

УДК 544.42 + 544.654.2 + 546.92 + 546.28

КІНЕТИЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК ПЛАТИНИ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНІЮ ГАЛЬВАНІЧНИМ ЗАМІЩЕННЯМ У СЕРЕДОВИЩІ DMSO

А. Р. КИЦЯ^{1,2}, М. В. ШЕПІДА³, Л. І. БАЗИЛЯК^{1,2},
М. Я. ГОЛОВЧУК², О. І. КУНТИЙ³

¹ Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

³ Національний університет "Львівська політехніка"

З використанням спектрофотометрії та сканівної електронної мікроскопії досліджено кінетику формування наночастинок платини гальванічним заміщенням $H_2[PtCl_6]$ на поверхні кремнію в середовищі органічного апротонного розчинника. Для кількісного опису схеми формування наночастинок платини запропоновано використання основних принципів "lump"-моделювання. Показано, що мінімально достатня кінетична схема процесу, яка задовільно узгоджується з експериментальними результатами, містить 4 інтермедіати та 4 псевдоелементарні стадії. Методами математичного моделювання розраховано числові значення ефективних констант швидкостей псевдоелементарних реакцій формування наночастинок платини.

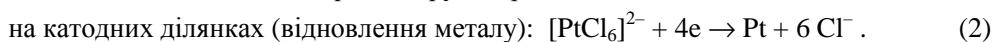
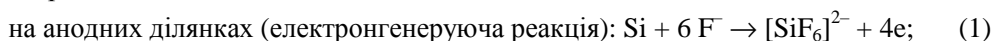
Ключові слова: наночастинок платини, гальванічне заміщення, кремній, кінетичне моделювання.

The kinetics of platinum nanoparticles formation by galvanic replacement of $H_2[PtCl_6]$ on the silicon surface in an aprotic solvent was investigated using the methods of spectrophotometry and scanning electron microscopy. For a quantitative description of the scheme of formation of platinum nanoparticles the principles of "lump" modeling were proposed. It was shown that the minimally sufficient kinetic scheme of the process, which satisfactorily agrees with the experimental data, includes 4 intermediates and 4 pseudo-elementary stages. Numerical values of the effective rate constants of the pseudo-elementary reactions of the formation of platinum nanoparticles were calculated using mathematical modeling methods.

Keywords: platinum nanoparticles, galvanic replacement, silicon, kinetic modeling.

Вступ. Напівпровідники з модифікованою поверхнею наночастинками та наноструктурами шляхетних металів широко застосовують як біосенсори з високою чутливістю та селективністю [1, 2], газові сенсори [3], матеріали для зберігання енергії [4], високоефективні фотодетектори [5] тощо. Одним з простих та енергоощадних способів їх отримання є осадження шляхетних металів на поверхню напівпровідника, наприклад кремнію, гальванічним заміщенням [6–9]. Таким методом на поверхню кремнію наносять наноструктуровані осадки срібла [10–13], золота [12–14], платини [15–18] та паладію [12, 19, 20]. Притому у багатьох працях описано модифікування поверхні кремнію наноструктурованими металами у неводному середовищі – розчинах органічних апротонних розчинників [12, 18, 19]. Останні запобігають побічним процесам під час гальванічного заміщення, зокрема, виділенню водню та взаємодії кремнію з водою, що сприяє керованому формуванню морфології металевого осаду на субстраті.

Одним із актуальних завдань модифікації поверхні кремнію є оптимізація гальванічного заміщення для отримання наноструктур з правильною і передбачуваною морфологією. Для цього досліджують різні методи модифікації поверхні, наприклад з використанням фемтосекундного лазера [21], лазерної літографії [22], ультразвуку [20, 23] тощо. Ще одним чинником, який впливає на розмір та форму отримуваних наноструктур, є умови процесу – склад реакційної суміші, концентрації реагентів і температура [10, 18, 19, 24]. Від цих параметрів також залежить як швидкість гальванічного заміщення загалом, так і швидкості його окремих стадій, насамперед зародкоутворення наночастинок металу на поверхні кремнію та ріст осаду. Співвідношення швидкостей зародження і росту, а також загальна тривалість гальванічного заміщення є визначальними чинниками, які впливають на розмір наночастинок [25] та, відповідно, морфологію отримуваного композиційного матеріалу. Отже, вивчення кінетичних особливостей осадження шляхетних металів на поверхню кремнію є важливим завданням для розроблення контролюваних способів отримання нових функціональних наноматеріалів. Показано [18], що завдяки гальванічному заміщенню у диметилсульфоксидному середовищі (DMSO) можливе осадження наночастинок платини (PtNPs) розміром ~70 nm, які рівномірно розподілені на кремнієвій підкладці. Притому встановлено залежність середнього розміру PtNPs та морфології поверхні від згаданих головних умов модифікації. Гальванічне заміщення в неводному розчині DMSO відбувається практично без побічних електрохімічних і хімічних реакцій за такими реакціями:



Відсутність побічних реакцій, а також взаємозв'язок між топографією металевого осаду та умовами його формування сприяють дослідженню кінетичних особливостей процесу загалом.

Мета роботи – дослідити на прикладі осадження платини в розчинах DMSO кінетику гальванічного заміщення на поверхні кремнію у неводному середовищі.

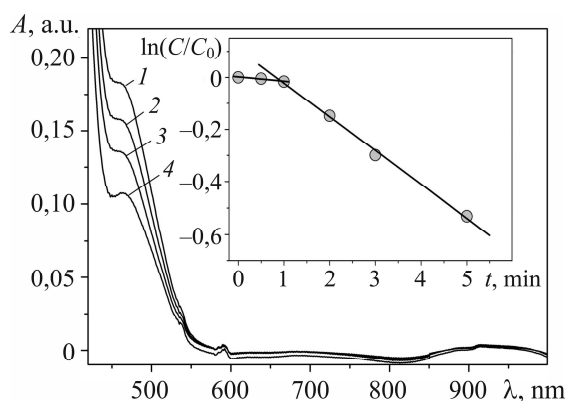
Матеріали та методика експерименту. Осаджували платину гальванічним заміщенням на зразках кремнію *n*-типу (Crysteco, питомий опір пластин – 4,5 Ω·cm; площа зразків 0,48 cm²) в розчинах DMSO за вихідної концентрації H₂[PtCl₆] 0,004 mol/l і наявності HF (1 mass%) при 25°C. Поверхню кремнію попередньо очищали в ультразвуковій ванні в етанолі та ацетоні, після чого її хімічно травили в 5% розчині HF. Підготовлені зразки кремнію поміщали в робочий розчин та витримували певний проміжок часу, після чого записували спектр поглинання робочого розчину, а кремнієві пластинки промивали ізопропанолом та ацетоном і висушували за 60°C. Морфологію наночастинок платини на поверхні кремнію досліджували за допомогою сканівного електронного мікроскопа (SEM) EVO-40XVP (Carl Zeiss). Розмір наночастинок оцінювали, використовуючи програму AxioVision V 4.8.2.0, а UV-vis спектри робочих розчинів записували за допомогою однопроменевого спектрофотометра UV-3100PC (Shanghai Mapada Instruments Co., Ltd., China).

Кінетичні параметри реакції розраховували з використанням програми COPASI [26].

Результати та їх обговорення. Розчини H₂[PtCl₆] характеризуються чітко вираженою смугою поглинання у видимому діапазоні, що дає змогу визначити концентрацію комплексу в розчині. Тому для встановлення кінетичних закономірностей осадження PtNPs на поверхню кремнію гальванічним заміщенням досліджено вплив тривалості процесу на зміну спектрів розчинів H₂[PtCl₆] (рис. 1).

Рис. 1. UV-vis спектри розчинів $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ за різної тривалості осадження PtNPs: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5 min. Вставка – зміна концентрації $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в координатах рівняння першого порядку.

Fig. 1. UV-vis spectra of $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ solutions for different durations of PtNPs deposition: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 3; 4 – 5 min. The inset is the change of the concentration of $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ in the first-order equation coordinates.



Як і очікували, кінетична крива відновлення платини на поверхні кремнію складається з двох ділянок (повільної та швидкої) (рис. 1, вставка). Повільна, яка триває до 1 min, відповідає індукційному періоду, за якого на поверхні кремнію формуються анодні та катодні ділянки. У подальшому відбуваються анодна (1) та катодна (2) реакції. Притому відновлення платини (2) можна описати рівнянням першого порядку за $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$:

$$\ln(C_t/C_0) = -k \cdot t \quad (3)$$

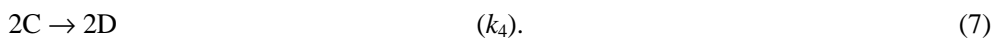
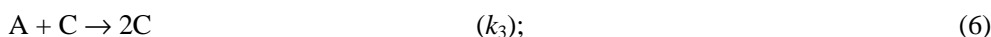
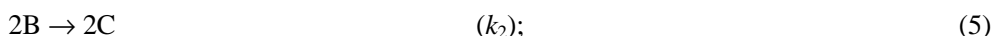
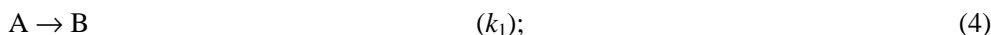
Тут C_t і C_0 – біжуча та вихідна концентрації $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, відповідно; k – константа швидкості реакції.

Цей факт відомий [27–29] і пояснений зміною структури осадів або морфології поверхні. Розраховані значення k становили $0,016 \pm 0,006$ і $0,13 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ для повільної та швидкої ділянок, відповідно.

З використанням SEM виявлено, що за тривалості гальванічного заміщення 0,5 min, на поверхні кремнію утворюються PtNPs з середнім діаметром (d) 50 nm, відстань між ними становить 50...100 nm (рис. 2a). Збільшення тривалості процесу до 1 та 2 min призводить до росту PtNPs і збільшення їх середнього діаметра та полідисперсності (рис. 2b, c), а за витримки 3 та 5 min на поверхні кремнію утворюються агломерати платини неправильної форми з розмірами понад 300 nm (рис. 2d, e) та полімодальними розподілами частинок.

Проаналізувавши рис. 2, можемо подати такі стадії формування PtNPs на кремнії: утворення зародків і ріст PtNPs до досягнення розміру $\sim 100 \text{ nm}$, за якого починається перекривання зон росту частинок (“первинні” частинки); агломерація наночастинок та ріст утворених агломератів (на можливість росту таких “первинних” агломератів вказує правильна форма PtNPs розміром до 200 nm); далі відбувається вторинна агломерація PtNPs та формування частинок платини неправильної форми і, відповідно, нерівномірного розподілу осаду на підкладці.

Оскільки формування PtNPs на поверхні кремнію є гетерогенним і багато-стадійним, то для моделювання кінетики процесу доцільно використати принципи “lump”-наближення [30], які успішно застосовують для опису кінетики зародження та росту наночастинок металів [25, 31–33]. Кінетичну схему формування PtNPs можна подати як послідовність реакцій:



Тут A – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; B – зародки та “первинні” частинки платини (розмір 0...100 nm);

C і D – “первинні” (розмір 100...250 nm) та “вторинні” (розмір понад 250 nm) агломерати; k_i – відповідні константи швидкостей реакцій.

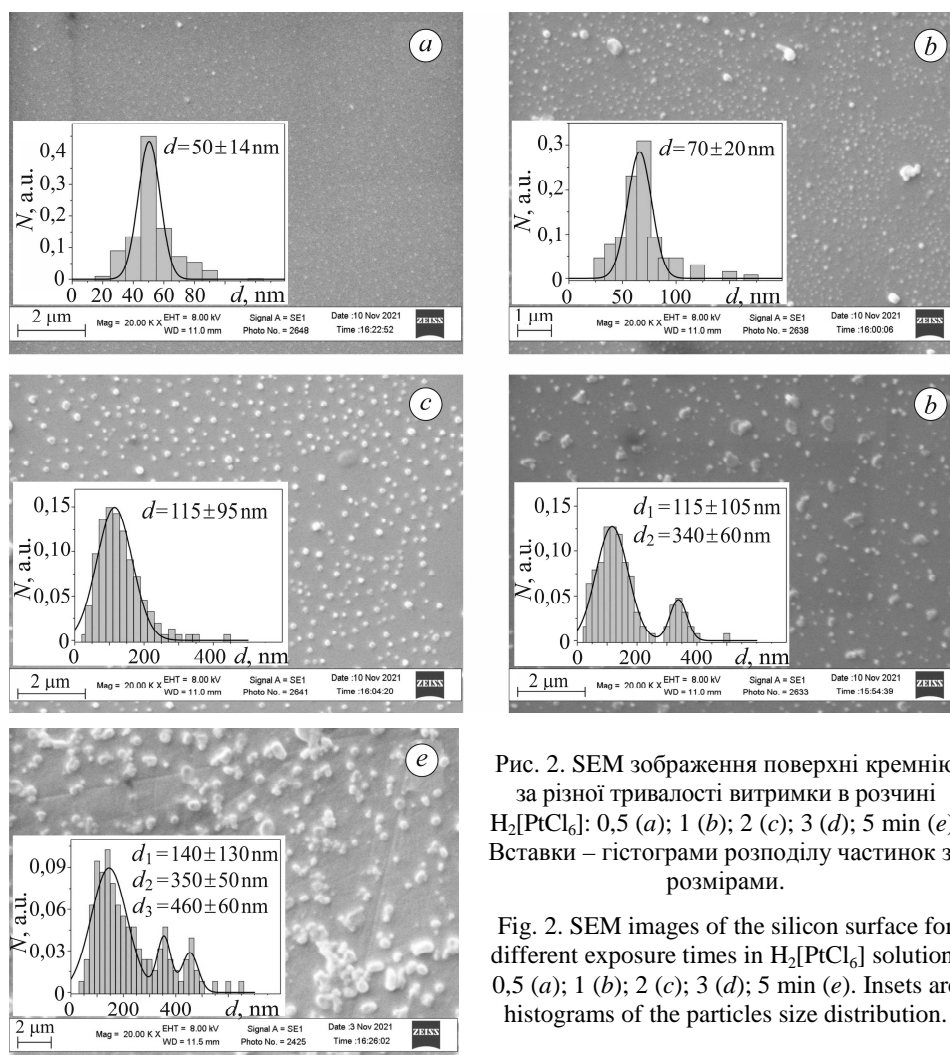


Рис. 2. SEM зображення поверхні кремнію за різної тривалості витримки в розчині $H_2[PtCl_6]$: 0,5 (a); 1 (b); 2 (c); 3 (d); 5 min (e). Вставки – гістограми розподілу частинок за розмірами.

Fig. 2. SEM images of the silicon surface for different exposure times in $H_2[PtCl_6]$ solution: 0,5 (a); 1 (b); 2 (c); 3 (d); 5 min (e). Insets are histograms of the particles size distribution.

Схему (4)–(7) описуємо системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] - k_3[A][C]; \\ \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - 2k_2[B]^2; \\ \frac{d[C]}{dt} = 2k_2[B]^2 + k_3[A][C] - 2k_4[C]^2; \\ \frac{d[D]}{dt} = 2k_4[C]^2. \end{cases} \quad (8)$$

Для числової оцінки ефективних констант швидкостей реакцій (4)–(7) за гістограмами розподілу PtNPs в наближенні кулеподібної форми частинок розраховано масові частки B, C і D (див. таблицю), а за рівняннями (9)–(12) їх питомі концентрації:

$$[A] = C/C_0; \quad (9)$$

$$[B] = (1 - C_t/C_0) \cdot \omega(B); \quad (10)$$

$$[C] = (1 - C_t/C_0) \cdot \omega(C); \quad (11)$$

$$[D] = (1 - C_t/C_0) \cdot \omega(D). \quad (12)$$

**Масові частки (ω) В, С і D
та розраховані значення ефективних констант швидкостей**

t , min	$\omega(B)$	$\omega(C)$	$\omega(D)$	k_1	k_2	k_3	k_4
				min^{-1}			
0,5	0,98	0,02	0				
1	0,41	0,447	0,143				
2	0,04	0,43	0,53	$0,009 \pm 0,002$	128 ± 18	$3,2 \pm 0,2$	27 ± 2
3	0,02	0,17	0,81				
5	0,01	0,09	0,9				

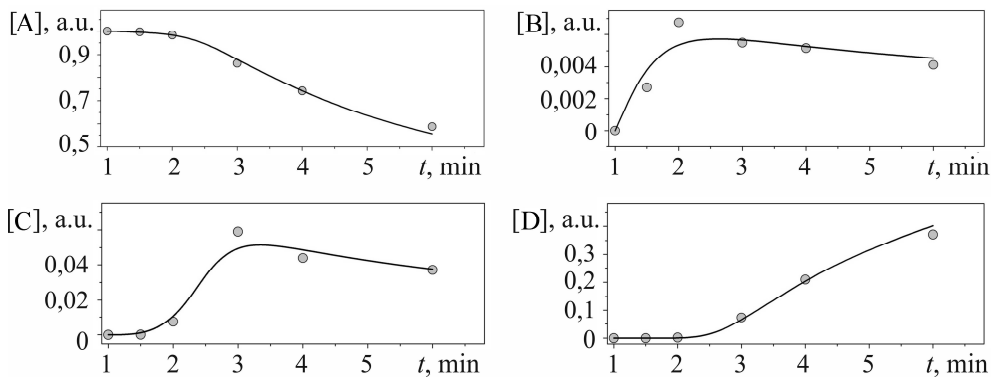


Рис. 3. Зміна концентрацій А, В, С і D з часом.
Точки – експериментальні результати, лінії – розрахунки.

Fig. 3. Change of the concentrations of A, B, C and D over time.
Points are experimental data, lines are calculated values.

Виявлено (рис. 3), що запропонована кінетична модель задовільно описує отримані експериментальні результати. На її користь також свідчить задовільне узгодження між значеннями k для повільної ділянки зниження концентрації $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (рис. 1) та k_1 (див. таблицю). Відповідно можна припустити, що в дослідженому випадку пришвидшення зміни концентрації $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (швидка ділянка на рис. 1) спричинене зміною морфології PtNPs, а саме, формуванням первинних агломератів платини та осадженням адатомів платини на їх поверхні завдяки утворенню своєрідного короткозамкненого гальванічного елемента. Катодними ділянками в такому елементі будуть частинки платини, а відновлення платини на його поверхні (1) відбувається внаслідок струмогенеруючої реакції (2) під час розчинення кремнію в околі окремої частинки і перенесення електронів до металевої фази.

Варто зазначити, що за тривалого гальванічного заміщення активна, тобто вільна площа поверхня кремнію, зменшується через “розростання” осаду відновлюваного металу. Відтак зменшується інтегральна швидкість струмогенеруючої реакції (1), що спричиняє сповільнення відновлення (2) та зародкоутворення. Як наслідок – збільшення розмірів PtNPs і тенденція до осадження поруватої металевої плівки. Отже, встановлена кінетична закономірність описує гальванічне

заміщення платини на поверхні кремнію після формування анодних і катодних ділянок, тобто індукційного періоду, до заповнення поверхні підкладки платиновим осадом на більше ніж 50%.

ВИСНОВКИ

Гальванічним заміщенням іонів платини в середовищі органічного апротонного розчинника осаждено наночастинки платини на поверхню кремнію. Встановлено, що кінетична крива відновлення платини на поверхні кремнію складається з двох ділянок (повільної та швидкої), які можна описати рівнянням першого порядку за $H_2[PtCl_6]$. Повільна відповідає індукційному періоду, за якого формуються анодні та катодні ділянки і зародки PtNPs, а швидка – відновленню платини. Показано, що збільшення тривалості витримки кремнієвої пластини в розчині $H_2[PtCl_6]$ понад 2 min призводить до утворення агломератів платини неправильної форми. Запропоновано схему формування PtNPs, яка містить утворення і ріст зародків PtNPs, їх агломерацію та ріст цих агломератів з подальшою вторинною агломерацією та формуванням осадів платини з полімодальним розподілом частинок за розмірами.

Окремі результати досліджень отримані з використанням обладнання Центру колективного користування науковими приладами “Центр електронної мікроскопії та рентгенівського мікроаналізу” (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України).

1. *Silicon nanostructures for cancer diagnosis and therapy* / F. Peng, Z. Cao, X. Ji, B. Chu, Y. Su, and Y. He // *Nanomedicine*. – 2015. – **10**, № 13. – P. 2109–2123. <https://doi.org/10.2217/nmm.15.53>
2. *Advances in porous silicon-based nanomaterials for diagnostic and therapeutic applications* / T. Tieu, M. Alba, R. Elnathan, A. Cifuentes-Rius, and N. H. Voelcker // *Adv. Therap.* – 2019. – **2**, № 1. – Article number 1800095. <https://doi.org/10.1002/adtp.201800095>
3. *Big potential from silicon-based porous nanomaterials: in field of energy storage and sensors* / R. Z. A. Manj, X. Chen, W. U. Rehman, G. Zhu, W. Luo, and J. Yang // *Front. Chem.* – 2018. – **6**. – Article number 539. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00539>
4. *Autocatalytic metallization of fabrics using si ink, for biosensors, batteries and energy harvesting.* / M. Grell, C. Dincer, T. Le, A. Lauri, E. N. Bajo, M. Kasimatis, G. Barandun, S. A. Maier, A. E. G. Cass, and F. Güder // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – **29**, № 1. – Article number 1804798. <https://doi.org/10.1002/adfm.201804798>
5. *Low-dimensional nanomaterial/Si heterostructure-based photodetectors* / W. Tian, H. Sun, L. Chen, P. Wangyang, X. Chen, J. Xiong, and L. Li // *InfoMat.* – 2019. – **1**, № 2 – P. 140–163. <https://doi.org/10.1002/inf2.12014>
6. *Galvanic deposition of nanostructured noble-metal films on silicon* / Y.-Y. Song, Z.-D. Gao, J. J. Kelly, and X.-H. Xia // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2005. – **8**. – P. C148–C150. <https://doi.org/10.1149/1.2033616>
7. *Djokic S. S. Galvanic deposition of copper, silver and gold on silicon surfaces from fluoride free aqueous solutions* // *ECS Trans.* – 2017. – **75**. – P. 15–27. <https://doi.org/10.1149/07534.0015ecst>
8. *Deposition of nanostructured metals on the surface of silicon by galvanic replacement: a mini-review* / O. I. Kuntiyi, G. I. Zozulya, M. V. Shepida, and S. I. Nichkalo // *Vopr. Khimii Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – **3**. – P. 74–82. <https://doi.org/10.32434/0321-4095-2019-124-3-74-82>
9. *Enhancement of metal nanostructure deposition on silicon laser-induced periodic surface structures by galvanic replacement* / N. G. Simpson, E. J. Broadhead, A. M. Casto, and K. M. Tibbetts // *Langmuir.* – 2024. – **40**. – P. 241–250. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c02435>
10. *Silver nanostructures on silicon based on galvanic displacement process* / A. Gutes, I. Labo-riante, C. Carraro, and R. Maboudian // *J. Phys. Chem. C.* – 2009. – **113**. – P. 16939–16944. <https://doi.org/10.1021/jp9055297>
11. *Djokic S. S. and Cadien K. Galvanic deposition of silver on silicon surfaces from fluoride free aqueous solutions* // *ECS Electrochem. Lett.* – 2015. – **4**. – P. D11–D13. <https://doi.org/10.1149/2.0051506eel>

12. *Influence of ultrasound on the deposition of Ag, Au, and Pd on the silicon surface by galvanic replacement in organic aprotic solutions* / M. Shepida, G. Zozulya, O. Kuntiyi, M. Holovchuk, M. Sozanskyi, and Y. Sukhatskiy // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2023. – **752**. – P. 142–148. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2091280>
13. *Wafer-scale silver nanodendrites with homogeneous distribution of gold nanoparticles for biomolecules detection* / V. S. Vendamani, R. Beeram, M. M. Neethish, S. N. Rao, and S. V. Rao // *Science*. – 2022. – **25**. – Article number 104849. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104849>
14. *Deposition of gold nanoparticles on silicon in the pulse mode of electrolysis in a DMSO solution* / M. V. Shepida, O. I. Kuntiyi, O. Y. Dobrovets'ka, S. A. Kornii, and Y. I. Eliyashevs'kyi // *Materials Science*. – 2019. – **55**, № 3. – P. 417–423. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00319-7>
15. *Effectiveness of platinum particle deposition on silicon surfaces for surface-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of peptides* / T. Yao, H. Kawasaki, T. Watanabe, and R. Arakawa // *Int. J. Mass Spectrom.* – 2010. – **291**. – P. 145–151. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2010.02.001>
16. *Tiwari J. N., Tiwari R. N., and Lin K. Controlled synthesis and growth of perfect platinum nanocubes using a pair of low-resistivity fastened silicon wafers and their electrocatalytic properties* // *Nano Research*. – 2011. – **4**. – P. 541–549. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0110-4>
17. *Platinum nanoparticle decorated silicon nanowires for efficient solar energy conversion* / K. Q. Peng, X. Wang, X. L. Wu, and S. T. Lee // *Nano Lett.* – 2009. – **9**. – P. 3704–3709. <https://doi.org/10.1021/nl901734e>
18. *Shepida M. V., Kuntiyi O. I. and Korniy S. A. Platinum nanoparticle deposition on the silicon surface by galvanic replacement in DMSO medium* // *J. Nano- Electron. Phys.* – 2022. – **14**, № 1. – Article number 01021. [https://doi.org/10.21272/jnep.14\(1\).01021](https://doi.org/10.21272/jnep.14(1).01021)
19. *Deposition of palladium nanoparticles on the silicon surface via galvanic replacement in DMSO* / M. Shepida, O. Kuntiyi, G. Zozulya, and E. Kaniukov // *Appl. Nanosci.* – 2020. – **10**. – P. 2563–2568. <https://doi.org/10.1007/s13204-019-01018-0>
20. *Modification of porous silicon with palladium nanoparticles by the method of sonogalvanic replacement* / M. V. Shepida, O. I. Kuntiyi, Y. V. Sukhatskiy, and M. Y. Holovchuk // *Materials Science*. – 2022. – **58**, № 2. – P. 196–200. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00649-z>
21. *Shaped femtosecond laser-regulated deposition sites of galvanic replacement for simple preparation of large-area controllable noble metal nanoparticles* / Z. Li, J. Hu, L. Jiang, C. Li, W. Liu, H. Liu, and Zhao B. // *Appl. Surf. Sci.* – 2022. – **579**. – Article number 152123. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152123>
22. *Galvanic replacement reaction: a route to highly ordered bimetallic nanotubes* / A. A. El Mel, M. Chettab, E. Gautron, A. Chauvin, B. Humbert, J. Y. Mevellec, C. Delacote, D. Thiry, N. Stephant, J. Ding, K. Du, C. H. Choi, and P. Y. Tessier // *J. Phys. Chem. C*. – 2016. – **120**. – P. 17652–17659. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06393>
23. *Formation of porous silicon by anodizing in ultrasound fields* / M. V. Shepida, O. I. Kuntiyi, A. S. Mazur, and Y. V. Sukhatskiy // *Materials Science*. – 2022. – **58**, № 1. – P. 89–95. <https://doi.org/10.1007/s11003-022-00635-5>
24. *Galvanic replacement synthesis of metal nanostructures: bridging the gap between chemical and electrochemical approaches* / H. Cheng, C. Wang, D. Qin, and Y. Xia // *Acc. Chem. Res.* – 2023. – **56**. – P. 900–909. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.3c00067>
25. *Kinetics of Ag₃₀₀ nanoclusters formation: The catalytically effective nucleus via a steady-state approach* / A. Kytsya, L. Bazylyak, P. Simon, I. Zelenina, and I. Antonyshyn // *Int. J. Chem. Kinet.* – 2019. – **51**, № 4. – P. 266–273. <https://doi.org/10.1002/kin.21249>
26. *COPASI – a Complex Pathway Simulator* / S. Hoops, S. Sahle, R. Gauges, C. Lee, J. Pahle, N. Simus, M. Singhal, L. Xu, P. Mendes, and U. Kummer // *Bioinformatics*. – 2006. – **22**, № 24. – P. 3067–3074. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btl485>
27. *Cementation and corrosion at a RDE: changes in flow and transfer phenomena induced by surface roughness* / C. Alemany, M. Aurousseau, F. Lapique, and P. Ozil // *J. Appl. Electrochem.* – 2002. – **32**, № 11. – P. 1269–1278. <https://doi.org/10.1023/A:1021642327507>
28. *Grishina E. P., and Ramenskaya L. M. Silver cementation on copper in 1-butyl-3-methylimidazolium bromide–silver bromide ionic liquid medium* // *J. Mol. Liq.* – 2017. – **248**. – P. 963–971. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.10.118>

29. *Schönekerl S. and Acker J.* The kinetics and stoichiometry of metal cation reduction on multi-crystalline silicon in a dilute hydrofluoric acid matrix // *Nanomaterials*. – 2020. – **10**, № 12. – Article number 2545. <https://doi.org/10.3390/nano10122545>
30. *Ahsan M. A.* Computational fluid dynamics (CFD) comparison of 3-Lump and 4-Lump kinetic models for predicting gasoline, light gases and coke yield in fluid catalytic cracking (FCC) riser // *Mech. Ind.* – 2015. – **16**. – Article number 402. <https://doi.org/10.1051/meca/2015016>
31. *Watzky M. A. and Finke R.G.* Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – **119**. – P. 10382–10400. <https://doi.org/10.1021/ja9705102>
32. *Ozkar S. and Finke R. G.* Palladium(0) nanoparticle formation, stabilization, and mechanistic studies: Pd(acac)₂ as a preferred precursor, [Bu₄N]·2HPO₄ stabilizer, plus the stoichiometry, kinetics, and minimal, four-step mechanism of the palladium nanoparticle formation and subsequent agglomeration reactions // *Langmuir*. – 2016. – **32**. – P. 3699–3716. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00013>
33. *Wojnicki M., Fitzner K., and Luty-Blocho M.* Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2016. – **465**. – P. 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.066>

Одержано 18.04.2024