

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО РЕЖИМА НА ФОРМИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЯ НА ДИЭЛЕКТРИКАХ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СИСТЕМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.Д. Калугин^{*,***}, О.А. Бешенцева^{**}, Н.С. Опалева^{*}, О.В. Сидоренко^{*}

^{*}Научно-исследовательский институт химии

Харьковского национального университета имени В.Н. Каразина

Украина

^{**}Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет

Украина

^{***}Университет гражданской защиты Украины Харьков

Украина

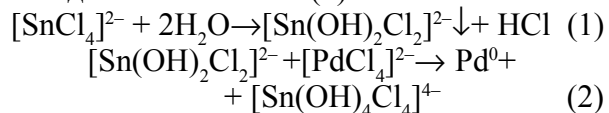
Поступила в редакцию 18.09.2008

В работе представлены результаты исследований по формированию макрокластерной структуры металлического палладия на поверхности диэлектрика (Д) в условиях конвективной диффузии и (или) гидродинамического массопереноса ионов Pd(II) в реакционную зону. Такие слои Pd⁰ на Д используются для проведения каталитических реакций химической металлизации Д (Sn, Cu) и осаждения тонких слоев неметаллических покрытий (PbS, PbO₂). Динамика изменения количества макрокластеров Pd⁰ изучена косвенным методом (по данным кинетических исследований реакции химического осаждения олова и сульфида свинца). Установлено, что каталитически активные центры (КАЦ) из макрокластеров Pd⁰ не разрушаются даже в условиях критического гидродинамического режима осаждения металла (Sn⁰) или неметаллических соединений (PbS). Показано, что увеличение количества КАЦ на Д возможно только в случае применения гидродинамического режима на стадии сенсбилизации (при раздельном активировании) или в совмещенном растворе активирования. Установлена общая закономерность: в реакциях химического осаждения с диффузи-онным контролем скорость реакции металлизации (V_{Sn}) с увеличением скорости вращения образца ($\omega \gg 0$) снижается до нуля, а в случае реакции с кинетическим контролем (V_{PbS}) – остается постоянной в условиях $\omega \gg 0$. Выявлены условия существенного повышения активности Pd⁰-кластерной структуры в растворах лужения.

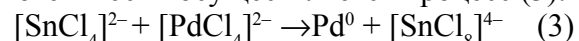
ВВЕДЕНИЕ

Технологии тонкослойной металлизации Д-изделий путем химического восстановления металлов из растворов соответствующих солей насчитывают не одно столетие. Главной проблемой реализации этих процессов остается создание тончайших металлических (или оксидных) подслоев на поверхности Д, которые обладают каталитическими свойствами по отношению к основной реакции химического восстановления металлов из растворов. В роли катализаторов реакций химической металлизации широко используются металлы подгруппы платины (Pd, Ru, Rh, Ir, Pt и др.). В химической практике металлизации [1], как правило, для активации Д применяются растворы раздельного или совмещенного активирования. В первом случае проводится последовательная обработка Д в подкисленных растворах SnCl₂ (с последующим гидролизом) и PdCl₂, во втором – подкис-

ленный раствор активирования содержит соли SnCl₂ и PdCl₂. Реакция формирования каталитической поверхности из кластеров Pd⁰ при раздельной активации Д проходит согласно уравнениям гидролиза SnCl₂ (1) и осаждения Pd⁰-атомов (2):



В совмещенном растворе палладирования гипотетически осуществляется процесс (3):



Между тем, процессы координирования в растворах при осаждении нанослоев Pd⁰ и его соединений с Cl⁻ и OH⁻-ионами значительно сложнее [1], и поэтому существенно затрудняют наши истинные познания в области каталитических кластерных структур на Д, а, следовательно, и гетерогенных реакций металлизации и осаждения неорганических покрытий.

Количественные расчеты химического восстановления металла оказываются успешными в случае знания конкретных размеров и конфигурации кластеров Pd^0 , составляющих каталитическую (К) поверхность на Д. Поэтому целью работы явилось: установить влияние природы растворов активирования и гидродинамических условий среды на формирование КАЦ из атомов палладия, образующих большие кластеры на поверхности Д, косвенным методом (по изменению скорости химических процессов металлизации или осаждения нанопленок неорганической природы ($Sn(II) \rightarrow K(Д)$; $PbS \rightarrow (Д)$, $K(Д)$; $PbS(K(Д)) \rightarrow PbO_2(K(Д))$). Научный подход состоит в возможности гипотетического описания количественных изменений кластерной структуры, т. е. особенностей формирования каталитически активного слоя Pd^0 (в условиях конвективной диффузии или гидродинамического массопереноса), по изменению скорости химического осаждения пленок металлов или металло-соединений, рассчитанных из гравиметрических данных.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особенности формирования кластерной структуры и каталитических свойств нанопленок Pd^0 в условиях конвективной диффузии и (или) гидродинамического массопереноса к поверхности Д исследованы по данным кинетики химического осаждения Sn, PbS, PbO_2 на активированных поверхностях Д-образцов. Расчеты размеров микрочастиц Pd и исходных кластерных ансамблей на поверхности Д выполнены по данным спектроскопии растворов активирования. Кинетика химических процессов осаждения Sn, PbS, PbO_2 на активированной поверхности Д изучена по данным гравиметрии этих осадков, сформированных в режимах покоя (конвективная диффузия, $\omega = 0$) и вращения (гидродинамический перенос, $\omega \gg 0$) цилиндрических диэлектрических (стеклянных) образцов.

ОСНОВНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ РАСТВОРОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ Pd^0 -СТРУКТУР НА ДИЭЛЕКТРИКЕ

Расчет размеров образующихся кластерных структур выполнен на основе полученных нами оптических спектров поглощения раство-

ра химического палладирования (активирования). Оптические спектры имеют полосу поглощения с минимумом в области 230 нм, что соответствует размерам частиц палладия 2,0 – 2,5 нм. Согласно [2 – 4] такой размер частиц соответствует гигантскому кластеру Pd_{561} , который имеет пять слоев атомов палладия вокруг центрального атома и 252 атома палладия в наружном слое. В работе [5] установлено, что такой кластер Pd_{561} подобен по строению идеализированному правильному 12-вершинному металло-полиэдру. Наиболее положительный заряд несут атомы палладия, находящиеся в вершинах металлополиэдра (1,65 Кл), меньший заряд имеют соседние с вершинами атомы палладия (0,90 Кл), средние на грани атомы палладия имеют еще меньший заряд (0,84 Кл), атомы палладия во всех внутренних слоях кластера электронейтральны.

Таким образом, в качестве КАЦ выступают только вершины и ближние к ним атомы палладия, поверхность которых может быть описана как полусфера шара с радиусом $1,37 \cdot 10^{-10}$ м.

Поверхность активного центра рассчитывали по формуле $\Gamma = 2AR^2$, которая для Pd_{561} -кластера равна $1,18 \cdot 10^{-19}$ м². Отсюда количество КАЦ на 1 м² составит: $n_s = 1/1,18 \cdot 10^{-19} = 0,847 \cdot 10^{19}$. Последний результат хорошо согласуется с данными Свиридова В.В. с сотрудниками [6], согласно расчетам которого оптимальным числом КАЦ для процессов химической металлизации Д является $n_s = 1 \cdot 10^{19}$ частиц/м². Вероятность прохождения реакции рассчитывали по формуле [7]: $\varepsilon = \sigma_s n_s p e^{-E/(RT)}$. Результат расчета: $\varepsilon = 4,534 \cdot 10^{-9}$.

Средняя скорость движения молекул рассчитывали по формуле:

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 353}{3,14 \cdot 118,71 \cdot 1,661 \cdot 10^{-27}}} = 250,89 \text{ м/с.}$$

Поверхностная скорость реакции химического лужения составляет согласно [7]:

$$v_s = \frac{\bar{u} n \varepsilon}{4} = \frac{250,89 \cdot 2,409 \cdot 10^{26} \cdot 4,534 \cdot 10^{-9}}{4} = 6,854 \text{ частиц/(м}^2 \cdot \text{с).}$$

Для удобства сравнения расчетных величин скорости с экспериментальными величинами скорости проведено преобразование:

$6,854 \cdot 10^{19}$ частиц/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$): $(6,023 \cdot 10^{23})$ частиц/моль = $16138 \cdot 10^{-4}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$), $1,138 \cdot 10^{-4}$ моль/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$) $\cdot 118,71$ г/моль = $0,0135$ г/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$).

Экспериментально установлено в режиме конвективной диффузии ($\omega = 0$), что скорость химического восстановления олова на активированном Д-образце составляет $V_{\text{Sn}} = 4$ мг/($\text{см}^2 \cdot \text{час}$). Преобразование этой величины приводит к результату $V_{\text{Sn}} = 0,0111$ г/($\text{м}^2 \cdot \text{с}$).

На основании хорошей сходимости результатов эксперимента (V_{Sn}) и расчетов (v_{Sn}) (относительная ошибка составляет $\Delta V = 18\%$), можно сделать вывод, что кинетическое уравнение данного гетерогенного процесса (реакции химического лужения) для расчета v_{Sn} возможно использовать и для других гетерогенных систем (на первично сформированной каталитической поверхности по предложенной выше методике).

Совершенно очевидно, что расчет скорости химического осаждения олова, исходя из знания количества КАЦ (на основе знания типа и размеров макрокластеров), может быть достаточно строго проведен только в условиях конвективной диффузии процесса химического осаждения. Однако совершенно ошибочно считать, что в условиях вращения образца, с увеличением ω происходит механическое “сбрасывание” атомов и кластеров Pd^0 с поверхности Д-образца, и поэтому V_{Sn} падает вплоть до нуля [8]. Специальные опыты опровергают такое объяснение специфического характера зависимости $V_{\text{Sn}} - \omega$. Оказалось, что при перенесении активированного, а потом обработанного в растворе лужения при $\omega \gg \omega_{\text{крит.}}$ ($V_{\text{Sn}} = 0$) вращающегося Д-образца из одного раствора лужения в другую порцию раствора лужения и остановке вращения образца, величина V_{Sn} оказывается такой же, как и при осаждении в условиях конвективной диффузии в первом растворе лужения. Из всего этого следует, что кластеры Pd^0 , из которых сформирована каталитическая поверхность, не разрушаются в условиях эксплуатации образцов в критическом гидродинамическом режиме (в рабочих средах).

В связи с вышеизложенным представило особый интерес косвенным методом изучить кинетику формирования КАЦ из кластеров Pd^0 с учетом специфики гидродинамического формирования первичного сенсibilизированного слоя из молекул $\text{Sn}(\text{OH})_2$, SnOHCl , $\text{Sn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ и процесса последующего фор-

мирования Pd^0 -центров (в варианте отдельного формирования кластерной Pd^0 -структуры на поверхности Д), а также в совмещенном растворе активирования, когда сенсibilизация и активация осуществляются одновременно. С этой целью нами, на основе результатов гравиметрии осадков олова, полученных в неперемешиваемых растворах химической металлизации, проанализировано влияние перемешивания на скорость формирования каталитической поверхности на Д. В сериях опытов исследовано влияние скорости перемешивания растворов сенсibilизации и активации, а также в совмещенном растворе активирования путем вращения образца (рис. 1).

Как видно из рис. 1, в случае процесса отдельного активирования Д в условиях, когда $\omega > 0$, на стадиях сенсibilизации или активации (кривые 1 и 2) при малых скоростях вращения образца наблюдается некоторое увеличение скорости осаждения олова с выходом на плато и последующим незначительным снижением. В случае совмещенного раствора активирования (кривая 3) величина V_{Sn} остается практически постоянной в диапазоне $\omega = 0 \div 1700$ об/мин. Это указывает на то, что в интервале $\omega = 200 \div 400$ об/мин на стадиях сенсibilизации или активации число КАЦ (кластеров палладия) несколько возрастает, затем достигает максимума (насыщения), а при высоких скоростях вращения Д-образца наблюдается даже некоторое снижение каталитической активности поверхности (V_{Sn} снижается) за счет перехода к автокатализу. В максимуме V_{Sn} вращение оказывается эффективным только на стадии сенсibilизации, а для стадии активации или в совмещенном растворе активирования имеет место практическое равенство величин V_{Sn} . В случае совмещенного раствора активирования, по-видимому, создание активной поверхности происходит с постоянной скоростью в условиях повышения ω , поэтому $V_{\text{Sn}} \approx \text{const}$. В этих условиях можно предположить, что высокие значения ω не оказывают существенного влияния на кинетику формирования каталитической поверхности из-за очень малого времени образования КАЦ. С учетом осаждения на активированную поверхность Д олова в условиях $\omega = 0$, резкого снижения скорости химического осаждения олова до нуля не наблюдается. Некоторое увеличение V_{Sn}

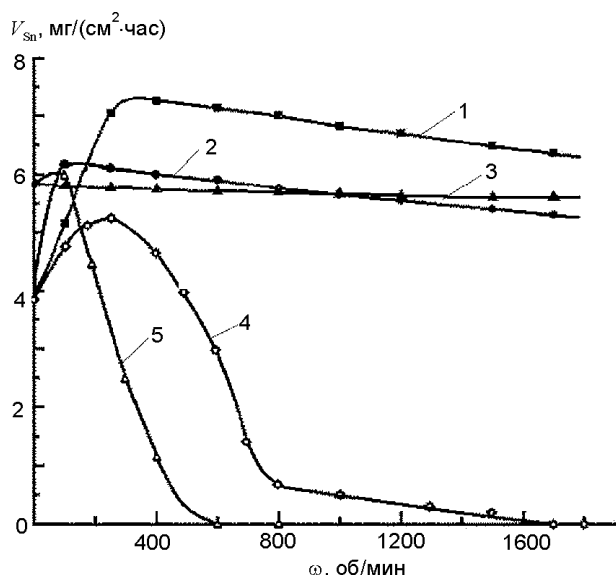


Рис. 1. Влияние скорости вращения образца (ω) в растворах сенсбилизации (1), активации (2), сенсактивации (3) на скорость осаждения олова (V_{Sn}) в условиях $\omega = 0$ об/мин, а также влияние скорости вращения образца (ω) на скорость химического осаждения олова (V_{Sn}) на активированных стандартным образом Д-образцах (при $\omega = 0$ об/мин) в растворах раздельного активирования (4) и совмещенного раствора (5). Состав раствора химического лужения (моль/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,4$; $\text{NaOH} - 5,0$. Условия: $T(K) = 333 + 358$; $\tau(c) = 3000$.

для стадии сенсбилизации по сравнению со стадиями активации (при раздельном активировании и в совмещенном растворе) происходит, по-видимому, в результате активации первичного подслоя на Д (десорбции примесей при интенсивном перемешивании с подслоя Sn(II)-содержащих гидроксо- и гидроксохлоридных комплексов).

Особо необходимо отметить, что в совмещенном растворе активирования зависимость скорости осаждения олова от скорости вращения образца $V_{Sn} - \omega$ в максимуме V_{Sn} подобна случаю осаждения олова на Д со слоем КАЦ, сформированном в режиме $\omega > 0$ в растворе при раздельной активации (кривые 5 и 2). Это свидетельствует о решающей роли стадии сенсбилизации в процессе создания полиатомной Pd^0 -пленки по реакции:

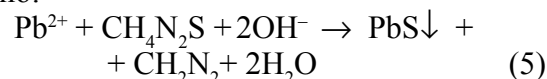


Из рис. 1 также видно, что эффект гидродинамического ограничения скорости осаждения олова достигается на Д со сформированной структурой КАЦ из совмещенного раствора при значениях ω , значительно меньших, чем в случае раздельного активирования (кривая 4), что свидетельствует о более раннем переходе осаждения олова в режим авто-

катализа, поскольку в случае раствора совмещенного активирования V_{Sn} при малых ω возрастает на 20 – 30%.

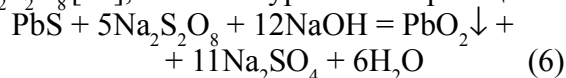
ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ И АКТИВАЦИИ ДИЭЛЕКТРИКОВ НА СКОРОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ PbS - PbO_2 -СЛОЕВ

Исследование влияния доставки реагирующих частиц к гетерогенной поверхности проведено на примере химического осаждения сульфида свинца на Д согласно [9] по уравнению:



В процессе химического формирования слоев сульфида свинца (рис. 2) с увеличением ω скорость образования сульфида свинца V_{PbS} практически постоянна (прямая 1). Впервые полученная ($V_{\text{PbS}} - \omega$) – закономерность позволяет заключить, что реакция сульфидирования Д определяется очень малой величиной произведения растворимости PbS ($\text{IP}_{\text{PbS}} = 1 \cdot 10^{-29}$), а, следовательно, малым временем формирования PbS и имеет кинетическую природу. Скорость реакции образования сульфида свинца несколько возрастает при проведении ее на каталитической поверхности (прямая 2), а также в случае, когда каталитически активная поверхность из кластеров Pd^0 формируется в режиме гидродинамической обработки Д на стадии сенсбилизации (прямая 3).

При химическом окислении полислоистой тонкослойной псевдомонотоннокристаллической структуры PbS до PbO_2 в щелочном растворе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ [10], согласно уравнению реакции:



в режиме последовательного повышения значений ω ($V_{\text{лин}}$) процесс сопровождается разрушением образующейся структуры диоксида свинца, которая теряет связь с основой (сульфидом свинца), переходит в раствор и осаждается на стенках реактора. Как видно из рис. 3, с увеличением скорости вращения Д-образца возрастают потери PbO_2 на Д-образце, что можно объяснить ослаблением связей между микрослоями и микроблоками псевдомонотоннокристаллической структуры PbS в процессе ее окисления персульфат-ионами в сильно щелочной среде. Из этих экспери-

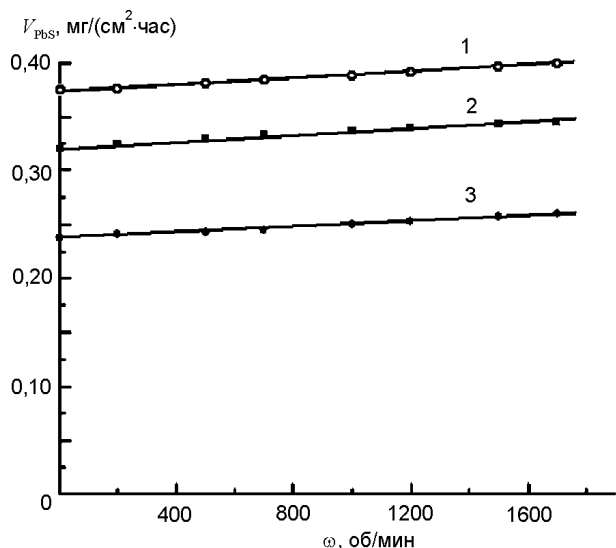


Рис. 2. Влияние скорости вращения образца (ω) на скорость осаждения сульфида свинца (V_{PbS}) на диэлектриках. Состав раствора (моль/л): $Pb(CH_3COO)_2 - 0,001$; $(NH_2)_2CS - 0,01$; $KOH - 0,01$. Условия: $T(K) = 293 \div 298$; $\tau(c) = 1800$. Активирование Д: 1 – нет; 2 – да, без перемешивания при сенсактивации; 3 – да, с перемешиванием при сенсбилизации.

ментальных данных следует вывод, что реакция окисления PbS до PbO_2 , как и реакция $Pb(II) + S(II) \rightarrow PbS$ (Д), имеет также кинетический контроль, поскольку ΣPbO_2 (прямая 4) = прямая 1 + прямая 2 + прямая 3 при всех значениях ω , и также может катализироваться за счет увеличения скорости образования КАЦ на стадии сенсбилизации или в совмещенном растворе активирования, что мы наблюдаем в системах осаждения PbS на Д.

Ко всему вышесказанному необходимо добавить, что систему химического осаждения $PbS(Д) \rightarrow PbO_2(Д)$ трудно идентифицировать при всех значениях ω на полноту окисления, поскольку молярные массы PbS и PbO_2 одинаковы и только гравиметрия становится неоднозначным методом контроля массы образовавшегося PbO_2 [10]. С этим, кстати, связан и идеальный баланс по PbO_2 , приведенный на рис. 3.

ЭФФЕКТ ДОПОЛНИТЕЛЬНОЙ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ ПАЛЛАДИЯ В РАБОЧЕМ РАСТВОРЕ ЛУЖЕНИЯ

Теоретической предпосылкой возможного дополнительного активирования кластерной структуры Pd^0 , сформированной на Д описанным выше способом, явилось предположение

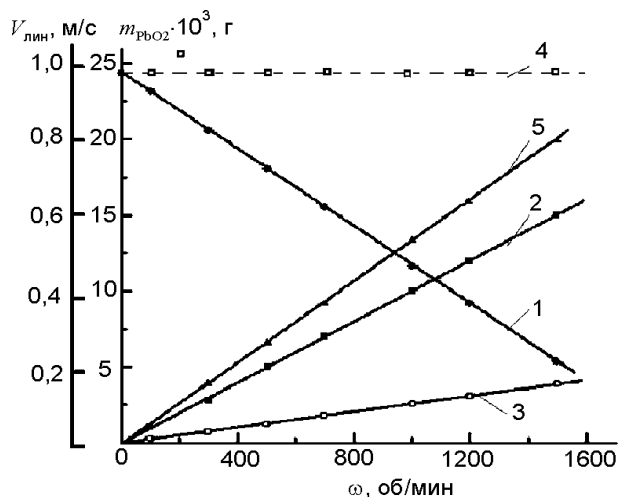


Рис. 3. Влияние скорости вращения Д-образца (ω) при окислении PbS на изменение массы PbO_2 на образце – 1; стакане – 2; в растворе – 3. Общая масса PbO_2 – 4. Режим линейной скорости вращения образца – 5. Состав раствора (моль/л): $Na_2S_2O_8 - 1,0$; $NaOH - 0,125$. Условия: $T(K) = 293 \div 298$, $\tau(c) = 1800$. Исходная масса полислоено-тонкослойной структуры $m(PbS) = (2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ г.

о десорбции примесей с поверхности КАЦ в режиме предварительной гидродинамической обработки этих образцов в растворе химического лужения при условии $\omega > \omega_{крит.}$ ($V_{Sn} = 0$), с последующей остановкой ($\omega = 0$) и химическим осаждением металла в этих условиях.

Полученные экспериментальные данные (рис. 4) позволяют утверждать, что предварительная гидродинамическая активация каталитической поверхности образца в растворе металлизации при условии $\omega > \omega_{крит.}$ ($V_{Sn} = 0$) приводит к дополнительному увеличению скорости осаждения олова на порядок, то есть в 8 – 10 раз (кривая 2), по сравнению с таковой V_{Sn} , полученной на активированной поверхности Д, но без дополнительной активации кластерной структуры Pd^0 в рабочей среде (кривая 1).

Как видно из рис. 4, максимум V_{Sn} приходится на времена осаждения 10 – 12 мин процесса, то есть на период химического осаждения на собственно Pd^0 -кластерной структуре, после чего механизм осаждения меняется от вынужденного каталитического осаждения атомов Sn^0 на атомах Pd^0 к автокаталитическому осаждению на свежесформированных атомах Sn^0 . Конечно же феноменален по своей физической сути эффект значительного увеличения V_{Sn} в первые 10 мин осаждения. Предполагается, что в процессе предварите-

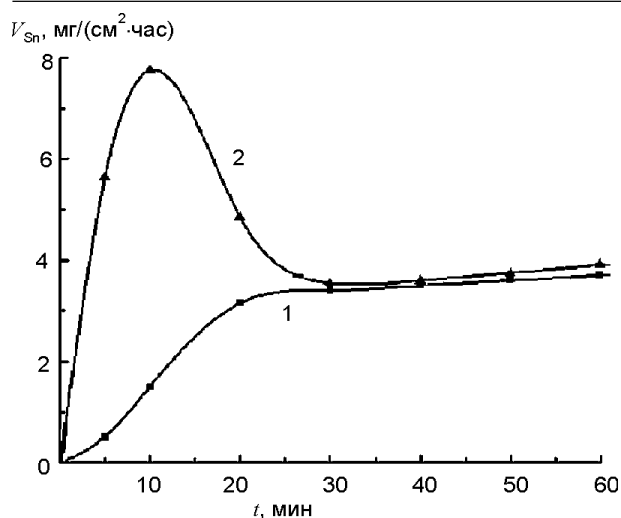


Рис. 4. Влияние времени предварительной активационной обработки (τ) КАЦ (Д)-образца в рабочем растворе лужения в условиях $\omega \gg \omega_{\text{крит}}$, $V_{\text{Sn}} = 0$ на скорость химического восстановления олова (V_{Sn}) при $\omega = 0$ за время опыта (t). Состав раствора (моль/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} - 0,4$; $\text{NaOH} - 5,0$. Условия: $T(K) = 333 + 358$. Обозначения: 1 – V_{Sn} ($\tau_1 = 0$), 2 – V_{Sn} ($\tau_1 = 20$ мин (вращающийся образец), при $\omega \gg \omega_{\text{крит}}$).

льного активирования каталитической поверхности в рабочем растворе металлизации (при $\omega > \omega_{\text{крит}}$, $V_{\text{Sn}} = 0$) могут десорбироваться с поверхности очень активной кластерной структуры Pd^0 примеси раствора металлизации, которые затем удерживаются в растворе в результате химического связывания их ионами или молекулами раствора металлизации, и за счет этого скорость каталитического осаждения резко возрастает.

ВЫВОДЫ

1. Впервые установлено, что силы адгезии кластерных ансамблей Pd^0 , сформированных методом химического осаждения на диэлектрике, не разрушаются даже в условиях эксплуатации образцов в критическом гидродинамическом режиме в растворах химической металлизации.
2. Экспериментально установлено, что увеличение количества КАЦ (ансамблей Pd^0 -кластеров) оказывается возможным только в случае отдельной сенсактивационной обработки Д и только в случае применения гидродинамического режима на стадии сенсбилизации. Последнее подтверждено результатами исследований в системах химического лужения и химического осаждения пленок PbS из водных растворов.
3. Установлено, что в реакциях химического осаждения (на каталитической поверхности)

с диффузионным контролем скорость химической реакции ($\text{Sn(II)} \rightarrow \text{К(Д)}$) снижается с увеличением скорости вращения образца до нуля, а в случае реакций с кинетическим контролем ($\text{Pb(II)} + \text{S(II)} \rightarrow \text{Д, К(Д)}$ или $\text{PbS(Д)} \rightarrow \text{PbO}_2(\text{Д})$) скорость химических реакций осаждения PbS (V_{PbS}) и окисления $\text{PbS} \rightarrow \text{PbO}_2$ (V_{PbO_2}) практически не изменяются с ростом скорости вращения образца.

4. Экспериментально установлен эффект существенного повышения V_{Sn} в растворе химического лужения на образцах с поверхностной КАЦ-структурой, подвергнутых дополнительной гидродинамической обработке в растворе металлизации (при $\omega > \omega_{\text{крит}}$, $V_{\text{Sn}} = 0$). Высказано предположение, что этот эффект связан с десорбцией неактивных примесей из рабочих растворов металлизации.

5. Результаты по формированию макрокластеров Pd^0 на Д методом химического восстановления последовательно из растворов сенсбилизации и активирования (двухстадийного химического палладирования) или совмещенного раствора палладирования позволяют разработать более эффективную технологию (интенсификация) процессов металлизации (Sn) или сульфидирования (PbS) диэлектриков. Результаты по формированию активных кластерных ансамблей палладия на Д имеют большую перспективу использования их в практических технических разработках, преследующих цель значительного снижения материалоемкости и энергозатрат на их реализацию, для радиоэлектронной и приборостроительной отраслей промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Изд-е 3-е, перераб. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
2. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства//Рос. хим. журн. – 2001. – Т. XLV, № 3. – С. 20-30.
3. Ершов Б.Г., Гордеев А.В., Варгафтик М.Н., Столяров И.П., Моисеев И.И. Оптические спектры нанокластера $\text{Pd} - 561$ в водных растворах//Изв. АН России. Серия химическая. – 2001. – № 5. – С. 774-776.
4. Ершов Б.Г. Короткоживущие малые кластеры металлов в водных растворах: получение, идентификация, свойства//Изв. АН России. Серия химическая. – 1999. – № 1. – С. 1.

5. Абрамова Л.А., Баранов С.П., Дулов А.А., Варгафтик М.Н., Моисеев И.И. Гигантские кластеры Pd₅₆₁: распределение зарядов в металлоостове и каталитические свойства// Докл. РАН. – 2001. – Т. 377, № 3. – С. 344-347.
6. Свиридов В.В., Воробьева Т.Н., Гаевская Т.В., Степанова Л.И. Химическое осаждение металлов из водных растворов/Под ред. В.В. Свиридова. – Минск: Университетское, 1987. – 270 с.
7. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для хим. фак. ун-тов. 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. школа, 1984. – 463 с.
8. Калугин В.Д., Бешенцева О.А. Новые аспекты регулирования скорости химической металлизации диэлектриков//В сб.: Всеукраїнська наук.-практ. конф. “Сучасна хімія і вища школа”. – Полтава, 2002. – С. 29-34.
9. Калугин В.Д., Опалева Н.С. Влияние различных факторов на кинетику химического осаждения слоев сульфида свинца на стекле// Неорг. материалы. – 1990. – 26, № 10. – С. 2026-2029.
10. Калугин В.Д., Опалева Н.С., Бешенцева О.А. Кинетика химического окисления в растворах компактных слоев сульфида свинца//Журн. неорг. химии РАН, М. – 2003. – 48, № 10. – С.1755-1759; Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2003. – Vol. 48, № 10. – P. 1609-1613 (на англ. яз).

ВПЛИВ ГІДРОДИНАМІЧНОГО РЕЖИМУ НА ФОРМУВАННЯ КЛАСТЕРНОЇ СТРУКТУРИ ПАЛАДІЮ НА ДІЕЛЕКТРИКАХ ДЛЯ РІЗНИХ СИСТЕМ ХІМІЧНОГО ОСАДЖЕННЯ

В.Д. Калугін, О.А. Бешенцева,
Н.С. Опалева, О.В. Сидоренко

В роботі надано результати дослідження з формування макрокластерної структури металевого паладію на поверхні діелектрика (Д) в умовах конвективної дифузії та (або) гідродинамічного масоперенесення іонів Pd(II) до реакційної зони. Такі шари Pd⁰ на Д застосовують для проведення каталітичних реакцій хімічної металізації Д (Sn, Cu) та осадження тонких шарів неметалевих покриттів (PbS, PbO₂). Динаміку зміни кількості макрокластерів Pd⁰ вивчено побічним методом (за даними кінетичних досліджень реакцій хімічного осадження олова та сульфідів свинцю). Встановлено, що каталітично активні центри (КАЦ) з макрокластерів Pd⁰ на руйнуються навіть в умовах критичного гідродинамічного режиму осадження металу (Sn⁰) або неметалевих сполук (PbS). Показано, що збільшення кількості КАЦ на Д можливо лише у випадку використання гідродинамічного режиму на стадії сенсibiliзації (під час окремого активування) або у сумісному розчині активування. Встановлено загальну закономірність: в реакціях хімічного осадження з дифузійним контролем швидкість реакції металізації (V_{Sn}) із збільшенням швидкості обертання зразка ($\omega \gg 0$) знижується до нуля, а у випадку реакції з кінетичним контролем (V_{PbS}) – залишається незмінною в умовах $\omega \gg 0$. Виявлено умови суттєвого підвищення активності Pd⁰-кластерної структури в розчинах лудження.

INFLUENCE OF HYDRODYNAMIC MODE ON FORMING OF CATALYTIC CLUSTER STRUCTURE OF PALLADIUM ON DIELECTRICS FOR DIFFERENT SYSTEMS OF CHEMICAL REDUCTION

V.D. Kalugin, O.A. Beshentseva,
N.S. Opaleva, O.V. Sidorenko

The results of researches on forming of macrocluster structure of metallic palladium on the surface of dielectric (D) in the conditions of convectional diffusion and (or) hydrodynamic mass transfer of the Pd(II) ions in a reactionary area are represented in work. Such layers Pd⁰ on D are used for conducting of catalytic reactions of the chemical metallization D (Sn, Cu) and besieging of thin layers of non-metal tapes (PbS, PbO₂). The dynamics of change of amount of the macroclusters Pd⁰ is studied by an indirect method (from data of kinetic researches of reaction of the chemical besieging of tin and sulfide of lead). It is set that catalytically active centers (CAC) from the macroclusters Pd⁰ do not collapse even in the conditions of the critical hydrodynamic mode of besieging of metal (Sn⁰) or non-metal compounds (PbS). It is shown that the increase of the CAC amount on D is possible only in the case of application of the hydrodynamic mode on the stage of sensibilization (at the separate activation) or in the combined solution of activation. General conformity to the law is set: in the reactions of the chemical besieging with the diffusive control speed of reaction of metallization (V_{Sn}) with the increase of speed of rotation of pattern ($\omega \gg 0$) goes down to the zero, and in the case of reaction with the kinetic control (V_{PbS})-remains permanent in the conditions of $\omega \gg 0$. The terms of substantial increase of activity of the Pd⁰-cluster structure in solutions of tinning are exposed.