерчески доступны, либо получены в соответствии с различными процедурами, описанными в патентной литературе. В последнем случае следовали инструкции для препаратов точно так, как описано в соответствующих патентах или патентных историях. Эти катализаторы включают системы, объявляемые истинные решения и другие, которые, как утверждается, коллоидные дисперсии. (Таблица 1).

Препараты, используемые распределились следующим образом (тот же порядок используется в таблице 1):

1. Пример № 1 на патент Японии 410824 (Peter Graham).

Хлорид палладия (PdCl_2) 1 г

Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 60 мл

Хлорид олова ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 22 г

Вода, чтобы сделать 1000 мл

Хлорид палладия растворяли в одном литре воды, содержащей 60 мл 37% -ной хлористоводородной кислоты. Растворение было медленным, и способствовало с помощью магнитной мешалки. Когда хлорид палладия полностью растворяли, хлорид двухвалентного олова добавляли к полученному раствору.

2. Пример № 1 от affidевите Рудольфа J. Zablisky, поданной в заявке на патент США серийный 712575 (Photocircuits Corp.).

Хлорид палладия ($PdCl_2$) 1 г
Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 300 мл
Хлорид олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 50 г
Вода до 600 мл

Хлорид палладия растворяли в 300 мл 37% -ной хлористо-водородной кислоты. Затем добавляли хлорид олова и растворяют при перемешивании с помощью магнитной мешалки. Раствор окончательно разбавили 600 мл дистиллированной воды.

3. Пример № 2 от affidевите Рудольфа J. Zablisky, поданной в заявке на патент США серийный 712575 (Photocircuits Corp.).

Хлорид палладия ($PdCl_2$) 1 г
Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 300 мл
Хлорид олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 50 г
Вода до 600 мл

Хлорид палладия растворяли в растворе, приготовленном путем смешивания 600 мл воды, 300 мл 37% -ной хлористоводородной кислоты. Хлористым оловом (4 г) добавляли к раствору при интенсивном перемешивании с помощью магнитной мешалки. Полученный в результате раствор перемешивали в течение еще 2 ч и оставляют стоять на ночь. Остаток (46 г), хлорида олова Затем медленно добавляли при перемешивании.

4. Пример № 3 от affidевите Рудольфа J. Zablisky, поданной в заявке на патент США серийный 712575 (Photocircuits Corp.).

Хлорид палладия ($PdCl_2$) 0,25 г
Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 60 мл
Хлорид олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 12 г
Вода до 1000 мл

Хлорид палладия растворяли в растворе, приготовленном путем смешивания 60 мл 37% -ной соляной кислоты и 940 мл дистиллированной воды. Хлорид олова затем быстро растворяется в указанном выше растворе при интенсивном перемешивании.

5. Пример № 1 от affidевите Рудольфа Дж Zablisky и Фредерик У. Schneble младший, поданной в заявке на патент США серийный 801167 (Photocircuits Corp.).

Хлорид палладия ($PdCl_2$) 1 г
Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 300 мл
Хлорид олова $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 50 г
Вода до 700 мл

Хлорид палладия растворяли в 300 мл 37% -ной соляной кислоты и 700 мл дистиллированной воды, затем добавили. Хлористым оловом (4 г) растворили в полученном растворе при интенсивном перемешивании. Перемешивание продолжали в течение 2 ч, после чего раствор оставили стоять в течение 16 часов. Наконец дополнительные 46 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ добавляют при интенсивном перемешивании.

6. Пример № 2 от affidевите Рудольфа Дж Zablisky и Фредерик У. Schneble, поданной в заявке на патент США серийный 801167 (Photocircuits Corp.).

Хлорид палладия (PdCl₂) 4,05 г
Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 310 мл
Хлорид олова SnCl₂ • 2H₂O 202,5 г
Вода до 397,5 мл

Хлорид палладия растворяли в растворе, приготовленном путем смешивания 60 мл 37% -ной соляной кислоты и 90 мл дистиллированной воды. Хлорид олова растворяют отдельно в растворе, приготовленном путем смешивания 150 мл 37% -ной соляной кислоты и 37,5 мл воды. Оба раствора смешивали и кипятили в течение 1,5 ч (конечный объем ~ 360 мл). И, наконец, раствор разбавляют с помощью 100 мл 37% -ной соляной кислоты и 270 мл дистиллированной воды.

7. Пример № 1 патента США 3,672,938 Рудольфом J. Zeblisky (Photocircuits Corp.).

Хлорид палладия (PdCl₂) 4 г
Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 70 мл
Хлорид олова SnCl₂ • 2H₂O 8,4 г
Вода до 1000 мл

Хлорид палладия и хлорид олова помещали в колбу и растворяли в 70 мл 37% -ной хлористо-водородной кислоты. Дистиллированную воду затем добавили к общим объемом 1000 мл. Раствор оставляли стоять в течение приблизительно 1 ч при комнатной температуре в течение этого времени раствор прошел через несколько изменений цвета, начиная с сине-черного цвета, а затем превращая темно-зеленый, глубокий коричневый и, наконец, темно-коричневого цвета. В это время добавляли еще 50 г хлорида олова. Затем раствор разбавляют раствором 60 г хлорида олова на литр 1.3N HCl, чтобы получить конечную композицию компонентов:

Хлорид палладия (PdCl₂) 1 г / л
Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 100 мл / л
Хлорид олова SnCl₂ • 2H₂O 60 г / л

8. Пример № 2 патента США. 3011920 Чарльза Р. Шипли, младший, (Шипли Со.).

Хлорид палладия (PdCl₂) 1 г
Соляная кислота (HCl), (37% раствор) 300 мл
Станнат натрия Na₂SnO₃ • 3H₂O 1,5 г
Хлорид олова SnCl₂ • 2H₂O 37,5 г
Вода 600 мл

Хлорид палладия растворяли в растворе, приготовленном путем смешивания 300 мл 37% -ной соляной кислоты и 600 мл дистиллированной воды. Станнат натрия затем добавляли при интенсивном перемешивании. За этим последовало добавление хлорида двухвалентного олова при интенсивном перемешивании.

9. Катализатор "Cuposit 6F" (Шипли Со.). Коммерческий образец.

10. Oxytron Активатор 602 (Окси Металл Корп.). Коммерческий образец.

11. Oxytron Активатор 608 (Окси Металл Корп.). Коммерческий образец.

12. Oxytron Активатор 612 (Окси Металл Корп.). Коммерческий образец.

13. Dynaplate Активатор 120 (Dynachem Corp.). Коммерческий образец.

14. Enthone Активатор 442 (Enthone Corp.). Коммерческий образец.

15. MacDermid Д-34 (MacDermid Corp.). Коммерческий образец.

16. Cuposit 9F Катализатор (Шипли Со.). Коммерческий образец.

Из перечисленных выше катализаторов, изученных в данной работе, препараты, 3, 5, 8, 9, 13, 15 и 16 были заявлены как коллоидные золи, образцы 4, 6, 7, 10, 11, 12 и 14 были заявлены, чтобы быть правдой решений, а также характер образцов 1 и 2 не был указан (таблица 1).

Экспериментальные методы

Особые усилия в этой работе, чтобы выбрать экспериментальные методы и разрабатывать эксперименты, которые позволили необходимую информацию можно получить, не вызывая изменения каталитической системы в ходе расследования.

Ультрацентрифугирование

Во всех случаях образцы подвергали ультрацентрифугирования при 25000 оборотах в минуту. Каждый препарат, полученный, как описано выше, оставляли стоять в течение 12 ч, а затем 25 мл аликвоты ультрацентрифуге в течение 9 ч. Поликарбонатные трубы были использованы во всех опытах. Бекмана модель L-2 препаративная ультрацентрифуга был использован в этой работе с типом 30 ротора. Во всех случаях, охлаждение ротора был использован для того, чтобы поддерживать температуру на уровне 20 ° C.

Сразу после удаления из ультрацентрифуге, образцы были проверены визуально для разделения фаз, а затем сфотографировали, чтобы получить постоянную запись результатов. Если наблюдалось разделение фаз, остаточная фракция в нижней части ультрацентрифуге трубки удаляли с помощью пипетки и помещают в отдельную емкость. Надосадочную фракцию сверху удаляли в другой сосуд. И остаток и фракции супернатантов сохранены для дальнейшего тестирования.

Для сравнения SnCl_2 Растворы готовили в обоих 1N и 4N HCl при концентрации 50 г SnCl_2 на литр. Эти растворы были подвергнуты ультрацентрифугирования при 25000 оборотах в минуту в течение 24 часов после того, как они встали в течение по крайней мере 12 часов. Фазового разделения не могут быть обнаружены в растворах либо 1N или 4N HCl.

Электронная микроскопия

Для того, чтобы использовать эту технику должным образом, большое внимание должно быть принято при подготовке образцов для просмотра в электронном микроскопе. Исследованные в данной работе катализаторы содержали высокие концентрации растворенных солей. Поэтому простое выпаривание капельке на микроскопе сетку электронов, как это было сделано в некоторых случаях, ¹² неприемлемый метод подготовки образца, так как кристаллические соли, образованные при испарении не затемняют наблюдения истинного состава системы.

В данной работе были использованы два различных метода. В большинстве случаев образцы были получены путем погружения медной сетки 100 меш, покрытую пленкой коллодия в каталитической жидкости в течение примерно 1-2 мин. Сетка затем удаляли и избыток жидкости осторожно промокаем, используя Kimwipes ткани. Эта процедура предотвращает испарение надосадочной жидкости на сетке и, как следствие загрязнения образца путем кристаллизовались электролитов.

В некоторых случаях, сетка электронный микроскоп коллодиевая с покрытием погружают в каталитической системе, чтобы быть центрифугируют, а затем образец вращали. После извлечения сетки из жидкости, его сушили, как описано выше. Оба метода, проведенные на том же образце, показали наличие идентичных частиц, хотя их число может быть значительно больше, когда коллекция была сделана с помощью ультрацентрифугирования.

Все исследования электронные микроскопы были сделаны в приборе Philips EM-100C, который имеет разрешающую способность ~ 15Å.

Рассеяние света

Измерения углового рассеяния проводились в Brice Феникс рассеяния света фотометр серии 2000 укомплектованные Глана-Томсона призм. Brice Phoenix рассеяния света клеток C101 был использован во всех экспериментах.

Каждый из каталитических композиций, исследованных разбавили раствор хлористого олова-соляной кислоты, соответствующей концентрации рами образца кислоты и иона двухвалентного олова. Все конечные разведения, подготовленные для световых измерений рассеяния содержала 0,1 г PdCl_2 на литр катализатора жидкости. Эти относительные интенсивности рассеяния были определены как для горизонтально, так и вертикально поляризованных компонент света при 10° промежутки между углами 50° и 120° , с помощью дуговой ртутной лампы без фильтров.

Для целей сравнения рассеяния света из "пустой" раствор, содержащий 50 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ на литр 4N HCl также измеряли. Кроме того, угловые данные рассеяния для «монодисперсны» из поливинилхлорида (ПВХ), латекса образца с модальным радиусом частиц 0,17 мкм и числовая концентрация $1,1 \times 10^6$ частиц на мл также регистрировали при тех же самых экспериментальных условиях.

Полярография

Полярограммах вольт-амперные были измерены с помощью капельной ртутного электрода (падение время $t_1 = 1,9$ сек, скорость истечения, $m = 2,3$ мг / с при высоте ртутного столба $H = 65$ см) в ячейке Kalousek насыщенным каломельным электродом разделенных жидкостного соединения при 20°C , с помощью Princeton Applied Research ПОЛЯРОГРАФ Марк PAR 174.

Полярографический процедура была использована для определения ионных форм палладия в супернатанте растворах, полученных с помощью ультрацентрифугирования коммерческих или синтетических образцов катализаторов. Каждый препарат подвергали старению в течение одной недели до ультрацентрифугирования, на которые были разделены надосадочной растворы и небольшая часть была использована для полярографическому тестирования. Для образцов анализа разводили в 10 раз с использованием 4N или 1N HCl (чтобы поддерживать концентрацию HCl идентична в катализаторе). Параллельные эксперименты проводились с тех же образцов, но разводили в 10 раз дистиллированной водой, давая конечные концентрации 0,4 N соляной кислоты и 0,1 N, соответственно.

Для того, чтобы оценить содержание ионов палладия в образцах, калибровочные кривые были записаны для растворов, содержащих различные количества палладия (добавленного в виде PdCl_2) в растворах соляной кислоты всех четырех (4N, 1n, 0,4 N и 0,1N) концентрациях, используемых. Исходный раствор содержал 1 г палладия хлорида (II) в 4N HCl.

Разбавленный образец или калибровочного раствора (10 мл общего объема) переносили в полярографическому клетку, сбрасывание ртутный электрод был вставлен, и раствор деаэрированной в токе азота в течение 3 мин. Нулевая текущее положение пера было записано, связь между образцом и эталонным отсеках, установленных путем открытия центрального запорного крана, а кривая регистрировали в диапазоне от 0,0 В до $\sim 0,6$ В при надлежащей чувствительности самописца.

Поскольку ионы палладия снижаются при положительных потенциалов против SCE, ток растет в нуле приложенного напряжения. Оценка концентрации палладия ионов проводилось путем измерения разности между предельным током при -0,1 до -0,3 В и тока нулевой линии. При концентрациях, используемых, когда чувствительность записывающее была порядка 0,5 мкА / см, текущая емкость была незначительной и никакой коррекции не было необходимости.

тестирование функциональности

Тестирование каталитической активности проводили со всеми образцами, чтобы решить, есть ли какие-либо различия между различными формулировками. Что еще более важно, тесты функциональные возможности были выполнены на различных фракций каталитических жидкостей после того, как они были подвергнуты ультрацентрифугирования. Последнее было сделано специально, чтобы определить, есть ли фазы разделяли с помощью ультрацентрифугирования выставлены различные степени каталитических эффектов.

Для того, чтобы определить функциональные возможности различных композиций катализатора (или их фракции), ламинат доски эпоксидным $2,5 \times 10$ см (1×4 в.) Сенсибилизируют и высевают в медной электролитической ванне с использованием стандартной очистки, сенсибилизации и металлизированный процедуры. ламинат доски эпоксидной смолы обрабатывали следующим образом:

1. Погрузить в кипящий раствор "Alconox" ** 10-15 мин для удаления примесей.
2. Промыть водой.
3. Погрузить в горячей Al-хелатной ванны *** в течение 10-15 мин , чтобы удалить последние следы иностранного органического вещества с поверхности доски.
4. Погрузить в HCl раствор 15% по объему.
5. Погружают в композиции катализатора в течение 10 мин.
6. Промыть водой.
7. Погрузить в H_2SO_4 раствор (5% по объему) в течение 1-5 сек.
8. Промыть водой.
9. Погрузить в меднени † в течение 5 мин.
10. Промыть водой.

Каждый катализатор испытывали на функциональные возможности, без ультрацентрифугированием, подготовленный (в полном составе) для составов № 5 и 6, за исключением, так как они были предназначены, чтобы быть концентратов, как описано в исходной ссылке. Образцы № 5 и 6 были разведены следующим образом:

Один мл раствора , содержащего 25 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в одном литре разбавленной соляной кислоты [1 часть HCl (37%): 2 части воды] смешивают с 250 мл соляной кислоты той же разбавлении. К полученному раствору добавляют 0,875 мл рецептуры приготовленного катализатора для получения разбавления А. Эту процедуру повторяют с использованием 1,25 мл, 2,50 мл и 5,00 мл рецептуры приготовленного катализатора для получения разведений В, С и D, соответственно.

После того, как каждый препарат был приготовлен катализатор, выдерживали в течение примерно одной недели, и ультрацентрифуге, супернатант и остаток , фракции отделяли , как описано ранее. Оба супернатант и остаточные фракции затем тестировали на каталитическую функциональность в соответствии с процедурой , приведенной выше. Один мл супернатанта и один мл остаток использовали для этих испытаний. Из - за небольших объемов образца , доступного для этой работы, эпоксидно-ламинат доски не может быть полностью погружен в образец для сенсибилизации. Вместо этого сенсибилизирующих проводились путем укладки доски плашмя на стакан и распространяя сенсибилизации образец из медицинской капельницы на верхней стороне платы. Испарение остаточной фазы или осаждение катализатора на эпоксидном борту был тщательно избегать. Через 10 мин доска промывали водой и 5% по объему H_2SO_4 . Все другие аспекты испытаний функциональных возможностей, были идентичны тем , которые описаны ранее.

результаты

Ультрацентрифугирование

Во всех исследованных образцах катализатора (композиции 1-16), твердое разделение фаз наблюдалось после ультрацентрифугирования (таблица 1). На рисунках 1 и 2 показаны фотографии ультрацентрифуге трубок до (слева) и после (справа) центрифугирования проб № 9 и 10, соответственно. Примечание (таблица 1), что композиция № 9 заявляется с получением коллоидного катализатора, тогда как Рецепт 10 утверждал, что истинным решением.

Резкое разделение границ между нижними и верхними слоями наблюдались во всех образцах, в конце эксперимента ультрацентрифугирования. Жидкости супернатанта над осевшей фазы были во всех системах оптически прозрачны, и в большинстве случаев бесцветным. Только три рецептуры (2, 3 и 8) дает глубоко окрашенное (но совершенно ясно) надосадочной жидкости после центрифугирования, что указывает на присутствие растворенного вещества комплексов. Все нижние слои (остатки) были чрезвычайно темного цвета и непрозрачным.

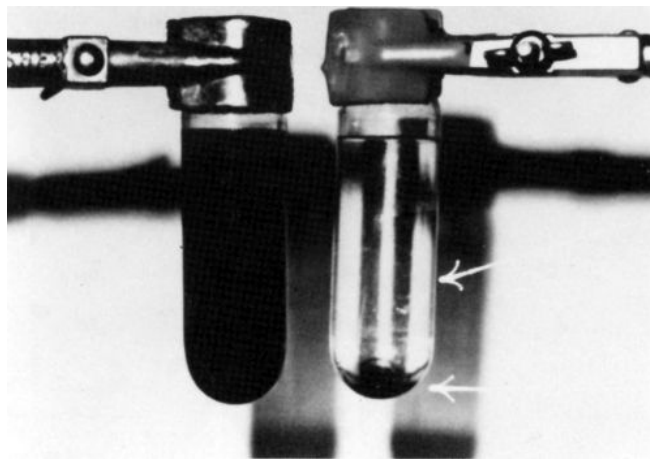


Рисунок 1 - Катализатор образца № 9 (таблица 1) до (слева) и после (справа) центрифугирования при 25000 оборотах в минуту в течение 9 ч.

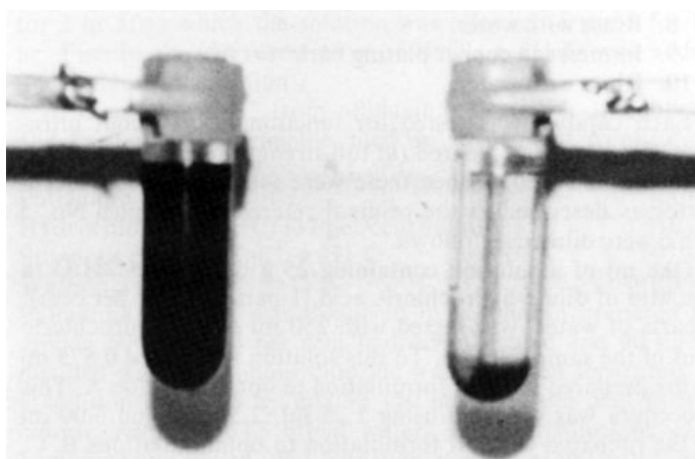


Рисунок 2 - Катализатор препарат № 10 (таблица 1) до (слева) и после (справа) центрифугирования при 25000 оборотах в минуту в течение 9 ч.

Электронная микроскопия

Десять катализаторов были исследованы с помощью электронной микроскопии, полученного до того ультрацентрифугирования, и все они показали наличие коллоидных частиц. Последние разнообразны по размеру и форме, как показано на фиг. 3, 4 и 5, полученный с образцами 6, 9, и 1 соответственно. В соответствии со спецификацией, образец 6 должен быть истинный раствор, образец 9 коллоидный и никакой спецификации приведены для образца 1. Частицы на рис. 4 и 5 довольно близки по форме и размеру, и, очевидно, кристаллический, в то время как частицы показаны на рис. 3 являются неправильными и очень вероятно, аморфным. Никакой разницы в размерах и форме частиц не наблюдалось в образцах, взятых непосредственно из жидкого катализатора на микроскопе решетке электронов, или осаждается центрифугированием, хотя в последнем случае число частиц было значительно больше. Если осаждение с помощью ультрацентрифугирования проводили в течение слишком долго, то частицы полностью покрыты сетки, что делает электронно-микроскопический исследование невозможно.

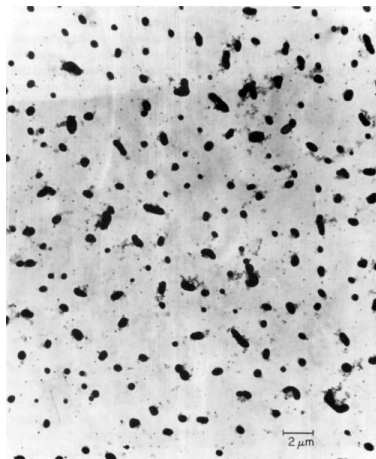


Рисунок 3 - Электронно - микроскопический снимок коллоидных частиц в образце катализатора № 6 (таблица 1).

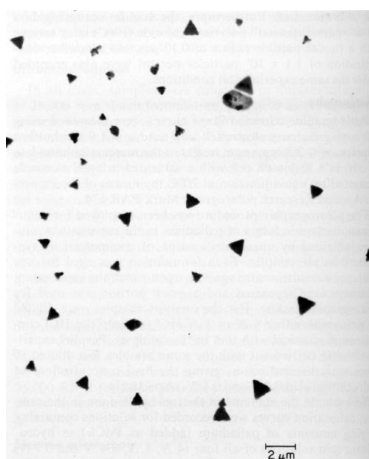


Рисунок 4 - Электронная микрофотография коллоидных частиц в образце катализатора № 9 (таблица 1).

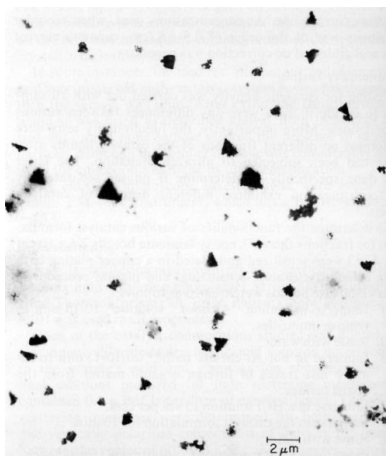


Рисунок 5 - Электронная микрофотография коллоидных частиц в образце катализатора N 1 (таблица 1).

Два надосадочной жидкости после центрифугирования были также исследованы с помощью электронной микроскопии. Для этой цели были использованы Бесцветный (очень светло-желтый) супернатант из композиции № 1 и глубоко окрашенное супернатант из композиции № 2. Большинство сетей не показали никаких частиц. На некоторых сетях очень мало частиц можно было видеть, которые были, как правило, значительно меньше, чем те, отделенный в нижнем слое. Скорее всего, частицы, найденные в надосадочной жидкости были слишком малы, чтобы осесть на спиннинг, или диффундируют обратно во время разделения двух слоев после ультрацентрифугирования.

Рассеяние света

На рисунке 6 содержит световые данные рассеяния для заготовки (а раствор хлористого олова), латекс ПВХ и рецептур № 1 до 9, разводили, как описано в экспериментальном разделе. Относительные интенсивности рассеяния для вертикальной поляризации света нанесены в зависимости от угла наблюдения. Незначительное или отсутствие рассеяния интенсивности наблюдалось на образцах № 2, 6, 7, 8 и 9, в то время как катализаторы № 1, 3, 4 и 5 рассеянного света, хотя угловая зависимость интенсивности варьировала от случая к случаю.

Таким образом, несмотря на то, что все образцы содержали коллоидного вещества, некоторые катализаторы рассеянного света, в то время как другие не сделали. Как правило, образцы давая сильно окрашенный супернатанта на ультрацентрифугирования не показали рассеяния. Это может быть объяснено несколькими способами. Высокой адсорбирующей способностью надосадочную жидкость может быть поглощен любой рассеянный свет, так что он не был обнаружен, или коллоидные частицы могут, в самом деле, было достаточно близки по показателю преломления к надосадочной жидкости, жидкости, которые не имели бы место не рассеяния.

Это показывает, что рассеяние света не является корректным тест на наличие коллоидных частиц в PdCl_2 / SnCl_2 катализаторов, используемых для нанесения покрытия методом химического. Отсутствие конуса Тиндаля в этих катализаторах, не является достаточным критерием для установления природы каталитической системы.

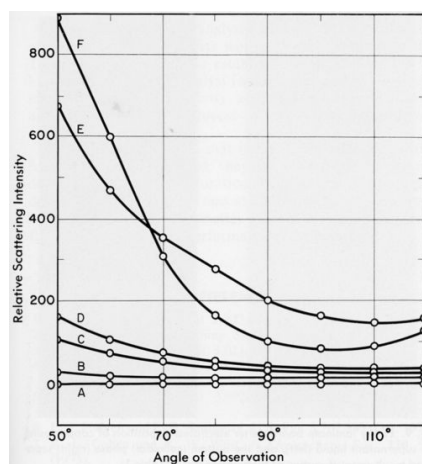


Рисунок 6 - угловая зависимость относительных интенсивностей рассеяния: Кривые: A, Blank (50 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1/4 н HCl) и препараты, № 2, 6, 7, 8 и 9: B, No. 1; C, № 5; D, № 3; E, № 4; F, ПВХ латекс, модальный радиус 0,17 мкм, $1,1 \times 10^6$ частиц / мл. Все номера составов приведены в Таблице 1..

Полярография

Предельный ток наблюдается при положительных потенциалах, соответствует концентрации ионов палладия, как свободных, так и те, которые могут быть образованы в результате диссоциации лабильных комплексов (например, Хлоридные комплексы). Результаты, суммированные в таблице 2, показывают, что лишь очень малую часть исходного содержания палладия существует в надосадочной растворов в виде свободных ионов или связанных в лабильных комплексов. Разбавление образцов с дистиллированной водой, а не с раствором соляной кислоты не оказывает никакого влияния на аналитических данных. Это указывает на отсутствие нестабильных комплексов, которые привели бы к ионы палладия при более низких концентрациях хлорида, но не исключает возможности изменений в составе устойчивых комплексов или даже образованием коллоидных или твердых частиц из этих стабильных комплексов.

Таблица 2 - Полярографическое определение ионного палладия в растворах супернатанта после центрифугирования каталитических жидкостей.

Formulation No.	Palladium	
	Found (mg /l)	Per cent of Initial Pd Concentration
1	1.1	0.2
2	3.2	0.5
3	7.1	1.2
4	0.7	0.5
5	3.2	0.5
6	2.1	0.4
7	0.5	0.02
8	3.0	0.5
9	1.9	0.3

Функциональные тесты

Без центрифугирования

Все составы, приготовленные, а также все коммерческие образцы, были полностью каталитически активным. Рецептуры № 5 и 6 были также функциональный после разбавления, как описано выше.

С помощью центрифугирования

наблюдались значительные различия в каталитической активности между остаточными слоями и надосадочной жидкости, разделенных ультрацентрифугирования. Во всех случаях, надосадочную жидкость не показали каталитический эффект, тогда как все остатки были очень высоко функциональной.

Важно признать, что функциональность не наблюдалось супернатантом растворов, независимо от их цвета, и, таким образом, их химического состава. Наоборот, все нижние слои, содержащие коллоидную фазу показали полную функциональность, несмотря на разницу в размерах и форме частиц обнаружены с помощью электронной микроскопии. На рисунках 7, 8 и 9 приведены результаты тестов функциональности, полученных с композициями 3, 5 и 6, соответственно, после того, как ультрацентрифугирования. Во всех этих случаях надосадочной жидкости не показали каталитический эффект, как не металлизированный не проходили (слева доски). Правая сторона платы показали, что полное покрытие произошел, когда остаток (нижний слой после ультрацентрифугирования) используют в качестве катализатора. Из трех примеров выбраны, образцы 3 и 5 были утверждал, что коллоидный и образец 6 истинный раствор (таблица 1). Что еще более важно, надосадочную жидкость, используемая в тесте функциональности образца 3 потемневшие, что указывает на присутствие некоторого количества растворенного вещества комплексов Pd-Sn, пока он не показал каталитическую активность. Действительно, образец 3 имел самый высокий процент палладия в надосадочной жидкости раствор всех составов тестируемых (таблица 2).

Представляет дальнейший интерес, что были выполнены ряд функциональных тестов с свежеприготовленный, несостаренного катализатора составов 1-8. Образцы 1, 4, 5, 6 и 8 показали только функциональные возможности трассировки при использовании 30 мин после того, как каталитические системы были составлены. Образцы 2, 3 и 7 были только приблизительно 50% функциональный через 30 мин после их приготовления.

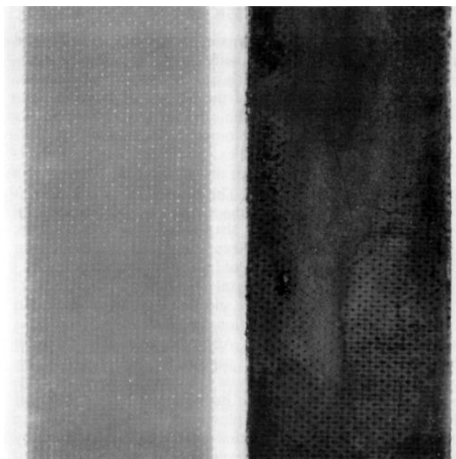


Рисунок 7 - эпоксидного слоистого пластика доски после химического осаждения меди с использованием надосадочной жидкости (слева), а нижний (коллоидный) фазы (справа) , разделенных ультрацентрифугирования образца № 3 (таблица 2).

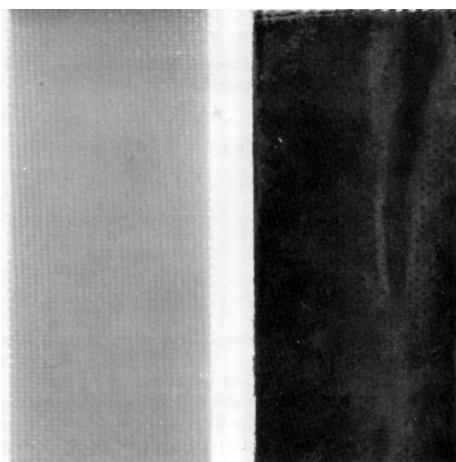


Рисунок 8 - эпоксидного слоистого пластика доски после химического осаждения меди с использованием надосадочной жидкости (слева), а нижний (коллоидный) фазы (справа) , отделенных с помощью ультрацентрифугирования образца № 5 (таблица 2).

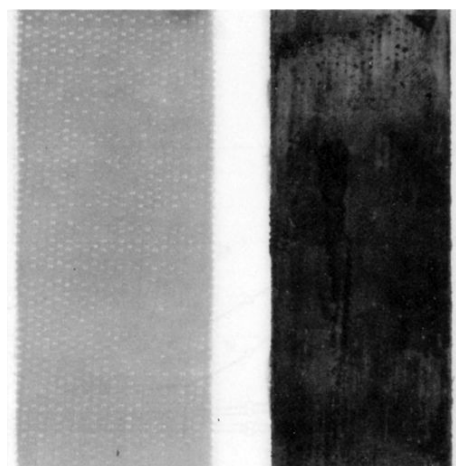


Рисунок 9 - эпоксидного слоистого пластика доски после химического осаждения меди с использованием надосадочной жидкости (слева), а нижний (коллоидный) фазы (справа) , отделенных с помощью ультрацентрифугирования образца № 6 (таблица 2).

обсуждение

Существует никаких сомнений в том, что при смешивании хлорида палладия и олова растворов хлорида, подкисляют HCl , растворенные комплексы образуют в первую очередь. Это наглядно свидетельствует появление глубокой окраски при смешивании двух основных компонентов решения, какое свойство было использовано для количественного анализа палладия спектрофотометрических методов.^{18,19} Хотя

природа сложных видов не была определена с уверенностью, по общему мнению, что они содержат палладий, связанный с SnCl_3^- группы^{20,21} цвет растворов, содержащих комплексов зависит от способа приготовления, а также изменения со временем, что указывает на более чем один комплекс может присутствовать. Такие комплексы могут быть в равновесии, которое сделало бы выделение отдельных видов трудно.

На старения $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ катализатора решения, коллоидные частицы в конечном счете образуют; их размер и форма изменяется в зависимости от способа получения системы, концентраций различных компонентов, температуры и т.д. Были предприняты попытки определить состав твердых частиц, который осаждается в $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ катализаторы систем. Таким образом, было предложено твердый быть металлический палладий получают восстановлением Pd^{+2} по Sn^{+2} в пределах самого комплекса.¹¹ Палладий и PdO были обнаружены с помощью дифракции электронов на катализаторе, образованном двухэтапной процедуры.²² Тем не менее, формирование элементарного палладия в значительных количествах восстановлением $\text{Pd}(\text{II})$ с $\text{Sn}(\text{II})$, был поставлен под сомнение по Фельдштайна и Weiner.²³ Вместо этого был предложен аморфный сплав состава Pd_3Sn .¹⁴

Кохен и Запад⁷ показано, что комплекс $\text{Pd}(\text{II}), 3\text{Sn}(\text{II})$ вначале формируется которая неустойчива и autoreductive, что дает сплав Sn-Pd . Очевидно, что в настоящее время не существует единого мнения о природе коллоидных частиц, содержащихся в $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ катализаторов.

Целью данной работы было не определить состав растворенных веществ или комплексов, которые коллоидных частиц. Скорее всего, оно было предназначено, чтобы установить, если эти катализаторы являются коллоидные золи, и если частицы каталитически активный компонент, как утверждают некоторые. В качестве альтернативы было стремились найти, сколько, если таковые имеются, палладий остается в ионной форме или в качестве лабильных комплексов и является ли последний выполняют роль катализатора.

Эта работа, которая занималась с 16 различными $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ каталитических композиций для нанесения покрытия методом химического, показало, без сомнения, что все они содержали коллоидные частицы, которые могут быть разделены с помощью ультрацентрифугирования. Кроме того, все образцы, которые были проверены с помощью электронной микроскопии подтвердили существование частиц. Были приняты все меры, чтобы исключить возможность осаждения в процессе подготовки образца для электронной микроскопии. Излишне говорить, что частицы не могут образовывать на ультрацентрифугирования; только существующие частицы могут быть разделены. Таким образом, несмотря на различные заявления, сделанные для различных каталитических систем изучены, следует сделать вывод, что все они являются коллоидные золи.

Кроме того, было окончательно установлено, что на разделении в ультрацентрифуге только нижний слой, содержащий коллоидное вещество был каталитически активным во всех составах. Ни в одном случае сделал сенсификации иметь место, когда надосадочную жидкость использовали, из которой коллоидные частицы были удалены. Это имеет особое значение, что даже потемневшие (но оптически прозрачные) супернатанты не показали каталитическую активность. Как указывается цветом, эти решения должны содержали небольшое количество растворенного вещества комплексов Pd-Sn .

Полярографические данные показывают, что практически отсутствует ионная палладия или его лабильные комплексы не оставляют в надосадочной жидкости. Таким образом, было бы справедливо заключить, что смешанные $\text{PdCl}_2 / \text{SnCl}_2$ катализаторы для нанесения покрытия методом химического обязаны своей активностью в присутствии коллоидных частиц, которые содержат большую часть палладия. Последний случай особенно относится к препаратам, которые давали бесцветные или слабо окрашенные надосадочной жидкости после центрифугирования. С другой стороны, ни одна каталитическая активность не наблюдается, когда каталитические жидкости были освобождены от коллоидных частиц, независимо от окраски этих растворов, *то есть*., Сложные растворенные вещества не действуют в качестве катализаторов.

Систематическое химический анализ коллоидных частиц, присутствующих в различных катализаторов в настоящее время было бы весьма желательным. Это позволило бы установить механизм и кинетика коллоидной формирования катализатора, а также механизмов каталитической активности, и будет в значительной степени улучшить понимание процесса химического осаждения металлов.

Это в дальнейшем представлять интерес, что сразу после формулировки катализатора получают, они имеют ограниченную функциональность, несмотря на интенсивную окраску. Только после длительного старения делают одни и те же препараты становятся полностью функциональными. Это еще раз показывает, что кинетика формирования коллоидной играет фундаментальную роль в выполнении катализаторов.

Рекомендации

1. Е. А. Бергстром, патент США 2702253 (ноябрь 1950).
2. Ф. Перлстайн, *Поверхностная обработка металлов* , **53** , (8), 59 (1955).
3. CR Шипли младший, патент США 3011920 (декабрь 1961).
4. ED D'Оттавио, патент США 3532518 (октябрь 1970); В патенте США 3650913 (март 1972 г.).
5. RJ Zeblicky, патент США 3672938 (июнь 1972 г.); В патенте США 3682671 (август 1972 г.).
6. EJ Fadgen и EB Saubestre, патент США 3767583 (1973 октябрь).
7. RL Козн и KW West, *J. Electrochem. Soc.* , **120** , 502 (1973).
8. RL Козн и KW West, *Chem. Phys. Письма* , **16** , 128 (1972).
9. Р. Л. Козн, JF D'Amico и KW West, *J. Electrochem. Soc.* , **118** , 2042 (1971).
- М. Козе 10. Т. Киши, Х. Ямамото и Т. Нагаи, *Kinzokuhyomen-Gijutsu (J. Поверхностная обработка металлов Soc, Япония)* , **24** , 203 (1973).
11. М. Цукахара, Т. Киши, Х. Ямамото и Т. Нагаи, *там же* ., **23** , 83 (1972).
12. А. Rantell и А. Гольцман, *покрытие и Поверхностная обработка* , **61** , 326 (1974).
13. А. Rantell и А. Гольцман, *Trans. Текущего месяца Поверхностная обработка металлов* , **51** , 62 (1973).
14. Н. Фельдштейн, М. Шлезингер, NE Hedgecock и SL - чай, *J. Electrochem. Soc.* , **121** , 738 (1974).
15. А. Rantell и А. Гольцман, *Trans. Текущего месяца Поверхностная обработка металлов* , **52** , 31 (1974).
16. А. Rantell и А. Гольцман, *гальванических и обработка металлов* , **27** (2), 15 (1974).
17. СН - де - Minjer и PFJ ф.д. Boom, *J. Electrochem. Soc.* , **120** , 1644 (1973).
18. GH Ayres и JH Alsop III, *Anal. Chem.* , **31** , 1135 (1959).
19. Всемирный банк Поллард, *аналитик* , **67** , 184 (1942).
20. GE Batley и JC Байлар, *Inorg. Nucl. Химреагент Буквы* , **4** , 577 (1968).
21. М. А. Хаттак и RJ Маги, *Chem. Commun.* , **17** , 400 (1965).
22. Р. Сарда, *J. Electrochem. Soc.* , **117** , 864 (1970).
23. Н. Фельдштейн и JA Вайнер, *J. Electrochem. Soc.* , **120** , 475 (1973).

Примечания:

* Для всестороннего обсуждения определения коллоидного состояния и сферы применения коллоидной науки, см: E. Matijević, *Химическая технология*, **3**, 656 (1973).

** Торговое название Shipley Company.

*** Щелочной очиститель (Шипли Company).

† Шипли Компания "Corper Mix 328" фирменная электролизной меди гальваническая ванна.

Об авторах



Доктор Эгон Matijević, профессор химии и директор Института коллоидной и науки о поверхности, к которым присоединились Clarkson технологический колледж, Потсдам, штат Нью - Йорк, в 1958 г. До прихода в США он был на факультете Загребского университета, Югославия, и научный сотрудник Кембриджского университета (Англия). Он имеет степень в области химического машиностроения, кандидат технических наук в физической химии и доктора искусствоведения в коллоидной науки из Университета Загреба. Он является 1972 лауреатом премии ACS в коллоидной химии (Kendall Award) и премии 1975 Заслуженный учитель по предоставленным Clarkson колледжа. Автор 180

научных работ в области коллоидной науки, доктор Matijević читал лекции во многих учреждениях по всему миру. Его профессиональная деятельность включает в себя, выступающей в качестве председателя ACS Отдела и коллоидной химии поверхности и Гордона конференции по химии на границе раздела фаз. Он является редактором серии "Surface и коллоидной науки" и американский редактор "коллоидной и Polymer Science». Он является членом ряда профессиональных комитетов. Доктор Matijević организовал 49 - й Национальный коллоидов симпозиум ACS в июне 1975 г. Его основные научные интересы образование и свойства дисперсий, в частности, гидрозолей и аэрозолей.



Д - р Петр Zuman является профессором химии в Clarkson технологический колледж, Потсдам, штат Нью - Йорк. Уроженец Праги, Чехословакии, профессор Zuman поступил на факультет Кларксон в 1970 году До прихода в США, он был руководителем отдела органического, в полярографии институте Чехословацкой академии наук, в Праге и старший приглашенный сотрудник университет Бирмингема, Англия. Он получил степень доктора философии и д.б.н. по химии в Карловом университете в Праге и д.х.н. из Университета Бирмингема. Его основные научные интересы полярография, в частности органических соединений, скорости и равновесия органических реакций, взаимосвязь между структурой и электрохимических данных и механизмов электрохимических и химических процессов.



Доктор Алан М. Poskanser получил степень бакалавра по химии в 1969 году из Clarkson технологический колледж, Потсдам, штат Нью - Йорк. Он оставался в Кларксон, где он получил степень магистра в физической химии в 1971 году, и его Ph.D. в 1974 году по специальности в области физической химии и minoring в коллоидной и науки о поверхности. В то время как он был Кларксон аффилированным членом Института коллоидной химии и науки о поверхности. После получения его доктора философии, доктор Poskanser перешел на работу в Шипли Co. Inc., Ньютон, штат Массачусетс, где он находится в настоящее время старший научный Химик.