

**МОЛОДЕЖНЫЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ФОРУМ<sup>◊</sup>**

УДК 541.136

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОСАДКОВ  
ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗОЛОТА ИЗ ЖЕЛЕЗИСТОСИНЕРОДИСТОГО  
ЭЛЕКТРОЛИТА**

© 2009 О. Л. Берсирова, В. А. Герасименко, В. С. Кублановский\*

Исследована кинетика восстановления комплекса  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  из железистосинеродистого электролита; определен тонкий внутрисферный механизм разряда золота (I). Методом рентгеновской дифрактометрии изучена структура золотых осадков и влияние кинетики процесса электроосаждения на морфологию и структуру тонких пленок золота.

*Ключевые слова:* золото, электровосстановление, механизм, железистосинеродистый электролит, структура.

**Введение**

В отличие от цианистых электролитов золочения вопрос о механизме процессов восстановления золота в железистосинеродистом электролите все еще является спорным и обсуждается в литературе.

В работе В.Л.Хейфец [1] обсуждены аспекты взаимодействия между отдельными составными частями железистосинеродистого электролита, рассмотрены катодные процессы при осаждении золота из этого раствора и сделаны попытки уточнения на основе полученных данных состава электролита. Так, показано, что взаимодействие  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  с  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  приводит к восстановлению золота до одновалентного и образованию соли  $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ , а также к окислению железа и образованию  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  и свободного KCN. Исследована зависимость выхода по току золота от плотности тока осаждения. Природу двух предельных токов на катодной поляризационной кривой электровосстановления комплекса золота, авторы объясняют реакциями восстановления трехвалентного железа до двухвалентного:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e = [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  (для первой площадки предельного диффузионного тока) и разряда  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^- + e = \text{Au} + 2\text{CN}^-$  (для второго предельного тока), соответственно.

Индийские ученые [2] исследовали процесс электроосаждения золота из железистосинеродистого электролита в различных токовых режимах. Установлено, что потенциал осаждения золота в железистосинеродистом электролите составляет -0.6В (н.в.э.), что соответствует реакции разряда дицианоауратного комплекса до металла.

Цель представленной работы - исследование кинетики восстановления комплекса  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  из железистосинеродистого электролита и определение тонкого механизма разряда; изучение структуры золотых осадков; а также выявление закономерностей влияния кинетики процесса электроосаждения на морфологию и структуру тонких пленок золота.

**Экспериментальная часть**

Изучение кинетики электровосстановления золота в железистосинеродистом электролите проводили на различных материалах основы – золоте, платине и меди. Железистосинеродистый электролит готовили по методике, представленной в [1,2]. Состав раствора, моль л<sup>-1</sup>:  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  – 2.5;  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  - 15;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -15. Величина pH составляла  $8,5 \pm 0.1$ . Температура исследования 35, 45 и 55 °С.

Поляризационные кривые получали на потенциостате ПИ- 50-1 с программатором ПР-8 в термостатированной электрохимической ячейке ЯСЕ-2. Зависимости тока от потенциала реги-

<sup>◊</sup> Работы были представлены на Молодежном электрохимическом форуме (МЭФ-2009), Харьков, 22 – 25 сентября 2009 г.

\* Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев, просп. акад. Палладина 32-34, Киев-142, 03680, Украина

стрировали с помощью двухкоординатного самописца ПДА-1. Рабочим электродом при снятии стационарных кривых была медная, золотая или платиновая пластинка, площадью 1 см<sup>2</sup>. Как вспомогательный электрод использовалось высокочистое золото. Все измерения потенциалов осуществляли относительно хлор-серебряного электрода сравнения.

Механизм электровосстановления золота исследовали путем анализа стационарных поляризационных кривых в координатах электрохимической кинетики  $\eta - f(\lg j)$ . Графическим методом были определены кинетические параметры катодного процесса: тафелевские наклоны линейных участков поляризационных кривых ( $b$ ), коэффициенты переноса ( $\alpha$ ), величины потенциалов и токов, характеризующие кинетику реакций, которые протекают на границе раздела - металл/раствор.

Поверхность тонких пленок золота была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Рентгеноструктурный (XRD) анализ был проведен для характеристики электроосажденных золотых покрытий. Установка Дрон-3.0 с Ni фильтром Cu-K $\alpha$ 1 облучением (30 кВ и 30 мА,  $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ) была использована при непрерывной скорости сканирования  $0.02^\circ 2\theta \text{ с}^{-1}$ .

### Результаты и обсуждение

#### Исследование кинетики и механизма осаждения золота из дицианоауратных комплексов.

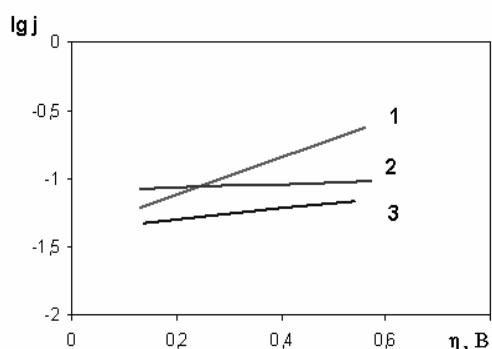
Установить механизм электрохимической стадии процесса, а именно тонкий внутри или внешнесферный механизм разряда электрохимически активных комплексов (ЭАК), позволяет исследование влияния материала электрода на кинетические параметры электрохимической стадии разряда координационных ионов [3]. Для этого, нами были проведены исследования влияния материала электрода (Au, Pt, Cu) на кинетические параметры электрохимической стадии разряда координационных ионов золота(I) в железистосинеродистом электролите.

Начальные участки стационарных поляризационных кривых в координатах электрохимической кинетики дали прямые линии (рис.1), из которых были определены кинетические параметры стадии разряда: токи обмена, тафелевские наклоны, коэффициенты переноса заряда. Результаты расчетов приведены в табл.1.

Коэффициент диффузии рассчитали из уравнения стационарной диффузии:

$$j_{i0} = \frac{n \cdot F \cdot D \cdot \tilde{N}_0}{\delta}, \quad (1)$$

где  $i_{пр}$  – предельный ток;  $n$  – число электронов, принимающих участие в реакции;  $F$  – постоянная Фарадея, Кл моль<sup>-1</sup>;  $C_0$  – концентрация активного компонента в объеме раствора, моль л<sup>-1</sup>;  $\delta$  – эффективная толщина диффузионного слоя.

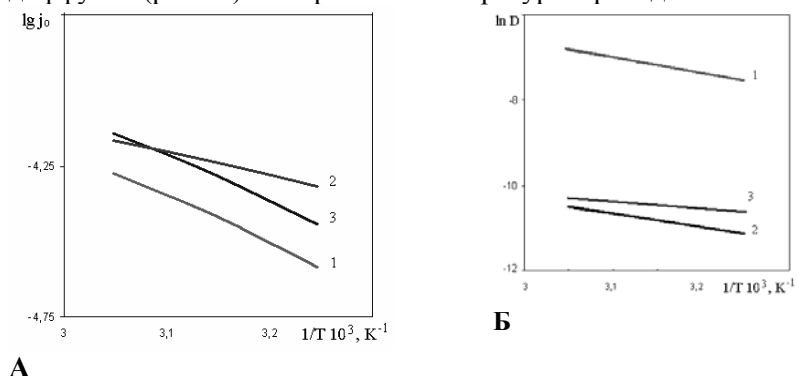


**Рис. 1.** Стационарные поляризационные кривые электровосстановления золота (I) в железистосинеродистом электролите золочения. Материал электрода: 1 – медь; 2 – платина; 3 – золото. Температура 35<sup>0</sup>С.

**Таблица 1.** Кинетические параметры процесса электровосстановления золота

	T, K	b, В	$\alpha$	$j_0 \cdot 10^5, \text{ A cm}^{-2}$
<b>Au</b>	308	0,2	0,3	3,6
	318	0,2	0,3	5,3
	328	0,2	0,3	7,2
<b>Cu</b>	308	0,1	0,5	2,6
	318	0,1	0,5	3,9
	328	0,1	0,5	5,3
<b>Pt</b>	308	0,3	0,2	4,8
	318	0,3	0,2	5,8
	328	0,3	0,2	6,8

Значения энергии активации электрохимического восстановления золота (I) на разных материалах основы – золоте, платине и меди, рассчитанные для электрохимической стадии и диффузии, по полулогарифмической зависимости токов обмена (рис.2а) и коэффициентов диффузии (рис.2б) от обратной температуры приведены в таблице 2.



**Таблица 2.** Энергия активации (кДж·моль<sup>-1</sup>) электрохимического восстановления золота (I) на разных подложках.

Материал электрода	W <sub>e</sub>	W <sub>D</sub>
Золото	28.66	26.50
Медь	29.62	29.08
Платина	14.39	13.10

**Рис. 2.** Температурные зависимости: **А** – токов обмена, **Б** – коэффициентов диффузии, полученных на различных материалах электрода: 1 – медь; 2 – платина; 3 – золото.

Исходя из таблицы 2 можно видеть, что энергия активации электрохимической реакции, рассчитанная по температурной зависимости токов обмена, отличается, и для процесса на платине составляет почти на 15 кДж моль<sup>-1</sup> меньшие значения, чем для процессов на золоте и меди. Такая зависимость энергии активации электрохимической реакции от материала электрода обычно наблюдается при внутрисферном механизме [3]. Это согласуется с экспериментом, когда заряд иона проходит через стадию адсорбции на поверхности, скорее всего при условии образования кластерной связи металл-металл.

Закономерности влияния кинетики процесса электроосаждения на морфологию, структуру и свойства тонких пленок золота

Морфология и структура тонких пленок управляет функциональностью электролитических осадков и зависит главным образом от кинетических параметров процесса осаждения: от плотности тока и общего перенапряжения процесса [4-6]. Практическое применение тонкопленочных покрытий функционального золота для нужд микро- и наноэлектроники диктует жесткие требования к получению осадков со строго определенным и заранее прогнозируемым комплексом необходимых свойств и параметров [7-8]. Поэтому работы, направленные на выяснение общих закономерностей между структурой осадков и кинетикой процесса электроосаждения на сегодняшний день являются весьма актуальными, как с теоретической, так и с прикладной точки зрения .

В исследуемом железистосинеродистом электролите нами были получены тонкослойные (3-5 мкм) покрытия на различных материалах подложки: медь, никель, кремний с напылением. Плотности тока осаждения: 0.05 – 1.2 А дм<sup>-2</sup>, температура: (20 – 60) ± 0.1°С. Исследована структура полученных покрытий на всех полученных пленках золота методом рентгеновской дифрактометрии (XRD). Рентгенограммы золотых покрытий, полученных при различных плотностях тока показаны на рис.3. В правой части рисунка приведены значения величин плотности тока осаждения, в Адм<sup>-2</sup>. Установлено, что полученные золотые покрытия, также как и металлургическое золото поликристаллические и нанокристаллические (величина размера блоков 36.9 – 56.5 нм). Ширина пиков для электролитических осадков определяется главным образом размером блоков, тогда как для металлургического золота ширина пиков определяется и размерами блоков и микронапряжениями [10]. Из хода рентгенограмм видно, что осадки, полученные из электролита на основе комплексов Au(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup> не содержат текстуры (220) или соответствующий пик ничтожно мал. Определены основные структурные параметры осадков (величины параметра решетки и межплоскостного расстояния) как функция условий осаждения (таблица 3).

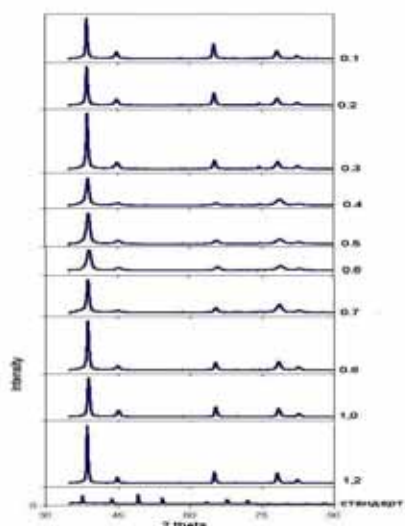


Рис. 3. Рентгенограммы электроосажденных пленок и металлургического золота.

Таблица 3. Параметры структуры электролитических осадков и их сравнение с металлургическим золотом.

		Металлургическое золото	Электролитическое золото
(111)	$\theta$ , deg	20,05	19,56
	$d_{hkl}$ , Å	2,2459	2,3008
	$a_0$ , Å	3,8900	3,9850
(200)	$\theta$ , deg	22,31	22,66
	$d_{hkl}$ , Å	2,0284	1,9994
	$a_0$ , Å	4,0568	3,9987
(220)	$\theta$ , deg	32,40	-
	$d_{hkl}$ , Å	1,4368	-
	$a_0$ , Å	4,0639	-
(311)	$\theta$ , deg	38,91	39,18
	$d_{hkl}$ , Å	1,2261	1,2193
	$a_0$ , Å	4,0665	4,0438
(222)	$\theta$ , deg	-	41,27
	$d_{hkl}$ , Å	-	1,1678
	$a_0$ , Å	-	4,0453

Можно сделать вывод, что возникновение определенных текстур золотого осадка в железистосинеродистом электролите при различных плотностях поляризующего тока объясняется, с одной стороны, как результат деформационного процесса вследствие возникающих внутренних напряжений (растяжения либо сжатия), а с другой - как следствие избирательного роста, который сам тесно связан с сильно направленным процессом осаждения.

### Список литературы

1. Хейфец В.Л., Антоновская Э.И. // *Журнал прикладной химии*, 1956, 29 (4), с.595-600.
2. Shenoi V.A., Gowri S., Indira K.S. // *Metal Finishing*, 1966 (10), pp.54-60.
3. Берсірова О. // *Український хімічний журнал*, 2008, № 9, с.38-41
4. Берсірова О., Кублановский В. // *Науковий вісник Чернівецького університету*, 2008, вып.399-400, Хімія, с.165-167.
5. Герасименко В., Берсірова О., Кублановский В. // *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, 2006, т.4, № 4, с.821-829.
6. Bersirova O., Kublanovsky V. // *Materials Science (Medziagotyra)*, 2004, Vol.10, № 4, p.308-312.
7. Берсірова О., Кублановский В. // *Вестник Харьковского Политехнического Университета*, 2005, №15, с.35-38.
8. Кублановский В., Берсірова О., Емельянов В., Ануфриев Л., Рубцевич И. // *Физико-химическая механика материалов* (ISSN 0430-6252), 2004, № 4, с. 613-619.
9. Kublanovsky V., Bersirova O. // *Proceeding of International Conference "Modern electroplating processes"*, Szklarska Porenba, Poland, 2004, p.107-109.
10. Берсірова О. // *Доповіді НАН України* 2008. – № 5, с. 137-140.

Поступила в редакцию 10 сентября 2009 г.

О. Л. Берсірова, В. А. Герасименко, В. С. Кублановський. Електрохімічне формування структури осадів функціонального золота з заліzosиньородистого електроліту.

Досліджено кінетику відновлення комплексу  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  з заліzosиньородистого електроліту; визначений тонкий внутрішньосферний механізм розряду золота (I). Методом рентгенівської дифрактометрії вивчено структуру золотих осадів і вплив кінетики процесу електроосадження на морфологію й структуру тонких плівок золота.

Встановлено, що утворення визначених текстур золотого осаду в заліzosиньородистому електроліті при різних густинах поляризуючого струму пояснюється, з однієї сторони, як результат деформаційного процесу внаслідок внутрішніх напруг (розтягнення або стискання), що з'являються, а з іншої – як наслідок вибіркового росту, що сам тісно пов'язаний з сильно напрямленим процесом осадження.

*Ключові слова:* золото, електровідновлення, механізм, заліzosиньородистий електроліт, структура.

O. L. Bersirova, V. A. Gerasimenko, V. S. Kublanovsky. Electrochemical formation of the structure of functional gold deposits from ferrocyanide electrolyte.

The kinetics of  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  complex electroreduction from ferrocyanide electrolyte have been investigated; a refined in-situ mechanism of the discharge have been determined. Using X-ray diffractometer the structure of gold deposits and the influence of the kinetics of electrodeposition on the morphology and structure of thin gold films have been studied.

The formation of texture of gold deposits from ferrocyanide electrolyte at different current densities has been explained by the deformation process due to emergent internal strains (stretching or compression) on the one hand, and selective growth, that is in close association with strongly oriented process of deposition, on the other hand.

*Keywords:* gold, electroreduction, mechanism, ferrocyanide electrolyte, structure.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).