

УДК 54(082)  
ББК 24я43  
С24

*Сборник основан в 2004 году*

Редакционная коллегия:  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);  
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);  
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;  
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;  
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;  
доктор химических наук, профессор *Н. П. Гапоник*  
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;  
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *С. К. Рахманов*;  
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;  
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:  
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,  
профессор *А. И. Лесникович*;  
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

**Свиридовские чтения** : сб. ст. Вып. 9 / редкол. : О. А. Ивашкевич  
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2011. — 327 с. : ил.  
ISBN 978-985-518-850-7.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)  
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-850-7

© БГУ, 2013

УДК 621.793.3+546.98

О. Н. ВРУБЛЕВСКАЯ<sup>1</sup>,  
Т. Н. ВОРОБЬЕВА<sup>2</sup>**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ  
ПАЛЛАДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ  
ИЗ АММИАЧНО-ЭТИЛЕНДИАМИНОВЫХ  
И АММИАЧНЫХ РАСТВОРОВ**<sup>1</sup> *НИИ физико-химических проблем Белорусского  
государственного университета, Минск, Беларусь*<sup>2</sup> *Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Изучено влияние pH раствора, природы подложки и наличия ЭДА в аммиачно-гипофосфитном растворе на скорость химического осаждения палладия. Показано, что введение ЭДА в раствор замедляет осаждение палладия на меди, но ускоряет на подслое Ni-P, что особенно заметно при pH 8. Повышение pH растворов в пределах 8,0–12,4 вызывает, как правило, замедление осаждения палладия, особенно ярко выраженное в случае подслоя Ni-P. Выявлено, что причинами установленных зависимостей является протекание параллельно с восстановлением палладия(II) гипофосфит-ионами процессов коррозии металла подложки и контактного вытеснения палладия(II) никелем, а также, по-видимому, соосаждения растворенного никеля вместе с палладием и его повторного растворения, что активизирует растущую поверхность. Установлен факт пассивации поверхности при осаждении палладия на подслое Ni-P из аммиачных растворов при pH 8,0–10,4 и аммиачно-ЭДА растворов при pH 8,8–12,4, наиболее вероятно обусловленный адсорбцией гидроксо соединений никеля.

The effect of the solution pH, the nature of a substrate and the availability of EDA on the rate of electroless palladium deposition from the ammoniac hypophosphate solution has been studied. It is shown that the introduction of EDA into the solution retards palladium deposition on copper but accelerates its deposition on Ni-P underlayer that is especially noticeable at pH 8. The growth of pH from 8.0 to 12.4 retards palladium deposition as a rule and this deceleration is strongly marked in case of Ni-P underlayer. It is determined that the processes of a substrate metal corrosion and palladium cementation with nickel proceed simultaneously with palladium reduction with hypophosphite and they are accompanied by the dissolved nickel codeposition with palladium and the repeated nickel dissolving. These processes maintain great activity of the growing surface. The fact of Ni-P surface passivation at palladium deposition from the ammoniac solutions at pH 8.0–10.4 and from ammoniac-EDA solutions at pH 8.8–12.4 is revealed and it is proposed to be due to nickel hydroxycompounds adsorption.

*Ключевые слова:* каталитическая активность, пассивация, гидроксокомплексы, скорость осаждения, pH раствора, медная и никелевая подложка, аммиачные и аммиачно-этилендиаминовые растворы.

*Key words:* catalytic activity, passivation, hydroxycomplexes, deposition rate, solution pH, copper and nickel substrates, ammoniac and ammoniac-ethylenediamine solutions.

Палладиевые покрытия применяют в электротехнике, радиотехнике, в производстве средств связи, для повышения износостойкости и сохранения электрических характеристик деталей и контактов. Покрытия из палладия хорошо паяются и свариваются. Палладий используют в качестве барьерного слоя для предотвращения диффузии материала подложки (серебра или меди) в финишное золотое покрытие [1, 2]. Неорганические мембраны, покрытые тонкой пленкой палладия, применяют в качестве катализаторов в реакциях гидрирования и дегидрирования органических веществ [3–5].

Химическое осаждение палладиевых покрытий осуществляют из щелочных электролитов, содержащих в качестве восстановителя гидразин, гидросиламин, гипофосфит или борогидрид натрия, формальдегид, а в качестве лигандов – аммиак, этилендиамин (ЭДА), этилендиаминтетрауксусную кислоту [5–9]. Электролиты, содержащие гидразин, характеризуются невысокой стабильностью работы – скорость роста покрытия меняется в зависимости от длительности обработки подложек и обрабатываемой площади, однако такие электролиты позволяют получать чистые пленки палладия. Электролиты, содержащие гипофосфит-ионы, наиболее устойчивы и обеспечивают получение палладиевых покрытий хорошего качества, тем не менее после 3–6 ч эксплуатации в отсутствие стабилизирующих добавок происходит выделение порошкообразного палладия в объеме раствора. В состав палладиевых покрытий, осаждаемых из гипофосфитных электролитов, входит фосфор, концентрация которого в зависимости от состава раствора может изменяться в пределах от 0,5 до 5 ат. %.

Литературные данные относительно процессов химического осаждения палладия носят главным образом рецептурный характер. Не рассматривается влияние природы подложки на скорость роста палладиевых покрытий, не изучен вклад в этот процесс реакции контактного вытеснения палладия металлом подложки. Отсутствуют сведения, объясняющие причины зависимости скорости роста палладиевых покрытий от pH растворов, не рассматривается влияние на каталитическую активность растущей поверхности природы комплексных соединений, имеющих в растворе или образующихся в нем в процессе осаждения палладия.

Цель данной работы заключалась в выяснении характера и причин влияния pH раствора, природы подложки и наличия ЭДА в аммиачно-гипофосфитных растворах химического осаждения палладия на скорость роста и состав покрытий.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Составы электролитов, использованные при выполнении данного исследования, рекомендованы в работах [6, 8] и выбраны специально для оценки влияния состава комплексных соединений палладия(II)  $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)^{2+}$  и

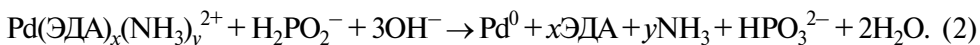
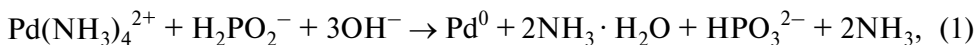
$\text{Pd}(\text{ЭДА})_x(\text{NH}_3)_y^{2+}$  на скорость осаждения палладиевых покрытий и протекания побочных процессов, сопровождающих восстановление палладия. Состав аммиачно-ЭДА электролита, моль/дм<sup>3</sup>:  $\text{PdCl}_2 - 0,01$ ,  $\text{HCl} - 0,13$  (кислота необходима для получения хлоридного комплекса палладия на начальном этапе приготовления раствора),  $\text{NH}_4\text{Cl} - 0,05$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,56$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 - 0,12$ , ЭДА - 0,4. Состав аммиачного электролита аналогичен, но отсутствует ЭДА. pH электролитов варьировали в пределах от 8,0 до 12,4 путем добавления 34,5 % соляной кислоты или 25 % водного раствора аммиака. Осаждение проводили при температуре  $60 \pm 2$  °С.

В качестве подложек использовали медную фольгу (99,9 ат. % Cu) или медную фольгу со свежесаженным из ацетатного электролита химического никелирования покрытием Ni-P, толщиной 4 мкм, содержащим ~8 ат. % фосфора. Площади обрабатываемых в электролитах подложек составляли 20 см<sup>2</sup>. Медную фольгу обезжиривали ацетоном, обрабатывали в 5 % растворе соляной кислоты, активировали в разбавленном кислом растворе  $\text{PdCl}_2$ . Покрытие Ni-P на медной фольге перед осаждением палладия также обрабатывали соляной кислотой.

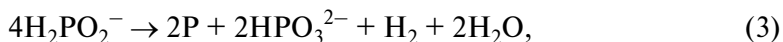
Скорость роста палладиевого покрытия оценивали по результатам гравиметрических измерений (точность измерений  $10^{-4}$  г). Методом нанесения сетки царапин оценивали адгезию покрытия к подложке. Элементный состав пленок определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа, используя приставку Rontec к сканирующему электронному микроскопу LEO 1420. С помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3.0 (излучение  $\text{CuK}\alpha$ , скорость записи 1 град · мин<sup>-1</sup>) определяли фазовый состав покрытий. Линии на дифрактограммах идентифицировали, используя картотеку файлов Международного центра дифракционных данных.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

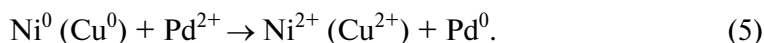
**Реакции, сопровождающие восстановление палладия гипофосфит-ионами.** Обработка подложек из меди, активированной палладием, и из Ni-P в аммиачных и аммиачно-ЭДА растворах обеспечивает получение однородных блестящих покрытий Pd-P с удовлетворительной адгезией. Восстановление Pd(II) в изученных электролитах осуществляется гипофосфит-ионами в соответствии с уравнениями реакций:



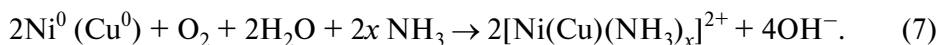
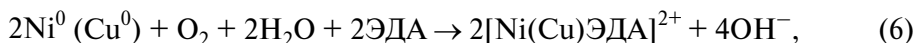
Палладий катализирует диспропорционирование гипофосфит-ионов с образованием фосфора и фосфит-ионов (3), кроме того, окисление ионов  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  в щелочной среде может сопровождаться выделением водорода (4):



Восстановление Pd(II) на медных и никелевых подложках возможно также в результате реакции контактного вытеснения (КВ):



На изменение массы образцов в процессе осаждения палладиевых покрытий может оказывать влияние параллельное протекание побочных процессов КВ (5), а также коррозии в электролите металла подложки, ускоряемой образованием гальванопары Pd/Me и связыванием переходящих в раствор ионов меди(II) или никеля(II) в комплексные соединения согласно уравнениям (6, 7):



Скорость окисления металла подложки кислородом не может быть большой из-за малой растворимости кислорода в воде ( $1,3 \times 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> при 293 К), однако равновесие реакций (6, 7) может смещаться вправо за счет связывания образующихся ионов меди(II) или никеля(II) в комплексные соединения.

Скорость осаждения палладиевых покрытий, несомненно, зависит не только от соотношения скоростей реакций (1–7), но и от состава образующихся в щелочной среде в присутствии аммиака и ЭДА комплексных соединений палладия(II) и меди(II) или никеля(II), от их устойчивости и лабильности. Для выяснения вклада той или иной реакции в суммарный процесс осаждения палладия варьировали природу подложки (медь или Ni–P), pH растворов и наличие ЭДА в аммиачном растворе палладирования.

На рис. 1 и 2 приведены данные по изменению массы ( $\Delta m$ ) образцов палладиевых покрытий, полученных в аммиачных и аммиачно-ЭДА электролитах при разном pH на медных и Ni–P подложках, в зависимости от длительности обработки. Отметим, что скорость увеличения массы образцов находится в корреляции со скоростью роста покрытий, но не равна ей. Причиной этого несовпадения могут быть реакции КВ и коррозии подложки, которые приводят к непредсказуемому занижению прироста массы образцов. Из данных рис. 1 и 2 следует, что прибыль массы образцов в результате осаждения палладия происходит наиболее быстро в течение 30–40 мин, а по истечении этого периода постепенно замедляется. Поскольку выработка электролита с учетом его объема, концентрации компонентов и покрываемой площади образца мала, наиболее вероятной причиной замедления может быть снижение каталитической активности растущей поверхности вследствие ее пассивации продуктами реакции.

Предположение о протекании реакции (5) на подслое Ni–P подтверждается экспериментально в опытах по восстановлению палладия из раствора в отсутствие гипофосфит-ионов (рис. 1, кривая 3 и рис. 2, кривая 5). Данные свидетельствуют, что никель действительно вытесняет палладий(II) из аммиачных и аммиачно-ЭДА растворов с невысоким pH ~8. Контактное вытеснение палладия(II) в растворах с ЭДА протекает и при более высоких значениях pH. Специально проведенные опыты показали, что контактное вытеснение палладия(II) медью в изученных растворах не происходит.

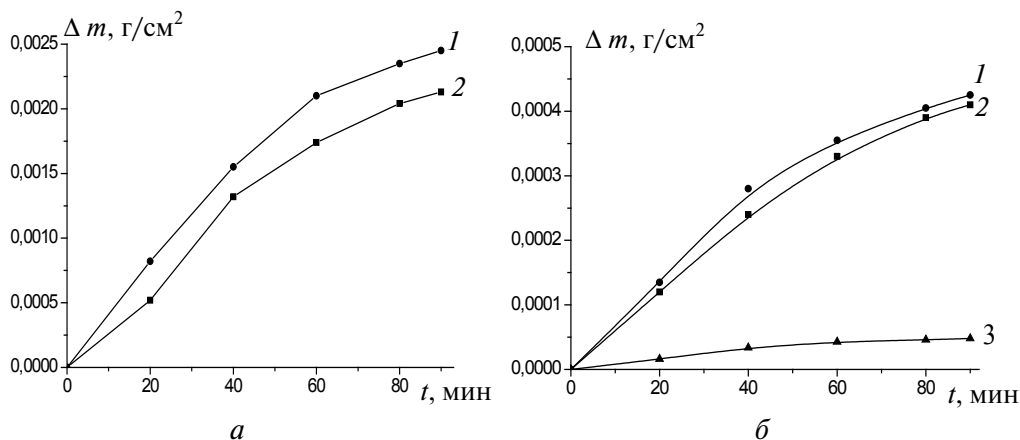


Рис. 1. Увеличение массы образцов в процессе осаждения палладия из аммиачно-гипофосфитного раствора на подложки: а – медь, активированная контактно осажденным палладием; б – подслою Ni–P. 1 – pH 8,0; 2 – pH 10,4; 3 – pH 8,0 в отсутствие гипофосфит-ионов

Дополнительный эксперимент по выдерживанию подложек Ni–P в электролитах, не содержащих соединения Pd(II) и ионы  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , позволил установить, что в аммиачном и аммиачно-ЭДА растворах при pH 10,4 в первые 10 мин обработки подложки растворяются, т. е. реакции (6, 7) действительно протекают. Коррозия подложки более эффективно происходит в аммиачно-ЭДА электролите, о чем свидетельствует большая потеря массы. Так, для аммиачно-ЭДА и аммиачного электролитов уменьшение массы подложек за 10 мин составляет  $2,5 \cdot 10^{-5}$  и  $0,8 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup> соответственно. Растворение подложки Ni–P может происходить с образованием аммиачных комплексов  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ( $K_y = 1,12 \cdot 10^8$ ), смешанных комплексов типа  $\text{Ni}(\text{ЭДА})(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{ЭДА})_2(\text{NH}_3)_2^{2+}$ ,  $\text{Ni}(\text{ЭДА})(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , а также гидроксокомплексов.

**Влияние подложки.** Данные рис. 1 и 2 свидетельствуют, что скорость осаждения палладия сильно зависит от природы подложки. Так, скорость роста палладиевых покрытий из аммиачного раствора на меди, активированной палладием, в 5–6 раз выше, чем на подслое Ni–P во всем изученном диапазоне pH, и составляет  $\sim 1,8$  мкм/ч. В аммиачно-ЭДА растворах с pH 10,4–12,4, как и в аммиачных, палладий в 2–7 раз быстрее осаждается на медь, чем на Ni–P. Тем не менее при pH 8 наблюдается противоположная картина: скорость роста палладиевых покрытий из аммиачно-ЭДА растворов на Ni–P вдвое больше, чем на меди.

Объяснить наблюдаемые закономерности можно с учетом того, что катализатором окисления гипофосфит-ионов может быть как палладий, так и никель. В начале осаждения палладия каталитическую активность проявляют частицы на исходной подготовленной к осаждению палладия подложке: это

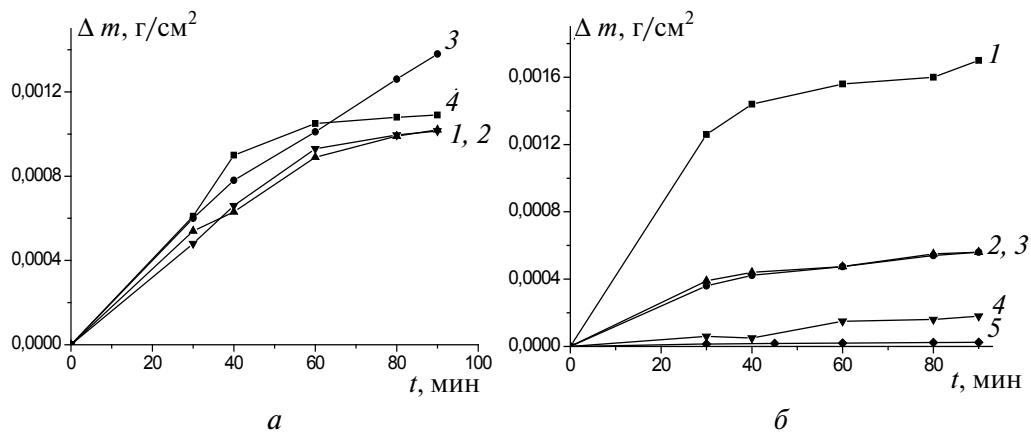


Рис. 2. Увеличение массы образцов в процессе осаждения палладия из аммиачно-ЭДА гипофосфитного раствора на подложки:

*a* – медь, активированная контактно осажденным палладием; *б* – подслои Ni–P.

1 – pH 8,0; 2 – pH 8,8; 3 – pH 10,4; 4 – pH 12,4; 5 – pH 8,0 в отсутствие гипофосфит-ионов

либо частицы контактно восстановленного медью палладия, либо зерна никеля в подслое Ni–P. Состав их поверхности может изменяться в индукционном периоде осаждения при погружении в электролит. В результате осаждения палладия формируется фронт реакции со свежавосстановленным палладием в качестве катализатора. Состав растущей поверхности зависит от адсорбции компонентов из раствора. Кроме палладия, в состав покрытия может в следовых количествах включаться никель, переходящий в раствор в соответствии с реакциями (5, 6, 7) и восстанавливаемый затем гипофосфит-ионами.

Судя по начальному наклону кривых на рис. 1, *a* и *б*, в аммиачном растворе палладиевый катализатор, сформированный при подготовке медной подложки, проявляет более высокую каталитическую активность, чем подслои Ni–P. Восстанавливаемый из изучаемых растворов гипофосфит-ионами палладий также проявляет более высокую каталитическую активность на медной подложке, чем на Ni–P, что заметно по наклону кривых на более поздних стадиях осаждения. Поскольку состав исходного раствора палладиования в обоих случаях одинаков, следует предположить, что в случае подслоя Ni–P поверхность осаждаемого палладия отчасти пассивируется продуктом, отсутствующим в случае медной подложки. Таким продуктом могут быть, например, гидроксокомплексы никеля(II), образующиеся при протекании реакций (5, 6, 7).

Аналогичные закономерности характерны и для процесса осаждения из растворов в присутствии ЭДА (рис. 2, *a* и *б*), однако исключение составляет случай осаждения при pH 8 на подслои Ni–P. Высокая каталитическая активность растущей при этих условиях поверхности может быть обусловлена образованием катализатора за счет восстановления палладия(II) как гипофосфит-ионами, так и никелем из подложки.

Важно отметить, что вклад реакции КВ, судя по полученным экспериментальным данным, невелик и не превышает нескольких процентов, причем доля контактно восстановленного палладия уменьшается с ростом толщины покрытий, но, тем не менее, его влияние на каталитическую активность растущей поверхности довольно значительно. Объяснить этот факт можно, предположив возможность протекания многократно повторяющихся процессов растворения никеля и его восстановления, существование которых обосновано в работе [10].

**Влияние pH раствора.** Величина pH раствора в изученных и допустимых для практического использования пределах значений влияет на стабильность электролитов, которая уменьшается с понижением pH. Так, электролиты с pH 8 стабильны при эксплуатации в отсутствие добавок стабилизаторов лишь 30–60 мин. Скорость осаждения палладиевых покрытий также зависит от pH электролита, но характер этого влияния сложен и определяется природой подложки, а также наличием в растворе ЭДА. Так, в отсутствие ЭДА уменьшение pH от 10,4 до 8,0 приводит к незначительному, в 1,1–1,2 раза, увеличению скорости осаждения на обеих испытанных подложках (рис. 1, *a* и *б*). Возрастание скорости восстановления палладия(II) может быть обусловлено сдвигом электродного потенциала этого металла в область больших положительных значений в связи с увеличением концентрации свободных ионов палладия(II) при понижении концентрации аммиака в электролите. Отметим, что восстановительная способность гипофосфит-ионов с понижением pH уменьшается, поскольку отрицательный редокс-потенциал пары  $\text{HPO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_2^-$  сдвигается в область меньших по абсолютной величине значений [6–9]. Другой более вероятной причиной большей скорости осаждения палладия при pH 8 может быть формирование поверхности растущего покрытия, отличающейся повышенной каталитической активностью в результате отсутствия адсорбирующихся из более щелочных растворов гидроксокомплексов палладия (или никеля, если используется подложка Ni–P) [11, 12].

При введении в аммиачный электролит ЭДА уменьшение pH от 12,4 до 8,0 также приводит к увеличению скорости осаждения на Ni–P подложку, но влияние pH на скорость осаждения палладия выражено значительно сильнее (рис. 2, *б*). Так, увеличение массы образцов в результате осаждения палладия при pH 8,0 на порядок больше, чем при pH 12,4, и в 3,5 раза больше, чем при pH 8,8–10,4. Столь существенное значение pH 8 может иметь по двум причинам – протекание в этих условиях реакции КВ (5) и отсутствие пассивирующих растущую поверхность гидроксо соединений.

Осаждение палладия из аммиачно-ЭДА электролита на медные подложки, активированные палладием, протекает с меньшей скоростью, чем из аммиачного раствора (рис. 1, *a* и рис. 2, *a*). Снижение скорости может быть обусловлено формированием более прочных, чем аммиачные, смешанных аммиачно-ЭДА комплексных соединений палладия, а также увеличением суммарной концентрации лигандов почти вдвое. Интересно отметить, что изменение pH



раствора оказывает противоположное влияние на скорость осаждения палладия на медь и Ni–P, а величина влияния при осаждении на медную подложку значительно меньше. Так, скорость роста покрытий на меди незначительно (в 1,2 раза) возрастает с увеличением pH от 8,0 до 10,4–12,4. Отметим, что использовать раствор с pH 12,4 невыгодно, поскольку после одного часа осаждения рост покрытий почти полностью прекращается, что, вероятно, связано с пассивацией поверхности труднорастворимыми оксо- и гидроксо соединениями [11, 12].

**Влияние ЭДА.** Введение ЭДА в раствор осаждения палладия приводит к уменьшению скорости осаждения примерно в два раза на медной подложке, активированной палладием. Такое изменение вполне закономерно, поскольку увеличение концентрации лигандов в растворе приводит к сдвигу редокс-потенциала палладия в область меньших положительных значений. Несмотря на это, в случае подложки Ni–P введение ЭДА в электролит, наоборот, вызывает резкое возрастание скорости осаждения: при pH 8,0 она увеличивается в 4,5 раза, при pH 10,4 – в 1,5 раза (рис. 1, б и рис. 2, б). Скорость осаждения на Ni–P в присутствии ЭДА приближается к скорости осаждения на меди, в то время как в его отсутствие скорость роста палладиевых покрытий на Ni–P в 5–6 раз ниже, чем на меди. Поскольку, как указано выше, в присутствии ЭДА интенсифицируется протекание реакций (5, 6, 7), факт ускоренного осаждения палладия, особенно заметный при pH 8, лишний раз подтверждает предположения об активации растущей поверхности палладия в результате многократно повторяющихся процессов растворения никеля с формированием палладиевого катализатора и восстановления Ni(II) гипофосфит- ионами, а также отсутствия пассивации поверхности гидроксокомплексами, не образующимися при pH 8.

**Состав осаждаемых покрытий.** По результатам элементного анализа в состав палладиевых покрытий входит фосфор, однако его содержание невелико и мало зависит от pH раствора и наличия в нем ЭДА (см. таблицу). Содержание фосфора немного увеличивается с уменьшением pH: в пределах от 1,8 до 2,1 ат. % в случае аммиачного и от 1,6 до 3,7 ат. % в случае для аммиачно-ЭДА раствора.

**Элементный состав палладиевых покрытий на меди, осажденных из аммиачного и аммиачно-ЭДА растворов при разных значениях pH**

pH	Состав, ат. %		Состав, ат. %	
	Pd	P	Pd	P
	аммиачный электролит		аммиачно-ЭДА электролит	
10,4	98,2	1,8	98,4	1,6
8,8	98,1	1,9	98,0	2,0
8,0	97,9	2,1	96,3	3,7

Данные рентгенофазового анализа палладиевых покрытий, полученных как на медных, так и Ni–P подложках, свидетельствуют о наличии в них фазы рентгеноаморфного палладия: на рентгенограммах наблюдается гало, соответствующее аморфному палладию (рис. 3, *a*, *б*). Пик при  $2\theta = 43,3^\circ$  соответствует кристаллической фазе фосфида палладия ( $\text{Pd}_5\text{P}_2$ ), а при  $74,1^\circ$  – кристаллическим фазам  $\text{Pd}_5\text{P}_2$  и  $\text{Pd}_7\text{P}_3$ . Доля аморфного палладия в покрытиях, полученных из аммиачных электролитов, больше, чем в случае аммиачно-ЭДА электролитов.

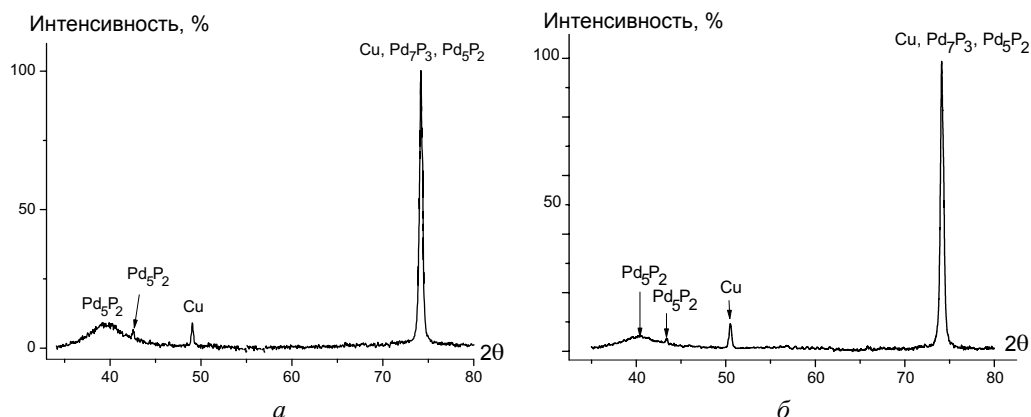


Рис. 3. Рентгенограммы Pd–P покрытий толщиной 0,9–1,0 мкм, осажденных при pH 10,4 из аммиачного (*a*) и аммиачно-ЭДА (*б*) электролитов на медные подложки

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что скорость осаждения палладиевых покрытий из гипофосфитных растворов, содержащих в качестве лигандов аммиак или аммиак совместно с ЭДА, зависит от pH раствора, природы подложки и наличия ЭДА. Наиболее быстрое осаждение палладия происходит из аммиачных растворов с pH 8,0 на подложках из меди, активированной контактно восстановленным палладием. Введение ЭДА в раствор вызывает уменьшение скорости осаждения палладия на меди, но увеличение скорости осаждения на подслое Ni–P, особенно ярко выраженное при pH 8. Увеличение pH растворов в пределах 8,0–12,4 вызывает, как правило, уменьшение скорости осаждения, что наиболее заметно при получении палладиевых покрытий на подслое Ni–P.

2. Выявлено, что наряду с восстановлением палладия(II) гипофосфит-ионами протекают реакции коррозии металла подложки и контактного вытеснения палладия(II) никелем. Растворенный никель(II) восстанавливается вместе с палладием(II), а затем повторно растворяется. Многократно повторяющиеся процессы восстановления – растворения обеспечивают высокую каталитическую активность растущей поверхности палладия.

3. Установлен факт пониженной каталитической активности поверхности растущих покрытий при осаждении на подслое Ni-P из аммиачных растворов при pH 8,0–10,4 и аммиачно-ЭДА растворов при pH 8,8–12,4, обусловленный, по-видимому, пассивирующей адсорбцией гидроксо соединений никеля.

4. Показано, что палладиевые покрытия содержат небольшое количество фосфора в пределах 1,6–3,7 ат. % и включают фазы аморфного палладия и кристаллических фосфидов палладия. Установлено, что наличие ЭДА в растворе мало влияет на элементный и фазовый составы осаждаемых покрытий.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Sitte N., Gmuend S.* // J. НКРСА. 2009. Vol. 32. P. 18–28.
2. *Johnson R. W., Palmer M., Bozack M. J., Isaac-Smith T.* // Trans. Electronics Packaging Manufact. 1999. Vol. 7. P. 22–29.
3. *Shu J., Grandjean B. P. A., Nest V., Kaliaguine S.* // Can. J. Chem. Eng. 1991. Vol. 69. P. 1036–1060.
4. *Philpott J. E.* // Plating Metal Rev. 1985. Vol. 29. P. 12–16.
5. *Cheng Y. S., Yeung K. L.* // J. Membrane Science. 2001. Vol. 182. P. 195–203
6. *Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И.* Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск : Университетское, 1987.
7. *Rao C. P. K., Trivedi D. C.* // Coordination Chem. Rev. 2005. Vol. 249. P. 613–631.
8. *Ohno I.* Electroless deposition of palladium and platinum. Modern electroplating / Ed. M. Schlesinger, M. Paunovic. John Wiley and Sons, Inc., 2012.
9. *Mallory G. O.*, in: J. B. Hajdu (Ed.), Electroless Plating: Fundamentals and Applications, American Electroplaters and Surface Finishers Society, Orlando. 1990. P. 57.
10. *Иванова Н. Д., Иванов С. В.* // Успехи химии. 1993. Т. 62, № 10. С. 963–974.
11. *Alkaine C. V. D, Santanna M. A. J.* // J. Electroanal. Chem. 1998. Vol. 457, № 1. P. 5–12.
12. *Chialvo M. R. G., Chialvo A. C.* // J. Appl. Electrochem. 1989. Vol. 19. P. 429–433.

Поступила в редакцию 28.12.2012.