

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNIČKI FAKULTET U BORU

Silvana B. Dimitrijević

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA
ELEKTROLITIČKOG KUPATILA ZA
POZLATU NA BAZI KOMPLEKSA ZLATA
SA MERKAPTOTRIAZOLOM**

doktorska disertacija

BOR, 2013. godine

UNIVERSITY OF BELGRADE
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Silvana B. Dimitrijević

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF A GILDING BATH BASED ON GOLD
COMPLEX WITH MERCAPTOTRIAZOLE**

Doctoral Dissertation

BOR, 2013.

Komisija za pregled i odbranu:

Mentor: redovni profesor, dr Mirjana Rajčić-Vujasinović,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

Članovi komisije: docent, dr Slađana Alagić,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

redovni profesor, dr Zoran Stević,
Univerzitet u Beogradu, Tehnički fakultet u Boru

vanredni profesor, dr Radmila Jančić - Heinemann,
Univerzitet u Beogradu, TMF Beograd

naučni savetnik, dr Vlastimir Trujić,
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor

Datum odbrane:

Zahvalnost

Zahvaljujem se svima koji su mi svojim znanjem, savetima i podrškom pomogli u izradi doktorske disertacije.

Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Mirjani Rajčić-Vujasinović, redovnom profesoru Tehničkog fakulteta u Boru, mentoru ove disertacije, na velikoj pomoći u svim fazama izrade rada, razumevanju, podršci, formiranju konačne verzije teksta, na savetima, sugestijama i pomoći pri tumačenju rezultata. Njena stručnost, znanje i bezrezervna podrška su umnogome doprineli kvalitetu ove teze.

Institutu za rudarstvo i metalurgiju Bor, posebno prof. dr Vlastimiru Trujiću na nesebičnoj podršci.

Eksperimentalni deo ove disertacije urađen je na pet fakulteta i u četiri instituta.

Najveći deo ove disertacije je urađen na Tehničkom fakultetu u Boru na Katedri za metalurško inženjerstvo i ovom prilikom se zahvaljujem svima na izvrednom prijemu i pomoći. Prof. dr Slađani Alagić, docentu dugujem posebnu zahvalnost za podršku i pomoć pri tumačenju rezultata hemijskih analiza i rezultata toksikoloških ispitivanja. Prof. dr Vesni Grekulović, docentu se zahvaljujem na pomoći oko elektrohemijskih merenja. Prof. dr Zoranu Steviću, redovnom profesoru se zahvaljujem na korisnim savetima i sugestijama pri ispitivanju fotorezist efekta i korisnim savetima i sugestijama pri formiranju konačne verzije disertacije. Takođe se zahvaljujem prof. dr Miri Cocić, docentu na pomoći oko tumačenja X-ray rezultata.

Dr Radomiru Žikiću, naučnom savetniku sa Instituta za fiziku Beograd se zahvaljujem na rezultatima Ramanove spektroskopije.

Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu, posebno prof. dr Radmili Jančić-Heinemann, vanrednom profesoru, prof. dr Jeleni Bajat, vanrednom profesoru i dr Dejanu Trifunoviću, naučnom saradniku se zahvaljujem na pomoći oko merenja hrapavosti i mikrotvrdoće kao i interpretaciji dobijenih rezultata. Takođe se zahvaljujem i prof. dr Đorđu Janačkoviću, redovnom profesoru ovog fakulteta na DSC analizama.

Institutu za molekularnu genetiku i genetičko inženjerstvo Beograd, posebno prof. dr Sonji Pavlović, naučnom savetniku i njenim mladim saradnicima Biljani Stanković i Nikoli Koturu se zahvaljujem na pomoći oko toksikoloških analiza.

Nikoli Vukoviću, dipl. inž. geol. sa Rudarsko - geološkog fakulteta u Beogradu se zahvaljujem na rezultatima SEM EDS analize.

Prof. dr Sanji Grgurić Šipka, vanrednom profesoru Hemijskog fakulteta u Beogradu na IC analizama.

Prof. dr Snežani Tošić, vanrednom profesoru sa Hemijskog fakulteta u Nišu se zahvaljujem na UV-vis analizama.

Dr Suzani Veličković, višem naučnom saradniku i dr Aleksandru Devečerskom, višem naučnom saradniku sa Instituta za nuklearne sirovine Vinča se zahvaljujem na analizama masene spektrometrije.

P.P. Zlatari "HEFEST" iz Bora na materijalnoj pomoći pri izradi ove disertacije.

Zlatari M&M Stanimirović iz Niša se zahvaljujem na pripremi uzoraka za pozlatu.

Posebnu zahvalnost dugujem i Mirku Vukmiroviću, dipl. hem. iz Bora, koji je istraživanja iz ove oblasti započeo još devedesetih godina prošlog veka u laboratorijama Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor, na pomoći oko pripreme rastvora i korisnim savetima.

Fabrici bakarne žice u Boru (posebno svom kolegi sa studija Stevanu Bačiloviću, dipl. inž. met.) i Fabrici soli plemenitih metala i galvanskih preparata iz Bora na izvrednom prijemu i pomoći pri izradi eksperimentalnog dela rada.

D.O.O. EKO GAL Bor, posebno Snežani Stojanović, dipl.inž.met., na savetima i sugestijama pri tumačenju rezultata.

Svojim roditeljima, svom bratu, svojoj porodici a posebno Mihajlu i Katarini. Stevi hvala na podršci da istrajem u svemu što se dešavalo u toku izrade ove teze.

Doktorska disertacija predstavlja rezultat istraživanja u okviru tekućeg projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda" (broj projekta TR 34024, realizator: Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, rukovodilac: Prof. dr Vlastimir Trujić).

Bor, 18.11.2013.

Mr. Silvana Dimitrijević, dipl.inž.met.

Sinteza i karakterizacija elektrolitičkog kupatila za pozlatu na bazi kompleksa zлата sa merkaptotriazolom

Rezime

Elektrolit na bazi kompleksa zлата sa merkaptotriazolom sintetizovan je u širokoj oblasti pH vrednosti od kisele do alkalne (pH=2-12). Nakon sinteze elektrolita urađena je detaljna karakterizacija kompleksa u tečnom i čvrstom stanju u celom opsegu stabilnosti kompleksa.

Fizičko-hemijska karakterizacija elektrolita urađena je najpre primenom Ultraljubičaste-Vidljive (UV-vis) spektroskopije i Atomske Emisione Spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (AAS- ICP). UV-vis spektri elektrolita na pH vrednostima dva i sedam pokazali su pikove na talasnim dužinama koje su vrlo bliske talasnim dužinama pikova za merkaptotriazol, što može ukazati na to da su na ovim pH vrednostima veze Au-MT elektrolitu uspostavljene u najmanjoj meri. UV - vis spektrometrija Au-MT elektrolita na pH 9 pokazala je pik na 272,0 nm što može da ukaže na to da je jedino na ovoj pH vrednosti uspostavljena veza između Au i MT. Pojava pika pri vrednost od 272,0 nm koja je bliska vrednostima koje se mogu naći u literaturi za druge necijanidne elektrolite (sulfiti, tiosulfati i tiousulfati-sulfiti) može da ukaže na to da je veza između Au i MT ostvarena preko atoma sumpora.

AAS - ICP analiza je potvrdila predviđene koncentracije zлата u elektrolitu uz maksimalno odstupanje od 0,01 g/dm³.

Uporedna toksikološka ispitivanja elektrolita na bazi kompleksa zлата sa merkaptotriazolom (pH=2, 4, 7, 9 i 12) i klasičnog cijanidnog elektrolita (pH=9), urađena metodom "in vitro" na kulturi ćelija humane leukemije K562 su pokazala da je toksičnost organskog kompleksa zлата pri pH vrednostima od: pH=4, 7 i 12 manja u odnosu na alkalni cijanidni elektrolit a nešto veća na pH=2, dok su na pH=9 ove vrednosti približno iste.

Elektrohemijska karakterizacija kompleksa zлата sa merkaptotriazolom urađena je merenjem potencijala otvorenog kola, metodom ciklične voltometrije i snimanjem polarizacionih krivih uz praćenje pH vrednosti i provodljivosti elektrolta pre i posle elektrohemijjskih eksperimenata. Ova ispitivanja su vršena u periodu od 12 meseci pri različitim pH vrednostima 2, 4, 7, 9 i 12 i optimalnoj koncentraciji zлата u elektrolitu od

2,5 g/dm³ i u periodu od četiri meseca pri optimalnoj pH vrednosti od 9 i koncentracijama zlata u elektrolitu od 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i 3,5 g/dm³. Na elektrolitima čija je pH=4, 7 i 12 prvi vidljivi znakovi raspadanja kompleksa su se pojavili nakon tri meseca od sinteze. Elektrohemijske karakteristike kompleksa zlata sa merkaptotriazolom čija je pH vrednost dva i devet su ostale nepromenjene u periodu od godinu dana. Na ovim elektrolitima nisu zapažene nikakve vizuelne promene u periodu od 12 meseci.

Ispitivanje uticaja organskog kompleksa zlata sa merkaptotriazolom na fotoosetljive slojeve koji se koriste pri izradi štampanih ploča urađeno je na prethodno pripremljenim štampanim pločama sa razvijenom mrežom i sa ivicama - linijama na koje je nanešen lak. Fotoosetljivi slojevi na pločicama otporni su na dejstvo elektrolita pri pH vrednostima od 2, 7 i 9. Pri pH=4 prve vizuelne promene se zapažaju nakon 150 s dok se na pH=12 prve promene pojavljuju već nakon 30 s. Sa mikrofotografija površina pločica se takođe može videti da su fotoosetljivi slojevi pločica najotporniji na dejstvo elektrolita na pH=2 i pH=9. Pri pH=9 fotoosetljivi slojevi na pločicama otporni su na dejstvo elektrolita pri svim koncentracijama zlata u opsegu od 1,5 do 3,5 g/dm³.

Sintetizovani rastvori kompleksa zlata sa merkaptotriazolom uparavani su na sobnoj temperaturi do suva u cilju dobijanja i karakterizacije nagrađenog jedinjenja u kristalnom obliku. Optička mikroskopija ovih kristala, pokazala je da se kristali dobijeni pri različitim pH vrednostima međusobno razlikuju po boji, krupnoći i homogenosti. Najhomogeniji (po boji i krupnoći) i najsitniji kristali su dobijeni iz elektrolita na pH=9. Najvažnije otkriće IC/Raman spektroskopije je da je Raman spektroskopija obezbedila definitivnu potvrdu o uspostavljenoj vezi jona metala i atoma sumpora. Takođe, ove tehnike su ukazale na to da atom azota u prstenu nagrađenog jedinjenja Au-MT, ostaje protonovan, što ne ide u prilog prvobitnoj pretpostavci proistekloj iz analize UV-spektara, da je na pH=9 moguća koordinacija ne samo atoma sumpora, već i atoma azota sa zlatom.

Metoda masene spektrometrije ukazala je na prisustvo molekula velikih masa koji mogu da odgovaraju kombinacijama Au-2MT, Au-2MT-Gly, pa se čak ni kombinacija Au-2MT-2Gly ne može u potpunosti isključiti u konačnoj formulaciji strukture nastalog jedinjenja. Takođe su zapaženi pikovi koji ukazuju na prisustvo trovalentnog zlata. Međutim, maseni spektar čvrstog uzorka otkriva i pojavu pika na m/z koji odgovara

masi atoma zlata, to jest može da ukaže na prisustvo jednovalentnog zlata. Ipak, ovaj pik je mnogo slabijeg intenziteta. Jedan od dominantnih pikova kod svih masenih spektara dobijenih za uzorke na pH=2, 4 i 7, je pik na m/z 201, koji može da potiče od dva molekula merkaptotriazola (2MT), što dodatno sugeriše mogućnost formiranja disulfidnog mosta između ova dva molekula.

X-ray difraktogram za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijene iz elektrolita na pH=9, ne pokazuje poklapanje sa karticama nijednog poznatog jedinjenja zlata, što takođe potvrđuje pretpostavke da je sintetizovano novo jedinjenje.

Uporedna karakterizacija elektrohemijski staloženih dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz sveže sintetičnog elektrolita, iz elektrolita nakon stajanja od godinu dana, kao i prevlaka dobijenih iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola (spoljni izgled, debljina, hrapavost, mikrotvrdoća po Knoopu i elektronska mikroskopija - SEM sa EDS-om) pokazala je da su prevlake dobijene iz sva tri elektrolita sjajne sa dobrom adhezijom. Najmanja hrapavost je izmerena za prevlaku dobijenu iz svežeg elektrolita a najveća za prevlaku dobijenu iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala. U pogledu mikrotvrdoće ne postoje značajne razlike.

Ključne reči: dekorativne prevlake zlata, merkaptotriazol, UV – vis metoda, IC/Raman spektroskopija, masena spektrometrija, toksikologija, fotorezist efekat, elektrohemijska karakterizacija, stabilnost, SEM sa EDS – om.

Naučna oblast: Metalurško inženjerstvo

Uža naučna oblast: Ekstraktivna metalurgija

UDK broj: 669.218.7(043.3)

Abstract

An electrolyte based on gold complex with mercaptotriazole was synthesized in a wide pH range from acid to alkaline (pH=2–12). After synthesis of the electrolyte, detailed characterization of the complex in liquid and solid state in the whole range of its stability was performed.

Physico-chemical characterization of the electrolyte was performed, firstly by Ultraviolet-visible spectroscopy (UV–vis) and by atomic absorption spectroscopy with inductively coupled plasma (AAS-ICP). UV– spectra of Au-MT electrolyte at pH=2 and 7 show absorption peaks at wavelengths which are very close to the wavelength of absorption peak of mercaptotriazole, which may indicate that in these solutions, chemical bonds Au-MT was the weakest. UV– spectra of Au-MT electrolyte at pH=9 shows an absorption peak at 272.0 nm, which may suggest that the bond between MT and Au has only realised in this particular case. The appearance of the peak as the value of 272.0 nm is close to the literature data for the other non-cyanide electrolytes (sulphite, thiosulphate and thiosulphate-sulphite), it may be assumed that the coordination of Au to MT at pH 9 is realized through the sulphur atom.

AAS–ICP analysis confirmed the projected gold concentrations in the electrolyte with a maximum deviation of 0.01 g/dm³.

For a comparative toxicity study of electrolyte based on the mercaptotriazole gold complex (pH=2, 4, 7, 9 and 12) and the classic alkaline cyanide electrolyte (pH=9), "in vitro" method was applied. For cytotoxicity testing, the culture of K562 cells of human leukemia was used. Results show that the toxicity of organic complex of gold at pH values of 4, 7 and 12 is lower than alkaline cyanide electrolyte but higher at pH=2, while at pH=9 the relative cell viability is almost equal.

Electrochemical characterization of gold complex based on mercaptotriazole was performed by: the open circuit potential measurement, cycling voltametry method and recording the polarization curves, with pH values and conductivity of the electrolyte measurement before and after each electrochemical experiment. These tests were performed for a period of 12 months at different pH values: 2, 4, 7, 9 and 12 at optimal concentration of gold in the electrolyte of 2,5 g/dm³ and in the period of four months at optimal pH value of 9 and at the concentrations of gold in the electrolyte of 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 and 3,5 g/dm³. For electrolytes with pH= 4, 7 and 12 the first visible signs of

decomposition of the complex appeared three months after synthesis. Electrochemical characteristics of gold complex with mercaptotriazole at pH value of two and nine remained unchanged for a period of one year. In that period any visual changes on these electrolytes did not appear too these electrolytes.

Study of the effect of organic gold complex with mercaptotriazole on photoresist layers used in the manufacture of printed circuit boards, was performed on previously prepared PCB with developed net and lacquered edges - lines. The photoresist layers on the boards are resistant to the effects of electrolyte at pH values of 2, 7 and 9. At pH=4 the first visual changes are observed after 150 s while at pH=12 the first changes appeared after only 30 seconds. From tiles surfaces micrographs it can also be seen that the photoresist layers of tiles most resistant to the effects of electrolyte pH=2 and pH=9. At pH=9 photoresist layers of tiles are resistant to the influence of electrolyte at all concentrations of gold in the range of 1.5 to 3.5 g/dm³.

Synthesized solutions of gold complex based on mercaptotriazole are vaporized at room temperature to dry in order to obtain and characterize Au-MT in the crystalline form. Optical microscopy showed that the crystals obtained from solutions of different pH values are different in color, size and homogeneity. The most homogeneous (according to size and color) and the smallest crystals were obtained from the electrolyte with pH=9.

The most important finding of IC/Raman spectroscopy analysis is that the Raman spectroscopy has provided a definitive confirmation of bond established between metal ion and sulphur atom. Also, both techniques indicated that the nitrogen atom in the ring of obtained Au-MT compound, remains protonated at pH = 9, which does not support an assumption formulated from the analysis of UV-spectra, that MT molecules at this pH may interact with the metal ion not only through the sulphur, but also through the nitrogen atom.

Mass spectrometry indicated the presence of high weight molecule that can match combinations of Au-2MT and 2MT-Au-Gly. Even the combination of 2MT-Au-2Gly could not be completely excluded in the final formulation of the structure of the resulting compound. The peaks indicating the presence of Au (III) were also noticed. Additionally, the mass spectra of solid sample reveal a peak at m/z corresponding to the mass of a gold atom, which may indicate the presence of Au (I). However, this peak is

of very weak intensity. One of the major peaks in all mass spectra obtained for the samples at pH = 2, 4 and 7, is the peak at m/z 201, which may originate from a fragment corresponding to the mass of two molecules of mercaptotriazole (2MT); this further suggests the possibility of formation of a disulfide „bridge“ between these two molecules.

In available data bases no compound was found that match with the X-ray diffractogram of crystals of the gold mercaptotriazole complex obtained from the electrolyte of pH = 9. It confirms the assumption that a new compound was synthesized.

Comparative characterization of electrochemically deposited gold decorative coatings obtained from the freshly synthesized electrolyte, then from the electrolyte after a year, and coatings obtained from the electrolyte obtained by dissolving crystals of gold-mercaptotriazole (external appearance, thickness, surface roughness, the Knoop microhardness and electron microscopy - SEM with EDS) showed that the coatings obtained from all the three electrolytes are bright and with good adhesion. The smallest roughness was measured for the coatings obtained from fresh electrolyte and the greatest for the coatings obtained from electrolyte obtained by dissolving crystals. In terms of hardness there are no significant differences.

Key words: gilding bath, mercaptotriazole, UV–vis spectroscopy, IR/Raman spectroscopy, mass spectrometry, toxicology, photoresist effect, stability, electrochemical measurements, SEM with EDS.

Scientific field: Metallurgical Engineering

Narrow scientific filed: Extractive Metallurgy

UDK number: 669.218.7(043.3)

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
1.1 Zlato - osobine i značaj	1
1.2 Prevlake zlata	2
1.2.1 Prevlake zlata kroz istoriju	3
1.2.2 Vrste prevlaka	7
2. TEORIJSKE OSNOVE PROCESA	9
2.1 Taloženje metala na katodi	9
2.2 Uticaj pojedinih faktora na metalnu prevlaku	9
2.2.1 Uticaj koncentracije jona metala	9
2.2.2 Uticaj sastava elektrolita	10
2.2.2.1 Kompleksi zlata i njihova stabilnost	11
2.2.3 Uticaj gustine i raspodele struje	13
2.2.4 Uticaj mešanja	14
2.2.5 Uticaj temperature	15
2.2.6 Uticaj stanja površine podloge	16
2.2.7 Prisustvo površinski aktivnih supstanci i koloida	17
2.2.8 Uticaj specifičnih dodataka	17
2.3 Termodinamički aspekti depozicije zlata iz kompleksa zlata	17
2.4 Elektrohemijski aspekti taloženja zlata	19
2.4.1 Iskorišćenje struje i izdvajanje vodonika	19
2.4.2 Zavisnost gustina struje-potencijal katode i granična gustina struje	19
2.4.3 Procesi elektrokristalizacije	21
2.4.4 Način depozicije čistog zlata	23
2.4.5 Proces depozicije čistog zlata	24

3. LITERATURNI PREGLED KUPATILA ZA POZLAĆIVANJE I ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA	25
3.1 Uvod	25
3.2 Cijanidna kupatila	26
3.2.1 Alkalna cijanidna kupatila	27
3.2.2 Kisela cijanidna kupatila	31
3.2.3 Neutralna cijanidna kupatila	33
3.2.4 Zlato (I) cijanidna kupatila	36
3.2.5 Zlato (III) cijanidna kupatila	36
3.3 Necijanidna kupatila	38
3.3.1 Sulfitna i aminosulfitna kupatila	39
3.3.2 Au (I) tiosulfatna kupatila	42
3.3.3 Tiosulfatno-sulfitna kupatila	44
3.3.4 Kupatila na bazi tiouree	49
3.3.5 Kupatila na bazi askorbinske kiseline	50
3.3.6 Kupatila bez redukujućeg agensa	51
3.3.7 Au (I) tiomalatna kupatila	52
3.3.8 Ostala kupatila	52
3.3.9 Organski kompleks zlata na bazi merkaptotriazola	54
4. KARAKTERIZACIJA ELEKTROLITIČKIH PREVLAKA ZLATA I KONTROLA ELEKTROLITA	58
4.1 Karakterizacija prevlaka zlata	58
4.1.1 Fizičke osobine	58
4.1.2 Hemijske osobine	61
4.2 Kontrola elektrolita	61

5. CILJ RADA	63
6. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE	64
6.1 Korišćene metode	64
6.2 Opis korišćenih metoda i aparata	65
6.2.1 ICP-AAS metoda	65
6.2.2 UV-vis spektroskopija	66
6.2.3 Ispitivanje toksičnosti elektrolita - "in vitro"	69
6.2.4 Merenje pH vrednosti i provodljivosti elektrolita	69
6.2.5 Elektrohemijska merenja	70
6.2.5.1 Merenje potencijala otvorenog kola	71
6.2.5.2 Metoda ciklične voltametrije i snimanje polarizacionih krivih	72
6.2.6 Ispitivanje uticaja elektrolita na fotoosetljive slojeve ("fotorezist efekat")	74
6.2.7 Optička mikroskopija	74
6.2.8 Infra crvena (IC) spektroskopija	75
6.2.9 Ramanova spektroskopija	77
6.2.10 Masena spektrometrija	79
6.2.11 X-ray analiza	82
6.2.12 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija i termogravimetrijska analiza	83
6.2.13 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (SEM sa EDS-om)	85
6.2.14 Vizuelna kontrola prevlake	88
6.2.15 Merenje debljine prevlaka	88
6.2.16 Merenje hrapavosti	89
6.2.17 Merenje mikrotvrdoće	90
6.3 Materijali korišćeni u radu	92

6.4 Eksperimentalni postupak	93
7. REZULTATI I DISKUSIJA	97
7.1 Formiranje kupatila za dekorativnu pozlatu na različitim pH vrednostima	97
7.1.1 Sinteza merkaptotriazola (MT)	97
7.1.2 IC i Raman spektroskopija sintetisanog merkaptotriazola	98
7.1.3 Formiranje kompleksa zlata sa merkaptotriazolom	101
7.2 Određivanje fizičko–hemijskih karakteristika kompleksa	103
7.2.1 Atomska Emisiona Spektrofotometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-AAS)	103
7.2.2 UV-vis spektroskopija	104
7.3 Ispitivanje toksičnosti elektrolita	107
7.4 Određivanje elektrohemijskih karakteristika kupatila	110
7.4.1 Elektrohemijska karakterizacija kompleksa zlata pri različitim pH vrednostima	110
7.5 Ispitivanje stabilnosti elektrolita	121
7.5.1 Ispitivanje uticaja pH vrednosti na stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$	122
7.5.1.1 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=2	123
7.5.1.2 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=4	128
7.5.1.3 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=7	133
7.5.1.4 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=9	137
7.5.1.5 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=12	143
7.5.2 Ispitivanje uticaja koncentracije zlata na stabilnosti elektrolita na pH=9	148
7.5.2.1 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=1,5 \text{ g/dm}^3$	148
7.5.2.2 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=2,0 \text{ g/dm}^3$	153

7.5.2.3 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$	158
7.5.2.4 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=3,0 \text{ g/dm}^3$	163
7.5.2.5 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=3,5 \text{ g/dm}^3$	168
7.6 Ispitivanje uticaja elektrolita na fotoosetljive slojeve (Fotorezist efekat)	173
7.6.1 Ispitivanje uticaja pH vredosti elektrolita u opsegu njegove stabilnosti (2-12) pri optimalnoj koncentraciji zlata od $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$ na footosetljive slojeve	174
7.6.2 Ispitivanje uticaja koncentracije zlata u elektrolitu (1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i 3,5 g/dm^3) pri otimalnoj pH vrednosti elektrolita od pH=9 na footosetljive slojeve	177
7.7 Dobijanje i karakterizacija kompleksa zlata u kristalnom obliku	180
7.7.1 Optička mikroskopija	180
7.7.2 Infra crvena i Raman spektroskopija.....	182
7.7.3 Masena spektrometrija (MS)	188
7.7.4 X-Ray analiza	202
7.7.5 DSC/TG analiza	203
7.7.6 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (EDS)	205
7. 8 Uporedna karakterizacija dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz sveže sintetisnog elektrolita, elektrolita nakon stajanja od godinu dana i prevlaka dobijenih iz elektolita formiranog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola.....	218
7.8.1 Kontrola spoljnjeg izgleda prevlaka	219
7.8.2 Merenje debljine prevlaka	219
7.8.3 Merenje hrapavosti prevlaka	220
7.8.4 Merenje tvrdoće prevlaka	221
7.8.5 SEM sa EDS-om	222

8. ZAKLJUČAK	225
9.LITERATURA	230
Biografija	237
Radovi iz doktorske disertacije	239
Prilog 1	244
Prilog 2	245
Prilog 3	246

1. UVOD

1.1 Zlato - osobine i značaj

Zlato, Au (aurum, lat.) se u prirodi može naći kao slobodan metal (u elementarnom stanju) uprskano u vidu zrnaca ili listića u kvarcnim stenama ili kvarcnom pesku, u teluridima kao što su AuTe_2 , Au_2Te_3 i mešovitim zlato-srebrnim teluridima poput silvanita, AuAgTe_4 (Puddephatt R.J., 1980). Zlato je značajan pratilac ruda bakra i olova. Samorodno zlato sadrži primese bakra, srebra i platine. U manjoj meri mogu se naći sulfidni minerali zlata (Mohide T.P., 1981). Zlato je veoma široko rasprostranjeno, javlja se u žicama i aluvijalnim depozitima, a gotovo uvek je povezano sa kvarcom ili piritom. Zlato je prisutno u morskoj vodi u koncentraciji od oko 2×10^{-5} g/t (Puddephatt R.J., 1980).

Zlato se dosta dugo dobijalo iz zlatonosnog peska na vrlo primitivan način - ispiranjem. Najveći grumen samorodnog zlata nađen je 1869. godine u Australiji - težak 120 kg. Zlatom su najbogatije zemlje: SAD, Kanada, Južna Afrika, Rusija, Južna Amerika i Australija. Od rudnika u Srbiji najznačajniji su: Neresnica, Blagojev kamen i Rudnik bakra Bor.

Za proizvodnju zlata, danas se najviše koristi takozvani cijanidni postupak. Čisto zlato je crvenkasto žute boje, jakog sjaja, meko je gotovo kao olovo, jako rastegljivo i kovno, ono može da se iskuje u listiće debljine $0,001 \div 0,000002$ mm. Od jednog grama zlata može da se izvuče tanka žica dužine 3240 m. Spada u najbolje provodnike toplote i elektriciteta (Arsenijević S. R., 1990).

U tabeli 1.1.1 prikazane su fizičke karakteristike elementarnog zlata (Emsley J., 1992).

Zlato je tipičan plemeniti metal koji se rastvara samo u carskoj vodi. Najviše se upotrebljava: za izradu nakita i luksuznih predmeta, za kovanje novca, za pozlaćivanje predmeta i u elektronici.

Za izradu nakita zlato se mora legirati sa drugim metalima, najčešće bakrom ili srebrom, jer je suviše meko da bi se moglo upotrebiti kao čisto. Vrednost predmeta od zlata se ceni prema "finoći". Naime količina zlata u legurama izražava se u karatima, koji predstavljaju određenu masu zlata u 24 masena dela njegove legure. U industriji nakita najčešće se koristi 14-karatno zlato koje predstavlja leguru sa 14 delova zlata i 10

delova nekih drugih metala (ili u procentima: 58,33% Au + 41,67% nekih drugih metala; obeležava se kao "585"), dok zlatni novac sadrži 90% Au. U juvelirstvu se upotrebljava i "belo zlato"- bela legura zlata sastava: 58,33% Au; 17% Cu; 17% Ni. Osim "belog zlata" poznate su i njegove legure "crveno" i "zeleno" zlato čija boja potiče od raznih primesa. Od svih primena, najvažnija upotreba čistog zlata sastoji se u tome što služi kao "podloga za nacionalnu valutu" (Arsenijević S. R., 1990).

Tabela 1.1.1 Fizičke karakteristike elementarnog zlata (Emsley J., 1992)

Elektronska konfiguracija	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Atomska masa	196,96654
Atomski radijus (pm)	144,2
Kovalentni radijus (pm)	134
Gustina (g/cm ³)	19,320
Molarna zapremina (cm ³)	10,19
Temperatura topljenja (K)	1337,58
Temperatura ključanja (K)	3080
Izotopi	¹⁹⁷ Au, I=3/2
Elektronegativnost	2,54 (Pauling); 1,42 (Allred); 5,77 eV (apsolutna)
Toplotna provodljivost (W/mK)	317 na 300 K
Električna otpornost (Ωm)	2,35x10 ⁻⁸ na 293 K

1.2 Prevlake zlata

Elektrodepozicija zlata nije nov proces, ali se sve više koristi u automobilskoj industriji, biomedicini i elektronskoj industriji, kao što su računari, telekomunikacije i tako dalje. Kombinacija odlične električne provodljivosti i visoke otpornosti na koroziju dovela je do usvajanja zlata kao standardnog materijala za interkonektore. U elektronskoj industriji prevlake zlata se koriste zbog svojih izuzetnih karakteristika u smislu

električnih, hemijskih i optičkih svojstava, kao što su visoka čistoća u kombinaciji sa otpornošću na habanje depozita. Zbog visoke cene zlata, važno je da se što tačnije identifikuje tip kupatila iz kojih mogu da se dobiju najbolji depoziti zlata.

Zbog toga, industrija mikroelektronike, optoelektronike i mikrosistema i dalje se bave istraživanjima elektrolita koji su ekonomski isplativi za korišćenje, a istovremeno ispunjavaju sve željene karakteristike mikro-uređaja (Liew M. i dr., 2003).

1.2.1 Prevlake zlata kroz istoriju

Prevlake zlata se pominju kao prve galvanske prevlake. Prvi izveštaj o pozlaćivanju potiče iz 1800. godine, a prvi patent o izdvajanju zlata objavljen 1840. godine imao je za predmet izdvajanje sloja zlata na metalima iz rastvora alkalnih cijano-aurata uz pomoć električne struje. Ova godina se smatra početkom galvanske pozlate (Đorđević S., 1990; Đorđević S. i dr., 1998).

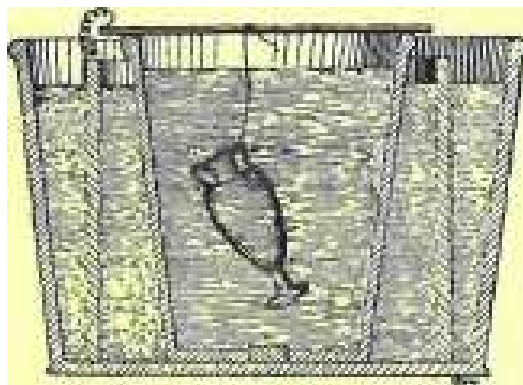
Međutim, primenu dekorativnih prevlaka zlata u većini zemalja sveta su dugo vremena sprečavali zakoni koji su se odnosili na trgovinu plemenitim metalima, tako da one nisu našle široku primenu sve do drugog svetskog rata. U toku drugog svetskog rata u SAD postojala je velika potreba za značkama za obeležavanje rodova i činova, što je dovelo do intenzivne upotrebe prevlaka od zlata, a nakon rata do masovne upotrebe prevlaka od zlata pri proizvodnji nakita (Đorđević S. 1990).

U toku drugog svetskog rata, naročito u periodu posle rata, dolazi do intenzivne upotrebe prevlaka od zlata, pre svega u juvelirstvu i elektrotehnici (Đorđević S. 1990). Od tada, pa do danas se u praksi za pozlaćivanje najčešće koriste cijanidni i ferocijanidni rastvori zlata. Ova jedinjenja su veoma toksična, a samo formiranje i održavanje cijanidnih kupatila je skupo i rizično za tehničko osoblje. Troškovi tretiranja otpadnih voda dostižu 30% od ukupnog ulaganja, a sama tehnologija se kotira kao tehnologija visokog rizika. Upravo iz tog razloga se, naročito u novije vreme, teži upotrebi elektrolita koji ne sadrži cijanide. Sastav ovih elektrolita uglavnom bazira na kompleksu zlata sa nekim organskim jedinjenjem. Njihova upotreba, međutim, još uvek nije našla zadovoljavajuću industrijsku primenu zbog male konstante stabilnosti, što se manifestuje raspadanjem kompleksa i izlučivanjem elementarnog zlata iz elektrolita (Vukmirović M. i Nikolić M., 1995; Đorđević S. i dr. 1998).

Početak elektrodepozicije se vezuje za Voltin pronalazak izvora jednosmerne struje, Voltinog stuba (čelije).

Prva referenca vezana za pozlatu i taloženje ravnomernog filma metala, bilo je pismo koje je Luigi Brugnatelli uputio svom prijatelju profesoru Jean Baptiste Van Nos-u iz 1803. godine u kome opisuje pozlatu dve velike srebrne medalje iz rastvora zlata koji predstavlja mešavinu amonijaka i oksida zlata (takozvani "ammoniuret"). Michael Faraday je izvršio svoje prve eksperimente o taloženju bakra na cinku i obrnuto u vezi sa elektrodepozicijom 1812. godine ali ih nije objavio. Sam Faraday je o ovom fenomenu razmišljao godinama ali nije mogao da mu se posveti sve do 1832. kada je počeo poznatu seriju istraživanja elektrohemijskog razlaganja koju je objavio decembra 1833. kojom je celu oblast elektrohemije čvrsto postavio na njene temelje. Tu su ustanovljeni mnogi izrazi koji se koriste i danas. Faraday je u korespondenciji koja je sledila nakon toga predložio nazive **anoda** i **katoda** umesto **Voltoda** i **Galvanoda**. Kasnije su na osnovu ovoga nastali i izrazi **anjon** i **katjon**. Takođe sam je skovao reči **elektroliza** i **elektrolit** (Hunt L. B., 1973).

Elkingtons i John Wrights su prvi patentirali postupak za pozlatu iz cijanidnog rastvora. Elkingtonov prvi patent iz 1836. godine nije uključivalo elektrodepoziciju, već samo hemijsku pozlatu, uranjanjem u rastvor. Do kompletiranja ovog patenta (priznavanja) prošlo je tačno 6 meseci od prijave. Kao kompletan patent je priznat 25. septembra 1840. godine. U sledećih par godina Elkingtonovi su sa svojim saradnicima zapošljavali više desetina radnika na poslovima posrebrivanja i pozlaćivanja a 1851. godine imali su više od 500 zaposlenih. Zarađivali su i od prodaje patentnih prava svog patenta iz 1840. i redovno su kupovali prava na patente iz ove oblasti od kojih su najznačajniji patent dr Henry Beaumont-a iz 1842. godine (br. 9374) i patent br. 9431 koga je podneo John Stephen Woolrich u avgustu 1842. godine (korišćenje sulfita srebra i zlata). Prvo uspešno pozlaćivanje sa kohherentnim i dobro prijanjajućim depozitom zlata koje je izvršio dr Joan Wright u svojoj kući u Bordeseu u oblasti Birmingema prikazano je na slici 1.2.1.1.



Slika 1.2.1.1 Prvo uspješno pozlaćivanje Joan Wright - 1845. god.

(Hunt L. B., 1973)

Na slici 1.2.1.2 prikazane su dve pozlaćene vaze koje je pozlatio Aleksandar Parkes 1845. godine koje se danas čuvaju u Muzeju nauke u Londonu.



Slika 1.2.1.2 Dve pozlaćene vaze koje je uradio Aleksandar Parkes koje se danas nalaze u Muzeju nauke u Londonu (Hunt L. B., 1973)

Sredinom 19. veka je elektodepozicija osim Engleske i Francuske bila razvijena i u Nemačkoj (tada još konfederaciji) i Rusiji.

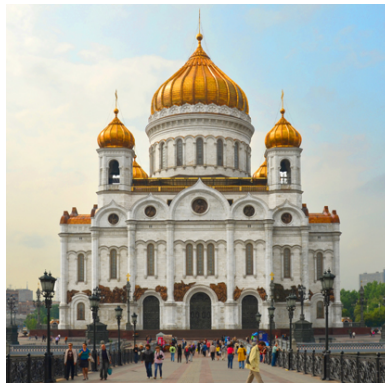
Werner Siemens koji je kasnije osnovao kompaniju Siemens i po kome je SI jedinica za provodljivost dobila ime, prvi pronalazak je ostvario u oblasti elektodepozicije. Koristio je francuske, „lujeve“ zlatnike. Proces je prodao juveliru iz Madenburga da bi zadužio brata William-a da proda patent Elingtonovima što je i uradio 1843. godine.

Međutim, najznačajniji razvoj pozlate odigrao se u Rusiji. Pod pokroviteljstvom cara Nikolaja I, Jakobi je podsticao razvoj elektrodepozicije u bilo kojoj formi. On je ponovio metode de la Rive, Rulca i Elkingtona i podneo o tome izveštaj Akademiji nauka u Petersburgu. Industrijski razvoj pozlate počinje 1844. otvaranjem velikog postrojenja za elektrodepoziciju u Sankt Petersburgu.

Najveće i zapanjujuće dostignuće ovog pogona i uopšte tog vremena bilo je pozlata bronzanih kupola crkve Hrista Spasitelja koja se gradila u Moskvi. Do tada se pozlata kupola radila pomoću zlatnih listića ili uranjanjem u rastopnjeno zlato ali je elektrohemijska pozlata u to vreme dovoljno napredovala da bi se upotrebila na ovako velikom projektu. Postupak pozlaćivanja obuhvatio je sledeće faze: sastavnjene kupola u pogonu za pozlatu, obeležavanje delova, rastavljane, pozlatu i montažu na samoj crkvi. Za pozlatu su se koristile tri velike drvene kade, od po 5000 dm³ rastvora cijanida a listovi (limovi) su se ručno pravili. Najveća kupola je bila 30 m u prečniku. Specifikacija je zahtevala jednu uncu (28,44 g) zlata po kvadratnom metru, sa tolerancijom od 20%, a ukoliko uzorci nisu bili po njoj, odbacivala bi se cela šarža. Ukupna masa depozita zlata na crkvi bila je nešto manja od 500 kilograma. Na žalost, crkva je uništena u toku revolucije, ali kasnije je renovirana. Na slici 1.2.1.3 prikazane su slike crkve pre i posle renoviranja (Hunt L. B., 1973).



a)



b)

Slika 1.2.1.3 Crkva Hrista spasitelja u Moskvi:

a) originalni izgled, b) izgled nakon renoviranja

(Hunt L. B., 1973)

1.2.2 Vrste prevlaka

Zlato se iz rastvora procesom elektrolize nanosi na metal i to kao:

a) Dekorativna pozlata: vrlo tanak sloj zlata debljine $0,05 \pm 0,1 \mu\text{m}$ (retko do $0,2 \mu\text{m}$) sa vrlo sjajnom i ravnom površinom. Nataloženo zlato je 24-karatno.

b) Tvrda pozlata: deblji slojevi zlata u odnosu na dekorativnu pozlatu. U pitanju su slojevi debljine od $0,5 \mu\text{m}$ pa naviše (Đorđević S., 1990; Đorđević S. i dr., 1998).

Elektrohemijske prevlake zlata mogu biti klasifikovane kao meko zlato ("soft gold") i tvrdo zlato ("hard gold") (Liew M.J. i dr. 2003).

Tvrdo zlato se koristi kao kontaktni materijal za električne konektore i štampane ploče (PCB), releje i prekidače, koji bi trebalo da budu otporni na habanje, uz istovremeno malu električnu otpornost (Okinaka Y. i Hoshino M., 1998; Christine R. I. i Cameron B.P., 1994; Okinaka Y., 2000).

U principu, tvrdo zlato se dobija kodepozicijom sa metalima, kao što su nikl, kobalt i gvoždje, koji služe kao dodaci za povećanje tvrdoće (Christine I. R. i Cameron B.P., 1994; Sun W. i Ivey D.G., 1999). Uključivanje ovih metala značajno menja svojstva depozita, kao što su porast tvrdoće i otpornosti na habanje (Okinaka Y. i Nakahara S., 1976).

Meko zlato, s druge strane, koristi se za formiranje veza unutar elektronskih komponenata kao što je to slučaj pri izradi međuveza integrisanih kola (ICs), ili formiranje veze sa spoljnim uređajima (TAB) ili čip-na-staklo (akvaristika) i čip na fleksibilnoj podlozi (čip-on-fleks (COF) tehnike) (Chu W. i dr., 1992; Maner A. i dr., 1998).

Posebnu vrstu kupatila čine kupatila za dobijanje dekorativnih prevlaka od obojenog zlata. Istovremeno taloženje zlata i nekog drugog metala na katodi može bitno uticati na boju istaložene prevlake zlata. U tabeli 1.2.2.1 prikazan je uticaj različitih legirajućih metala na boju. Za ova kupatila karakteristični su nizak sadržaj zlata i teškoća održavanja sastava kupatila u cilju dobijanja prevlaka uvek iste boje, pa se zato ova kupatila koriste samo jednom, posle čega se zlato regeneriše postupkom cementacije cinkom u prahu (Đorđević S. i dr., 1998).

*Tabela 1.2.2.1 Promena boje prevlake u zavisnosti od legirajućeg elementa
(Đorđević S. i dr., 1998)*

Legirajući element	Boja prevlake (legure)
Bakar	Legure od žute preko blede crvene ka crvenoj boji
Nikl	Legure od žute preko slabo žute ka beloj boji
Kobalt	Legure od žute preko ružičaste ka zelenoj boji
Kadmijum	Legure od žute ka zelenoj boji
Srebro	Legure od žute ka zelenoj boji
Bizmut	Legure žute ka ljubičastoj boji
Paladijum	Legure od žute ka svetložutoj boji
Indijum+srebro	Legure nebesko plave boje

Dekoratívne prevlake od 18 karata pri izradi kutija za časovnike, talože se i do debljine od 40 μm . Taloženje dekorativnih prevlaka zlata zahteva veliko iskustvo u praksi i tu većeg značaja ima empirijsko nego teorijsko znanje (Đorđević S. i dr., 1998).

Legure zlata koje se koriste u Evropi za nakit su uglavnom od 18 karata. Ovo se posebno odnosi na Italiju, koja je vodeća zemlja u industriji zlatnog nakita koristeći za ovu namenu više od 500 tona zlata godišnje (podatak se odnosi na 2000. godinu). Standardna legura 18 karatnog zlata (75%Au - 12,5%Ag - 12,5%Cu) je najviše u upotrebi. Maksimalna čvrstoća koja se kod legura može dobiti kombinacijom termičke obrade i obrade na hladno je oko 290 HV (tvrdoća Vickers) (Chu D. i Jiang R., 2002). U industriji satova u upotrebi su legure čija je tvrdoća 300 HV, jer to pojednostavljuje finalnu obradu i povećava otpornost na habanje finalnih proizvoda. S obzirom na to da u proizvodnji nakita u Švajcarskoj (više od 45 tona godišnje u 1999. godini) dominira proizvodnja zlatnih satova, ono predstavlja značajano tržište za 18-karatno zlato. Tvrđe žuto 18-karatno zlato takođe može naći primenu u proizvodnji kopči, ogrlica, narukvica i kaiševa za satove (Ren X.M. i dr., 2000).

2. TEORIJSKE OSNOVE PROCESA

2.1 Taloženje metala na katodi

Primarna elektrolitička reakcija pri elektrolizi je izdvajanje metala na katodi koji su u rastvoru u obliku jona. Metalne prevlake koje se dobijaju na katodi su kristalne prirode, pa se sam proces elektrolitičkog taloženja metala naziva elektrokristalizacijom (Đorđević S., 1990; Đorđević S. i dr., 1998).

Kristalografske osobine elektrohemijski dobijenih metalnih prevlaka i taloga zavise od osnovnih kristalografskih osobina metala koji se taloži. Ipak, izgled i struktura taloga uglavnom zavise od uslova pod kojima se odigrava ovaj proces.

Znatne razlike u obliku i strukturi taloga dobijenih pri različitim uslovima elektrokristalizacije uglavnom su posledica uticaja kinetičkih parametara procesa taloženja, prenapetosti pri taloženju i adsorpcije jona i molekula iz rastvora (Đorđević S. i dr., 1998).

Kakvog će karaktera biti prevlaka, to jest da li će biti sitnozrne ili krupnozrne strukture, kakve će biti tvrdoće, sjaja, unutrašnjih naprezanja, zavisi od velikog broja faktora kao što su: koncentracija jona metala, sastav elektrolita (njegova priroda), gustina struje, mešanje elektrolita, temperatura elektrolita, stanje površine podloge, prisustvo površinski aktivnih supstanci i koloida i prisustvo specifičnih dodataka (Đorđević S., 1990).

S obzirom na činjenicu da se na brzinu elektrohemijskih reakcija može uticati, moguće je dobiti kompaktne taloge metala i to sjajne ili mat, sunderaste ili oblika dendrita i najzad metalni prah odgovarajućim izborom parametara elektrolize. Za galvanotehniku su od značaja samo kompaktne, sjajne ili mat prevlake (Đorđević S., 1990).

2.2 Uticaj pojedinih faktora na metalnu prevlaku

2.2.1 Uticaj koncentracije jona metala

Koncentracija katjona metala u rastvoru koji se talože na katodi utiče na veličinu kristalnih zrna koja se obrazuju na katodi na taj način što povećana koncentracija jona metala ima za posledicu krupnije kristale. Međutim, u cilju dobijanja sitnozrne strukture

nije preporučljivo smanjenje koncentracije katjona, jer pri malim koncentracijama katjona, može doći do izdvajanja vodonika ili primesa na katodi. Svako koncentraciji katjona odgovara neka optimalna gustina struje. Stvaranje krupnokristalnog taloga pri velikim koncentracijama može biti sprečeno korišćenjem velikih gustina struje.

Što je koncentracija jona veća, veća je i radna gustina struje pri kojoj se dobija kvalitetan sitnozrni talog. Raspodela metala po makroprofilu elektrode se pogoršava sa povećanjem radne gustine struje i sa povećanjem koncentracije jona metala (Đorđević S. i dr., 1998; Đorđević S., 1990; Popov K. i dr. 2002).

2.2.2 Uticaj sastava elektrolita

Na izgled prevlake utiču različite komponente koje se dodaju u elektrolit koje imaju ulogu da: povećaju električnu provodljivost, spreče taloženje hidroksida, nagrade kompleksne jone, puferuju rastvor.

Ako dolazi do stvaranja kompleksa, metal se taloži uz veću prenapetost, što dovodi do taloženja sitnozrnog taloga. Dodatak jedinjenja sa istim anjonom kakav se ima u soli metala koji se taloži, dovodi do smanjenja aktivnosti katjona metala u kupatilu, i do povećanja prenapetosti i time do sitnozrnijeg taloga.

Puferske supstance sprečavaju naglu promenu pH vrednosti kupatila, tako što sprečavaju pojavu da kupatilo uz površinu katode postane alkalno zbog pojave viška hidroksilnih jona usled redukcije vodoničnog jona. U protivnom dolazi do taloženja hidroksida metala koji se u obliku čestica uključuje u prevlaku čime joj menja izgled, mehaničke osobine i čini je poroznom. Prisustvo katjona čiji je potencijal elektronegativniji od potencijala katjona koji se taloži takođe može da utiče na osobine prevlake. Njihov uticaj može biti vezan za specifičnu adsorpciju na katodi ili za promenu strukture elektrohemijskog dvojnog sloja.

Prisustvo katjona čiji je potencijal redukcije elektropozitivniji od potencijala katjona koji se talože, obično je nepoželjno jer se ovi katjoni talože na katodi paralelno sa željenim metalom i pošto je njihova koncentracija obično mala, oni se talože pri graničnoj gustini difuzione struje, a poznato je da se u tom slučaju dobijaju dendriti i sunderasti talozi, pa je prevlaka dobijena iz ovakvih kupatila obično lošeg izgleda.

Dodaci u kupatilu treba da ispune određene uloge, da ostvare dobijanje glatkih prevlaka, sjajnih prevlaka, prevlaka sa određenom tvrdoćom itd (Đorđević S. i dr., 1998; Đorđević S., 1990).

2.2.2.1 Kompleksi zlata i njihova stabilnost

Osnovu razmatranja elektrodepozicije zlata i legura zlata iz vodenih rastvora kompleksa zlata predstavlja poznavanje karakteristika ovih kompleksa, pre svega njihove stabilnosti.

Mada su poznati kompleksi petovalentnog – Au (V) zlata, a evidentirano je i postojanje dvovalentnog zlata – Au (II), u kompleksima su stabilna oksidna stanja zlata: jednovalentno Au (I) i trovalentno Au (III) zlato. Joni Au^+ i Au^{3+} , međutim, ne postoje u slobodnom stanju u nekom značajnijem kompleksu, već jedinjenja zlata, bez obzira da li su u rastvoru ili nekoj drugoj formi, su kovalentne građe, obično kao kompleksi formirani vezivanjem sa centralnim katjonom (Au^+ ili Au^{3+}) brojnih liganda.

Osim nekoliko izuzetaka, kompleksi trovalentnog zlata imaju koordinacioni broj 4, imajući četiri liganda kovalentno vezanih sa centralnim Au^{3+} katjonom u konfiguraciji kvadrata u ravni. Ovo se može objasniti preko spin para d^8 elektronske konfiguracije zlata koja dovodi do dsp^2 hibridizacije.

Kompleksi jednovalentnog zlata imaju, osim u nekoliko slučajeva, koordinacioni broj 2, odnosno dva liganda povezana sa centralnim katjonom Au^+ u linearnoj konfiguraciji. Pouzdano objašnjenje ove pojave ne može se dati pomoću d^{10} konfiguracije koja se može očekivati na osnovu sp^3 hibridizacije i tetragonalne konfiguracije .

Formiranje ovakvih kompleksa, između slobodnih katjona M^{z+} i n liganda L^{y-} , gde z i y označavaju naelektrisanje katjona i liganda praćeno je ravnotežnom reakcijom:



za koju je konstanta ravnoteže:

$$K = \frac{C_{ML_n^{z-ny}}}{C_{M^{z+}} \cdot C_{L^{y-}}^n} \quad (2)$$

gde su:

$C_{ML_n^{z-ny}}$ - koncentracija kompleksa ML_n^{z-ny} [mol/dm³]

$C_{M^{z+}}$ - koncentracija katjona metala M^{z+} [mol/dm³]

C_{L^y} - koncentracija liganda L^y [mol/dm³] (Okinaka Y. i Hoshino M., 1998).

Konstante stabilnosti kompleksa Au (I) i Au (III) su važne karakteristike kada je u pitanju elektrodepozicija zlata iz ovih kompleksa, s obzirom na činjenicu da one određuju koncentracione nivoe na kojima prosti joni Au^+ i Au^{3+} postaju dostupni za razelektrisanje na katodi. Iz tog razloga, razlike u prirodi kompleksa iz koga se zlato elektrolitički taloži mogu bitno uticati na uslove taloženja.

Konstante stabilnosti brojnih kompleksa Au (I) i Au (III) su date u tabeli 2.2.2.1

*Tabela 2.2.2.1 Konstante stabilnosti za različite komplekse Au (I) i Au (III)
(Rapson W. S. i Groenewald T., 1978)*

Au (I)		Au (III)	
Kompleks	K	Kompleks	K
$Au(CN)_2^-$	$10^{38,7}$	$Au(CN)_4^-$	$\sim 10^{56}$
AuS^-	$\sim 10^{40}$	$Au(OH)_4^-$	$\sim 10^{55}$
$Au(SO_3)_2^{3-}$	$\sim 10^{30}$	AuI_4^-	$5 \cdot 10^{47}$
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	$5 \cdot 10^{28}$	$Au(SCN)_4^-$	10^{42}
$Au(CS(NH_2)_2)_2^+$	$\sim 10^{25}$	$AuBr_4^-$	10^{32}
$Au(OH)_2^-$	$\sim 10^{21}$	$AuCl_4^-$	10^{26}
AuI_2^-	$4 \cdot 10^{19}$	$Au(SO_4)_2^-$	$\sim 10^6$
$Au(SCN)_2^-$	$1,3 \cdot 10^{17}$		
$AuBr_2^-$	10^{12}		
$AuCl_2^-$	10^{19}		

Vrednosti za najveći broj ovih kompleksa su dobijene na osnovu kritičkog pregleda svih raspoloživih literaturnih podataka, a vrednosti za konstante ravnoteže se odnose na beskonačno razblaženje.

2.2.3 Uticaj gustine i raspodele struje

Gustina struje predstavlja jedan od najvažnijih faktora koji utiču na veličinu kristalnih zrna. Što je gustina struje veća, veća je i brzina stvaranja kristalnih jezgara pa se dobija sitnozrniji talog metala s obzirom na to da sa porastom gustine struje raste prenapetost na katodi.

Ako se gustina struje poveća iznad neke granice, za date uslove, može doći do paralelnog izdvajanja metala i vodonika, i u tom slučaju se obično dobijaju hrapavi i sunderasti talozi. Pri veoma velikim gustinama struje i malim koncentracijama katjona može se na katodi dobiti čak i metalni prah, što se koristi u metalurgiji prahova.

Uzroci nastanka hrapavih taloga mogu biti različiti. Jedan od uzroka mogu biti uključci u metalnom talogu, kao što su čestice mulja. Pri malim gustinama struje, kada je proces kristalizacije spor, strane čestice ne mogu da se uključe u talog, one ostaju sve vreme na površini taloga, jer bivaju potiskivane frontom rastućih kristala ili ih sa površine taloga odnosi elektrolit. Pri velikim gustinama struje, strane čestice koje dospevaju na katodu bivaju zacementirane kristalima koji brzo rastu (okluzija). Kao rezultat toga pojavljuju se mikro ispupčenja na kojima se koncentriše struja, tako da na tim mestima gustina struje može biti znatno veća nego na ostaloj površini. Na tim mestima kristali brže rastu, usled čega talog postaje hrapav. U cilju sprečavanja stvaranja hrapavih taloga, pri velikim gustinama struje, elektrolit se povremeno ili stalno filtrira, ili se anode stavljaju u kese od pogodne tkanine. Međutim, i u elektrolitu koji ne sadrži čestice mulja, pri velikim gustinama struje dolazi do pojave hrapavog taloga. Pri velikim gustinama struje dolazi do izražaja koncentracija katjona, koja je zbog pojave difuzije veća na mikrovrhovima kristalita nego na ostalim delovima površine, pa ovo uslovljava brži rast pojedinih kristala, odnosno hrapavost površine. Pri izrazito velikim gustinama struje mogu se obrazovati igličasti kristali ili dendriti.

Kada se pri taloženju metala dostigne granična struja, tada se po pravilu talože sunderasti ili praškasti talozi. U slučaju granične struje, koncentracija katjona na površini elektrode bliska je nuli, odnosno postoje velike fluktuacije u mestimičnoj koncentraciji katjona, tako da kao rezultat toga dolazi do velike neravnomernosti u rastu kristala, nastanka odvojenih grupa kristalita, koje rastu i obrazuju mikrodendrite. Na

njima se koncentriše praktično sva struja, što ima za posledicu proces poremećene kristalizacije, nastanak nevezanih kristala odnosno metalnog praha.

Pri velikim gustinama struje može doći i do izdvajanja vodonika. Redukcijom vodoničnog jona, on se izdvaja u sloju na površini katode i ukoliko elektrolit nije dovoljno kiseo, dolazi do taloženja hidroksida metala koji pogoršava osobine izdvojenog metala.

Pri malim gustinama struje dolazi do obrazovanja malog broja centara kristalizacije koji rastu u određenom pravcu ne prekrivajući celu površinu katode.

Na osnovu svega ovog može se zaključiti da se za svaki elektrolit mora utvrditi optimalna gustina struje i da se u slučajevima, kada je podloga metal drugačije prirode od prevlake, u prvih nekoliko sekundi koristi znatno veća gustina struje od optimalne.

Jedan od osnovnih zahteva koji se postavlja u praksi je da dobijena metalna prevlaka bude svuda iste debljine. Pri taloženju metalnih prevlaka na ravnim površinama lako je merenjem utvrditi da je debljina prevlake veća na ivicama i uglovima uzoraka. Nejednaka debljina prevlake preko cele površine ukazuje na neravnomernu raspodelu gustine struje preko površine katode. U slučaju reljefnih katoda pojedini delovi površine katode, koji su udaljeni od anode, mogu ostati i nepokriveni prevlakom.

Da li će reljefna katoda biti ravnomerno pokrivena slojem metala, to u prvom redu zavisi od prirode kupatila. Osobina kupatila da omogući ravnomerno taloženje prevlake preko reljefne katode naziva se taložna moć kupatila. Najbolju taložnu moć imaju cijanidna i stanatna kupatila, a najlošiju ona na bazi hromata. Pored taložne moći kupatila sreće se i pojam pokrivena moć, pod kojom se podrazumeva sposobnost kupatila da pokrije izdvojenim metalom i jako udubljene delove površine katode, pri čemu se u ovom slučaju ne vodi računa o ravnomernosti debljine taloga (Đorđević S. i dr., 1998; Popov K. i dr. 2002).

2.2.4 Uticaj mešanja

U cilju održavanja konstantne koncentracije jona metala na površini katode u toku procesa elektrokristalizacije elektrolit se mora mešati. U elektrolitičkim ćelijama sa višećim anodama i katodama dolazi do raslojavanja elektrolita zbog prirodne

konvekcije, jer se uz katodu kreće naviše solima osiromašen elektrolit, a uz anodu sliva nadole rastvor obogaćen solima. Ovo dovodi do nejednake električne provodljivosti elektrolita između elektroda, a time i do nejednake gustine struje po površini elektroda. U cilju sprečavanja ove pojave, kao i otklanjanja mehurića vodonika koji dovode do pojave rošavog taloga, elektrolit se meša komprimovanim vazduhom ili pomeranjem katodne šipke pomoću ekscentra.

Povećanjem brzine mešanja povećava se i granična gustina difuzione struje, pa se oblast radnih gustina struje širi i pomera ka višim vrednostima. Raspodela gustine struje po makroprofilu se u izvesnoj meri pogoršava zbog povećanja radne gustine struje (Đorđević S. i dr., 1998; Đorđević S. 1990).

2.2.5 Uticaj temperature

Povećanje temperature pri ostalim konstantnim uslovima (sastav kupatila i gustina struje), po pravilu smanjuje katodnu prenapetost, što dovodi do nastajanja krupnozrnog taloga. U vezi sa tim dozvoljena gustina struje, a samim tim i brzina procesa pri povećanju temperature, mogu biti znatno uvećani. Povećanje gustine struje omogućava smanjenje dimenzije zrna u talogu čime se kompezuje suprotno dejstvo temperature na strukturu.

Pored toga, gotovo u svim elektrolitičkim procesima, pri povišenju temperature kupatila povećava se katodno iskorišćenje struje (sa izuzetkom hromiranja), umanjuju se unutrašnja naprezanja u talozima i njihova krtost, pa se dobijaju duktilniji talozi. Povećanju temperature se u mnogim slučajevima pribegava sa ciljem: povećanja rastvorljivosti soli koje se koriste, povećanja anodnog iskorišćenje struje, povećanja provodljivosti kupatila i smanjenju količine vodonika koji se uključuje u talog.

Temperatura utiče i na orijentaciju kristala u talogu na taj način što se povećanjem temperature iznad optimalne, smanjuje savršenstvo teksture (Đorđević S. i dr., 1998).

2.2.6 Uticaj stanja površine podloge

Početa faza kristalizacije je jako važna za karakter polikristalnog tela s obzirom na to da su metali polikristalna tela. Metal se u toku elektrodepozicije može taložiti na istorodnu podlogu ili raznorodne podloge.

Pri taloženju na istorodnoj podlozi nastavlja se rast već postojećih kristala (epitaksija).

Pri taloženju na raznorodnoj podlozi pri polarizaciji katode, njen potencijal postaje sve negativniji, tako da se jednog momenta postigne dovoljna prenapetost za obrazovanje trodimenzionalnih jezgara kristala metala koji se taloži, na kojima dalje teče razelektrisanje katjona i ugrađivanje u metalnu rešetku, tako da dalje izdvajanje metala teče na istorodnoj podlozi.

Priprema površine katode je od bitnog značaja za postizanje dobrih rezultata, jer od pripreme površine predmeta zavisi i kvalitet prevlake.

U zavisnosti od krajnjeg cilja vrši se i odgovarajuća priprema površine, ali se u najvećem broju slučajeva postavlja zahtev da predmeti pre unošenja u kadu za galvanizaciju imaju glatku površinu, koja nije masna i prekrivena nevidljivim slojem oksida. Nema univerzalne pripreme, već ona zavisi od vrste metala od koga su predmeti izrađeni. Priprema površine predmeta sastoji se iz: mehaničke, hemijske i elektrohemijske pripreme.

Mehanička priprema može da bude izvedena putem: brušenja i poliranja na mašinama, obradom u dobošima, četkanjem i peskarenjem.

Hemijska priprema može da se sastoji iz: nagrivanja površine kiselinom, hemijskog poliranja metalne površine i dekapiranja površine.

Elektrohemijska priprema se sastoji u: elektrohemijskom nagrivanju površine metala i elektrohemijskom poliranju metalne površine.

Metalne površine pre nanošenja galvanskih prevlaka moraju biti besprekorno čiste, odnosno oslobođene masnoća koje potiču od pasti za poliranje ili dodira ruke. Ovo se može ostvariti čišćenjem: alkalnim sredstvima, emulzionim sredstvima ili organskim rastvaračima (Đorđević S. 1990; Paunović M. i Schlesinger M., 2006).

2.2.7 Prisustvo površinski aktivnih supstanci i koloida

Svojim prisustvom na površini elektrode adsorbovane supstance mogu dovesti do smanjenja brzine hemijske reakcije, odnosno kočenja pojedinih procesa (inhibicija). Supstance koje dovode do inhibicije nazivaju se inhibitorima i od velikog značaja su za galvanotehniku (Đorđević S. i dr., 1998).

2.2.8 Uticaj specifičnih dodataka

Pod specifičnim dodacima podrazumevaju se različita hemijska jedinjenja koja se dodaju u elektrolit u cilju promene izgleda prevlake, osobina ili strukture. Koncentracija dodataka u elektrolitu je veoma mala, ali je njihovo dejstvo veoma izrazito.

Prema ciljevima koji se postižu dodaci mogu biti za: povećanje gustine ili kompaktnosti, povećanje sjaja, poravnanje i efekat poravnanja, promenu fizičkih osobina, promenu mehaničkih osobina, promenu strukture (Đorđević S. i dr., 1998).

2.3 Termodinamički aspekti depozicije zlata iz kompleksa zlata

Termodinamičku osnovu pri taloženju metala iz rastvora jona predstavlja njihov redoks potencijal (Finkelstein N. P. i Hancock R. D., 1970). Za metal M koji u rastvoru postoji u obliku jona M^{z+} , depozicija metala se može predstaviti jednačinom:



a redoks potencijal za ovu reakciju se može izračunati na osnovu Nernstove jednačine:

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{C_M}{C_{M^{z+}}} \quad (4)$$

gde su:

R - univerzalna gasna konstanta $8,314 \left[\frac{J}{mol \cdot K} \right]$,

T - apsolutna temperatura [K],

E° - standardni redoks potencijal [V],

F - Faradejeva konstanta $96485 \left[\frac{C}{mol} \right]$.

Jednačina (4) može se redukovati do:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \cdot \ln[M^{z+}] \quad (5)$$

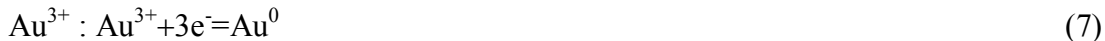
uz uslov $[M]=1$.

Iz jednačine (5) se može zaključiti da pozitivnije vrednosti redoks potencijala povećavaju tendenciju jona M^{z+} ka redukciji to jest taloženju na katodi. Obrnuto, negativnije vrednosti redoks potencijala povećavaju težnju ka povratnoj reakciji to jest rastvaranju metala (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978).

Ako se ovi izrazi primene na taloženje zlata iz Au^+ i Au^{3+} jona, na $t=25^\circ C$, dobijaju se sledeći izrazi za redoks potencijal:



$$E=1,730+0,0591 \cdot \log[Au^+] \quad (6a)$$



$$E=1,498+0,0197 \cdot \log[Au^{3+}] \quad (7a)$$



$$E^0 = - 0,60 \text{ eV} \quad (8a)$$



$$E^0 = - 0,40 \text{ eV} \quad (9a)$$

Međutim, zbog nestabilnosti Au^+ ili Au^{3+} jona odnosno njihovih kompleksa, vrednosti standardnog redoks potencijala se ne mogu direktno meriti, već se izračunavaju na osnovu veze sa promenom Gibsove energije:

$$E^\circ = - \frac{\Delta G}{zF} \quad (10)$$

gde je: ΔG - promena slobodne Gibsove energije

Pored toga što zavisi od standardnog redoks potencijala (E°), redoks potencijal zavisi još i od koncentracije $[Au^+]$, odnosno $[Au^{3+}]$ jona u rastvoru (Finkelstein N. P. i Hancock R. D., 1970).

2.4 Elektrohemijski aspekti taloženja zlata

2.4.1 Iskorišćenje struje i izdvajanje vodonika

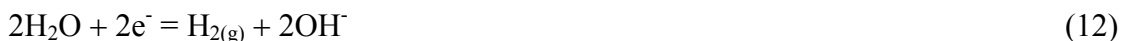
U procesima taloženja metala na katodi može doći do paralelnog izdvajanja vodonika, s obzirom na činjenicu da je potencijal redukcije vodoničnog jona pozitivniji od čitavog niza metala. Izdvajanje vodonika menja osobine prevlake i elektrolita, i smanjuje iskorišćenje struje.

Ravnotežni potencijal (E_h) pri kome postoji termodinamička mogućnost za izdvajanje vodonika, može se izračunati iz Nernstove jednačine, za reakcije:

I. Kisela sredina



II. Alkalna sredina



Ako se uzme u obzir da je:

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (13)$$

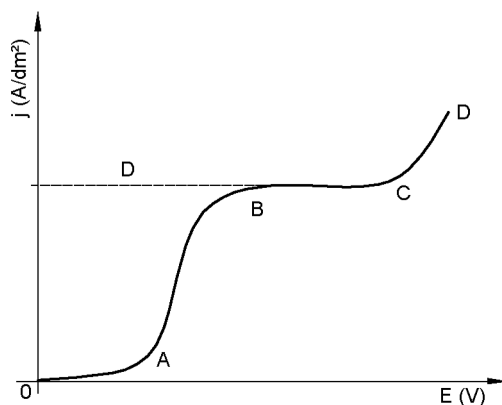
može se pokazati da je:

$$E_h = -0,059pH \quad (14)$$

Potencijal izdvajanja vodonika je funkcija: pH rastvora, gustine struje, prirode elektrolita i materijala katode (Đorđević S. i dr., 1998).

2.4.2 Zavisnost gustina struje-potencijal katode i granična gustina struje

Polarizaciona kriva koja pokazuje zavisnost katodne gustine struje od potencijala katode, sa graničnom gustinom struje, prikazana je na slici 2.4.2.1.



Slika 2.4.2.1. Polarizaciona kriva sa graničnom gustinom struje
(Đorđević S., 1990)

Katodna gustina struje je data izrazom:

$$j_k = K \cdot (C - C_k) = \frac{zFD}{b \sum n} \cdot (C - C_k) \quad (15)$$

gde su:

z - broj e^- u reakciji na elektrodi,

F - Faradejeva konstanta,

D - koeficijent difuzije,

b - debljina difuzionog sloja na katodi,

$\sum n$ - suma prevodnih brojeva jona koji ne reaguju na katodi,

C - koncentracija reagujućih katjona u masi rastvora,

C_k - koncentracija katjona na površini elektrode,

Sa porastom negativnog potencijala na katodi, raste katodna gustina struje a veličina C_k se smanjuje. Pri nekoj gustini struje, veličina C_k postaje jednaka nuli, to jest svi katjoni koji u jedinici vremena dospeju na površinu katode bivaju i razelektrisani. Gustina struje pri kojoj koncentracija katjona na površini katode postaje jednaka nuli, naziva se graničnom gustinom struje. Granična gustina struje je data izrazom:

$$j_k = K \cdot C = \frac{zFD}{b \sum n_k} \cdot C \quad (16)$$

U jednačini (16) na desnoj strani nalaze se samo konstantne veličine za posmatrano stacionarno stanje, pa sledi, da gustina granične struje ne zavisi od napona koji je stavljen na elektrode, odnosno u oblasti granične gustine struje ne važi Omov zakon. Kada gustina struje na katodi, j_k , postane jednaka graničnoj gustini struje, difuziona prenapetost bi trebalo da postane negativno beskonačno velika. Međutim, to se ne može desiti, jer će pri nekom potencijalu katode biti dostignut potencijal redukcije nekog drugog katjona prisutnog u rastvoru i gustina struje na katodi počinje ponovo da raste (deo CD krive na slici 2.4.2.2).

Granična gustina struje raste sa porastom koncentracije jona metala u rastvoru, kao i sa porastom koncentracije kompleksa metala. Sa porastom debljine difuznog sloja, smanjuje se granična gustina struje. Debljina difuznog sloja je kompleksna funkcija: koeficijenta difuzije, viskoziteta fluida i režima strujanja.

2.4.3 Procesi elektrokristalizacije

Na proces elektrokristalizacije se mogu primeniti teorije koje se odnose na kristalizaciju iz parne faze ili kristalizaciju iz rastvora koji su detaljno izučeni (Đorđević S., 1990).

Pri kristalizaciji mogu se razlikovati tri pojedinačna procesa:

- a) nastajanje klica (centara) ili jezgra kristala
- b) rast kristala
- c) povećanje kristala na račun njihovog spajanja

Ovi procesi ne teku strogo jedan za drugim, već teku paralelno, pa je zato proučavanje kinetike veoma otežano, mada je svaki od navedenih procesa ponaosob dobro izučen. Iz tog razloga danas ne postoji potpuna teorija kristalizacije (Đorđević S. i dr., 1998; Paunović M. i Schlesinger M., 2006).

Centri kristalizacije se stvaraju pri negativnoj promeni Gibsove energije. Rast kristala moguć je tek onda kada jezgro ima poluprečnik veći od kritičnog poluprečnika, jer tom slučaju odgovara smanjenje Gibsove energije sistema (Đorđević S. i dr., 1998).

Energija stvaranja jezgara kristala, A_k je data izrazom:

$$A_K = \frac{4\omega\gamma^3V^3}{3n^2 \left[zF(E_{M,M^{z+}} - E_{iM,M^{z+}}) + \Delta\mu_{M^{z+}} + RT \ln \frac{\alpha_{M^{z+}}}{\alpha_{OM^{z+}}} \right]^2} \quad (17)$$

gde su:

ω - član koji zavisi od oblika kristala,

γ - površinski napon,

V - molarna zapremina kristala,

n - broj molova posmatrane supstance,

z - broj elektrona koji učestvuje u reakciji na katodi,

F - Faradejeva konstanta, $E_{M,M^{z+}}$ - ravnotežni elektrodni potencijal metala u rasvoru gde je aktivnost jona $\alpha_{OM^{z+}}$,

$E_{iM,M^{z+}}$ - potencijal katode pri gustini struje i pri aktivnosti jona $\alpha_{M^{z+}}$ koja je manja od one koja odgovara ravnotežnom stanju,

$\Delta\mu_{M^{z+}}$ - razlika hemijskih potencijala jona metala za rastvora sa aktivitetima $\alpha_{M^{z+}}$ i $\alpha_{OM^{z+}}$.

Razlika elektrodnih potencijala predstavlja negativnu vrednost prenapetosti, a s obzirom na to da je katodna prenapetost sama po sebi negativna to vrednost prenapetosti u ovom slučaju ima pozitivan znak.

Analizom jednačine (17) sledi da će energija A_K koja je potrebna za obrazovanje jezgra kristala biti utoliko manja ukoliko je manji površinski napon, i ukoliko je veća prenapetost pri elektrokristalizaciji, pri čemu ova prenapetost može biti bilo koje vrste. Čim je energija obrazovanja kristala manja, verovatnoća njihovog nastajanja je veća. Ovaj zaključak potvrđuje iskustvo, jer se pokazalo da se pri izdvajanju metala na katodi, kada je ono praćeno sa velikom prenapetošću dobija sitnozrna struktura taloga, što se može objasniti nastajanjem velikog broja centara kristalizacije.

Pošto se povećanjem gustine struje može povećati difuziona prenapetost, a isto tako i smanjenjem koncentracije odnosno aktivnosti jona u rastvoru, očigledno je, da se pri

povećanoj gustini struje i smanjenoj koncentraciji katjona treba da dobije sitnozrni kristalni talog. Mešanje elektrolita smanjuje difuzionu prenapetost i dovodi do stvaranja krupnih kristala (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978).

Pri taloženju metala iz rastvora kompleksnih soli opaža se znatna specifična elektrohemijaska prenapetost, pa je ovo razlog smanjenja vrednosti A_K , odnosno velike verovatnoće nastajanja jezgara kristala.

Površinski aktivne supstance mogu da se adsorbuju na površini metala, čime blokiraju aktivna mesta na površini metala, usled čega se smanjuje hemijski potencijal površine metala, a time otežava prelazak naelektrisanja kroz granicu faza, što dovodi do povećanja specifične elektrohemijske prenapetosti na elektrodi. Ove supstance koje svojim prisustvom na površini elektrode otežavaju odigravanje reakcija dobile su naziv inhibitori. Prisustvom inhibitora u elektrolitu, moguće je zbog povećanja prenapetosti smanjiti energiju potrebnu za nastajanje jezgara kristala, čime se dobija sitnozrni talog. Kao inhibitori mogu se koristiti želatin, visokomolekularna organska jedinjenja kao i produkti nastali pri elektrolizi na katodi (Đorđević S., 1990; Popov K. i dr. 2002).

2.4.4 Način depozicije čistog zlata

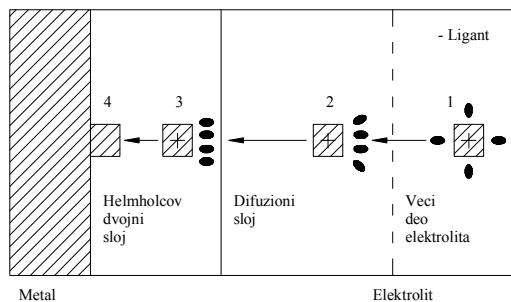
Rast kristala i strukturu elektrodepozita čistog zlata su istraživali Craig sa sardanicima (Craig, S. E., i dr. 1970) i Chah i Sard (Cheh, H. Y. i Sard, R., 1971) kao i Huettner i Sanwald (Huettner, D. J. i Sanwald, R. C., 1972). Craig (Craig S. E. i dr., 1970) je ispitivao taloženje zlata na bakarnim katodama iz četrnaest vrsta elektrolita, od kojih su neki bili sveže pripremljeni a neki su uzeti iz industrijskog pogona. Prevlake zlata debljine 127 μm ispitivane su X-ray, SEM, gravimetrijskim i električnim metodama. Otkriveno je da čistoća, mikrostruktura i prividna gustina zavise od vrste elektrolita i njegove starosti. Stajanjem, odnosno, starenjem elektrolita povećava se sadržaj nečistoća i smanjuje se sadržaj dodataka. Posmatranjem mikrostrukture prevlake nataložene iz vrućeg alkalno-cijanidnog rastvora uočava se usmerena zrnasta struktura sa oštro izraženim granicama zrna. Prevlake dobijene iz kiselih i neutralnih cijanidnih kupatila su tanke i uniformne, struktura je sitnozrna, sa veličinom zrna od $0,2\div 5 \mu\text{m}$ i granicama zrna koje nisu oštro izražene (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978).

Kristalna zrna izdvojena na početku taloženja orjentišu se u pravcu ravni (111), a nakon toga orjentišu se u pravcu (311).

2.4.5 Proces depozicije čistog zlata

U svojim istraživanjima Peter Wilkinson je pokušao da objasni proces depozicije zlata (Wilkinson P., 1986).

Na slici 2.4.5.1 prikazan je šematski dijagram o tome šta se misli da se događa tokom depozicije zlata iz rastvora jednog od njegovih kompleksa. Katoda privlači uglavnom pozitivne jone u regionu u blizini površine koji je poznat kao Helmholtzov dvojni sloj. Pored toga, negativno naelektrisani kompleksni joni, kao što su $Au(CN)_2^-$ joni prisutni u zlatu (I) cijanidnim kupatilima, koji se približavaju ovom sloju postaju polarizovani u električnom polju katode. Distribucija liganada oko metala je deformisana i pomaže difuziju kompleksnih jona u Helmholtzov sloj. Konačno, unutar Helmholtzovog sloja kompleks se razlaže. Njegovi ligandni joni ili molekuli su oslobođeni i metal se pojavljuje u obliku pozitivno naelektrisanog katjona metala koji se deponuje kao atom metala na katodi (Wilkinson P., 1986).



Slika 2.4.5.1 Šematski prikaz dijagrama procesa depozicije zlata (Wilkinson P., 1986)

U principu, glavna reakcija electrodepozicije zlata iz elektrolita koji sadrže cijanide, sulfite ili tiosulfate kao komplekse jednovalentnog zlata je:



Za homogene reverzibilne reakcije zakon ravnoteže diktira da je:

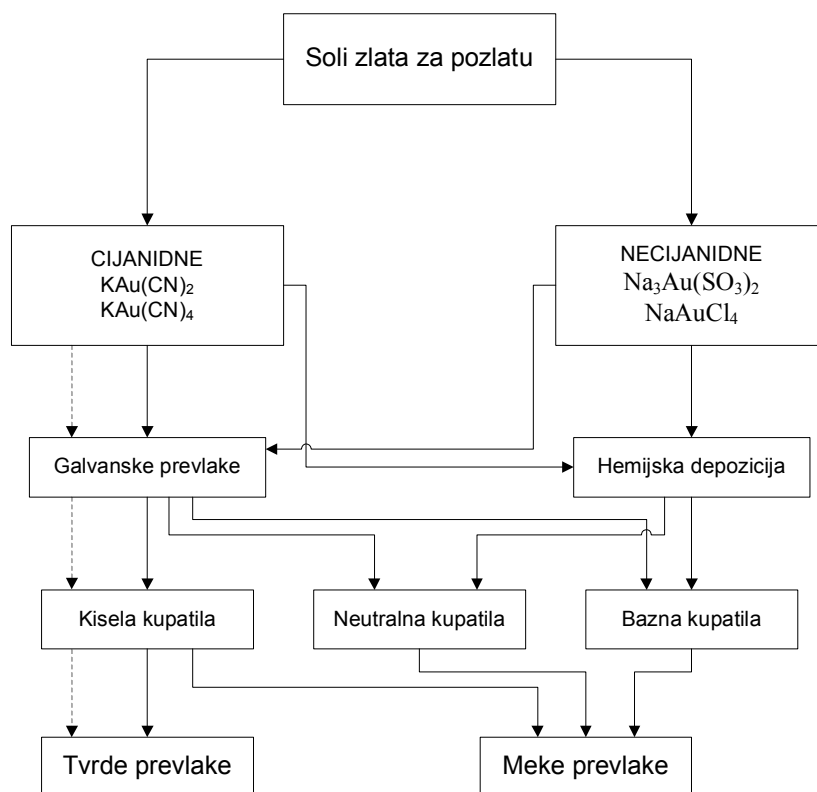
$$\frac{[Au(I)_{komplex}]}{[Au][kompleks]} = \beta \quad (19)$$

gde su $[Au]$, $[kompleks]$ i $[Au(I)_{kompleks}]$ koncentracije jona zlata, jona kompleksa i kompleksa zlata u rastvoru. Konstanta β predstavlja konstantu stabilnosti i daje meru stabilnosti kompleksa. Sve dok se disproporcijacija zlata u elektrolitu kontroliše koncentracijom kompleksa zlata, poznavanje konstante stabilnosti kompleksa je od suštinskog značaja za određivanje stabilnosti kupatila (Liew M. i dr., 2003).

3. LITERATURNI PREGLED KUPATILO ZA POZLAĆIVANJE I ANALIZA DOSADAŠNJIH ISTRAŽIVANJA

3.1 Uvod

Kupatila za pozlaćivanje mogu se svrstati u različite kategorije u zavisnosti od toga koje soli zlata se koriste, reakcionog mehanizma, pH vrednosti kupatila, kao i osobina dobijenih depozita (Kato M. i Okinaka Y., 2004).



Slika 3.1.1 Podela kupatila za pozlaćivanje

Osnovna podela kupatila za pozlaćivanje je na cijanidna i necijanidna.

U upotrebi su kisela, neutralna i alkalna elektrolitička cijanidna kupatila iz kojih se može deponovati tvrdo i meko zlato. S druge strane, necijanida kupatila mogu biti u upotrebi samo kao neutralana ili alkalna uz ograničenu primenu samo na prevlake mekog zlata. Tvrda pozlata može da se dobije samo iz cijanidnih kupatila (Đorđević S., 1998).

Tvrde prevlake zlata mogu se deponovati samo iz elektrolitičkih cijanidnih kupatila, dok tvrde prevlake zlata iz cijanidnih kupatila hemijskim postupkom nisu dobijene (Kato M. i Okinaka Y., 2004).

3.2 Cijanidna kupatila

Praktično sva kupatila za prevlake zlata koja se danas koriste, bilo dekorativne ili tvrde, zasnovana su na cijanidnom kompleksu jednovalentnog zlata, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, a osnovna so za ova kupatila je $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Za razliku od cijanidnih kompleksa drugih metala cijanidni kompleks zlata stabilan je i u kiseloj sredini i do približno pH vrednosti od 3. Ova osobina kompleksa zlata u kupatilima počela je da se koristi tek od 1950. godine. Cijanidna kupatila za sve prevlake drugih metala moraju biti alkalna, jer ako bi kupatilo postalo kiselo došlo bi do razlaganja kompleksa i oslobađanja otrovnog gasa HCN (Đorđević i dr., 1998).

Elektrolitička cijanidna kupatila u upotrebi su kao kisela (pH = 3-6), neutralna (pH = 6-8,5) ili alkalna (pH = 8,5-13) u kojima zlato može biti jednovalentno ili trovalentno i mogu se koristiti za depoziciju tvrdih i mekih prevlaka zlata. Sa druge strane, necijanida kupatila mogu biti u upotrebi samo kao neutralna ili alkalna za hemijsko ili elektrohemijsko pozlaćivanje uz ograničenu primenu samo na prevlake mekog zlata. Tvrda pozlata može da se dobije samo iz cijanidnih kupatila (Đorđević i dr., 1998; Kato M. i Okinaka Y., 2004).

Cijanidna kupatila u svom sastavu sadrže:

- Osnovnu so AuCN , nerastvornu u vodi, ali rastvornu u rastvorima kalijum-cijanida. Danas se u prodaji može naći dvojnja so $\text{KAu}(\text{CN})_2$ koja disosuje u vodenom rastvoru dajući anjon $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ koji predstavlja veoma stabilan kompleks.

- Slobodni kalijum-cijanid koji služi da stabilizuje komplekse, umanju mogućnost taloženja prisutnih stranih katjona sa kojima obrazuje stabilne komplekse, a takođe smanjuje i mogućnost cementacije zlata. Slobodan cijanid omogućuje rastvaranje anoda od zlata, povećava električnu provodljivost i taložnu moć kupatila.
- Supstance za povećanje električne provodljivosti kupatila (K_2CO_3 i KOH).

Kalijum-karbonat povećava električnu provodljivost i taložnu moć kupatila, ali se ne sme dozvoliti da mu koncentracija poraste znatno iznad dozvoljene vrednosti. Višak se može odstraniti pomoću barijum-cijanida. Staloženi barijum-karbonat se odvaja filtriranjem i dobro ispira da se smanji gubitak u zlatu.

Fosfati imaju sličnu ulogu, a pored toga služe i kao puferske supstance sprečavajući nagle promene pH vrednosti.

Kalijum-hidroksid povećava električnu provodljivost kupatila i sprečava anodnu oksidaciju cijanidnog jona. Potreban je takođe u cilju rastvaranja nekih organskih i neorganskih jedinjenja koja predstavljaju dodatke za sjaj prevlake.

- Neorganski dodaci za sjaj (katjoni metala) talože se sa zlatom, menjaju boju i tvrdoću prevlake. Organski dodaci za sjaj mogu se, a ne moraju, taložiti sa zlatom. Svi dodaci za sjaj prevlake smanjuju gustinu staloženog zlata (Đorđević i dr., 1998).

3.2.1 Alkalna cijanidna kupatila

Alkalna cijanidna kupatila su u upotrebi na visokim pH vrednostima uz višak slobodnog cijanida. Koncentracija kalijum zlatog cijanida u kupatilima (pri niskim gustinama struje) kreće se najčešće u granicama od 2 do 12 g/dm³, pri čemu je najčešće korišćena koncentracija 6 g/dm³. Sastav alkalnih cijanidnih kupatila koja su u upotrebi pri niskim gustinama struje prikazan je u tabeli 3.2.1.1 (Kohl P., 2010).

Kalijum cijanid se najčešće koristi kao izvor slobidnih cijanida u ovim kupatilima. S obzirom na to da je u kupatilu već prisutan slobodan cijanid, cijanid oslobođen tokom taloženja značajno ne menja koncentraciju cijanida u kupatilu, tako da promene

Nernstovog redukcionog potencijala Au (I) cijanida zbog akumulacije slobodnih cijanida (čak i u blizina površini elektrode) ne postoje. Pri niskim pH vrednostima kupatila, velike promene u koncentraciji slobodnih cijanida na površini elektroda imaju mnoge posledice uključujući i promene redukcionog potencijala tokom depozicije. Višak cijanida obezbeđuje upotrebu zlatnih anoda za korekciju koncentracije zlata u elektrolitu:

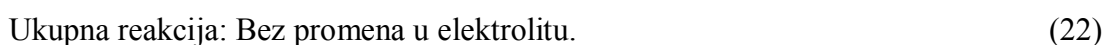


Tabela 3.2.1.1 Sastav alkalnih cijanidnih kupatila (Kohl P., 2010)

Sastav kupatila	Alkalna cijanidna kupatila	
	Rack	Barrel
KAu(CN) ₂ (g/dm ³)	12	6
KCN (g/dm ³)	20	30
K ₂ HPO ₄ (g/dm ³)	20	30
KH ₂ PO ₄ (g/dm ³)	-	-
K ₂ CO ₃ (g/dm ³)	20	30
K ₂ H citrat (g/dm ³)	-	-
t (°C)	50-60	50-60
j (mA/cm ²)	1-5	1-5
pH	11,0-11,5	11,0-11,5

**pH kupatila može se menjati tokom rada (za korekciju pH vrednosti može se koristiti limunska kiselina ili kalijum-hidroksid)*

Nerastvorne, dimenziono stabilne anode se najčešće koriste u kupatilima za pozlatu (platinirani titan ili nerđajući čelik). Kiseonik i vodonik su dominantni proizvodi kod upotrebe dimenziono stabilnih anoda.

Nerastvorna anoda je pogodna za upotrebu jer je distribucija struje na katodi reproduktivna i stabilna tokom dužeg vremenskog perioda. Takođe ovakva anoda je otporna na koroziju i menja se prilikom zamene kupatila.

Katodno iskorišćenje struje za deponovanje metala iz alkalnih kupatila može dostići vrednost od 90-100% pri adekvatnom sadržaju zlata u kupatilu i odgovarajuće mešanje (Lee T. W., 1963; Winters E. D., 1972). Na primer, iskorišćenje struje od 100% postignuto je pri gustini struje od 10 mA/cm^2 , koncentraciji KAu(CN)_2 od 12 g/dm^3 uz blago mešanje. Smanjenjem koncentracije KAu(CN)_2 na 4 g/dm^3 , iskorišćenje struje je smanjeno na 50% (Lee T. W., 1963).

Optimalna radna temperatura kupatila je $10\text{-}15^\circ\text{C}$. Kodepozicija nečistoća sa zlatom (na primer antimona) povećava čvrstoću i sjaj depozita (Losi S.A., 1972). Kodepozicija srebra, nikla, bakra, kobalta sa zlatom koristi se za menjanje boje depozita. Ovaj efekat se koristi uglavnom za dekorativne svrhe.

Alkalna kupatila generalno nisu kompatibilna sa mnogim polimerima koji se koriste u industriji mikroelektronike. Visoka vrednost pH i visoka koncentracije cijanida degradira osetljivost na svetlost i organske laminate. Iz tog razloga došlo je do značajnijeg rada na razvijanju neutralne pH formulacije. Meki depozit zlata ("soft gold") iz alkalnih elektrolita nisu prihvatljivi za klizne elektronske kontakte u telefonima, gde je otpornost na habanje kritična (Kohl P., 2010).

Ova kupatila se vrlo retko koriste za proizvodnju nakita zbog depozita koji ne mogu da obezbede mehaničke osobine potrebne za normalno korišćenje kome su ovi predmeti izloženi. Ipak, treba napomenuti da se sjajni depoziti čistog zlata mogu dobiti, na primer dodavanjem rastvoru takozvanog turskog crvenog ulja (sulfonovano ricinusovo ulje), zajedno sa kalijum ksantatom i/ili merkaptanom kao što je merkaptobenzotriazol. U ovom slučaju, procenat slobodnih cijanida u rastvoru trebalo bi da bude srazmerno visok (najmanje 50 g/dm^3). Radna temperatura ovih rastvora je između 60 i 80°C . Tursko crveno ulje može biti zamenjeno drugim tensioaktivnim jedinjenjima, posebno fosfornim dodacima za kvašenje ALKAPENT tipa (Basquias G., 1982). Prisustvo arsena u rastvorima u koncentraciji od nekoliko ppm-a povećava sjaj depozita zlata (Basquias G., 1982).

Osnovna posledica viška cijanida $Au(CN)_2^-$ u kupatilima je smanjena koncentracija slobodnih (to jest vodeno kompleksnih) Au^+ jona, i prema tome sniženje potencijala elektrodepozicije Au. Pored toga, višak cijanida ima i niz drugih posledica: povećava taložnu moć (moć raspodele) elektrolita kao i provodljivost kupatila (Lowenheim F. A., 1974) a takođe ima i značajan uticaj na strukturu istaloženog metala. Speter i Mermillod (Speter V. i Mermillod J., 1955) su otkrili da je depozit Au dobijen pri malom višku cijanida krupnokristalast, razgranat i relativno neugledan. Kako je višak CN^- rastao, talozi su prvo postajali glatki i gubio se njihov kristalast izgled, ali su kasnije ponovo postajali krupnokristalasti.

Najbolji rezultati su dobijeni sa molskim odnosom $CN^-:Au=20:1$ nezavisno od koncentracije zlata. Do sličnih rezultata su došli i Gore i Seegmiller. Čak i pod optimalnim uslovima, međutim, prevlake od čistog zlata iz takvih kupatila teže krupnokristalastom obliku i mat izgledu, pa moraju biti osvetljene (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978).

Ovi neposredni efekti viška cijanida pri depoziciji zlata iz $Au(CN)_2^-$ rastvora su manje izraženi u odnosu na sekundarne efekte kao što su stvaranje i nagomilavanje produkata razaranja cijanida, formata, karbonata, uree, amonijaka i "polimernih materijala". Oni nastaju procesima hidrolize i anodne oksidacije pri čemu je anodna oksidacija naročito izražena u vrućim kupatilima. Pregled ovog procesa je dao Raul (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978).

Tipičan sastav alkalnih cijanidnih kupatila, prema različitim izvorima je dat u tabeli 3.2.1.2 (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978).

Tabela 3.2.1.2 Sastav alkalnih cijanidnih elektrolita

(Rapson W. S. i Groenewald T., 1978)

Komponente	(Schneider E. B., Lindell M. E., 1969)	(Edson G., 1969)	(Lowenheim, F. A., 1974)	(Lowenheim, F. A., 1974)
Au (kao $\text{KAu}(\text{CN})_2$) (g/dm^3)	56	40	41	82
KCN (g/dm^3)	60	7,5	20	30
Provodljivost ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	-	-	20	30
K_2HPO_4 (ili $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) (g/dm^3)	-	-	K_2HPO_4	K_2HPO_4
K_2CO_3 (g/dm^3)	-	-	20	30
KOH (g/dm^3)	-	40	-	-
pH	10,5-11,5	>13	11-11,5	11-11,5
t ($^\circ\text{C}$)	60	75	50-60	50-65
j (A/dm^2)	1	4,5	0,1-0,5	0,1-0,5
Dodatak za kvašenje* (g/dm^3)	0,1	-	-	-

* Alkalna so pentafluoro oktanske kiseline

3.2.2 Kisela cijanidna kupatila

Kisela cijanidna kupatila su prvobitno razvijena za potrebe elektronike, posebno za pozlaćivanje ivica i rupa štampanih ploča i pozlaćivanje plastičnih supstrata koji ne bi mogli da izdrže ni visoke temperature ni baznost tradicionalnih cijanidnih kupatila. Od tada, pozlata iz kiselih cijanidnih elektrolita je našla široku primenu u proizvodnji nakita, delom zbog visoke otpornosti depozita na habanje i koroziju, a delom i zbog jedinstvenog sjaja prevlake debljine nekoliko mikrometara (Basquias G., 1980).

Kao i kod neutralnih cijanidnih kupatila i kod ove vrste kupatila postoji težnja za tvrdom i sjajnom prevlakom. Prva kupatila ovog tipa su se koristila za dobijanje legura zlata. U prvim kupatilima ovog tipa ulogu pufera su imale organske kiseline, najčešće

limunska kiselina odnosno njene soli. Pored uloge pufera, organske kiseline obrazuju komplekse sa različitim metalima što je od velikog značaja. U cilju dobijanja ravne i tvrde prevlake koriste se različiti dodaci, kao što su na primer: talijum (Duva R. i Simonian, A., 1971) (za poravnanje i sjaj), arsen, hidrazin-sulfat (Duva R. i Foulke D. G., 1964; Rapson W. S. i Groenewald T., 1978).

Kisela cijanidna kupatila koja sadrže i druge metale obično koriste citrate kao pufer i koriste se na pH 4.

Kupatila sa niskom pH vrednošću su prvobitno razvijena za industriju nakita a sada su našla široku primenu u elektronskoj industriji za kontaktne površine, zaštitu od korozije, kontaktne veze i specijalne elektroforming procese. pH omogućava korišćenje fotorezistencijalnih i drugih polimera.

Anode u ovim kupatilima su obično od platiniranog titana, zlata ili pozlaćenog titana.

Upotreba anoda od nerđajućeg čelika i ugljenika pokazala se kao nepovoljna zbog kontaminacije elektrolita. Upotreba nerastvornih anoda zahteva korekciju elektrolita dodavanjem $\text{KAu}(\text{CN})_2$ u cilju održavanja konstantne koncentracije zlata i održavanja pH vrednosti elektrolita (Kohl P., 2010).

Svetli, tvrdi depoziti mogu biti dobijeni iz alkalnih i kiselih cijanidnih kupatila koja sadrže kobalt, nikl, indijum, srebro, arsen ili kadmijum. Međutim, najpouzdaniji konektori su dobijeni iz kiselih cijanidnih kupatila sa niklom ili kobaltom, (Leeds J.M. i Clarke M., 1969; Fairweather W. A., 1986; Angerer H. i Ibl N., 1979). Tipičan opseg koncentracija je kod ovih kupatila je sledeći:

- $\text{KAu}(\text{CN})_2$: 12-15 g/dm³,
- Limunska kiselina: 90-115 g/dm³,
- Kobalt (u obliku acetata ili sulfata): 0,07-0,112 g/dm³,
- pH (podešava se KOH): 3,6 - 4,7;
- Temperatura: 40-65°C (Okinaka Y. i dr., 1978).

Korekcija pH vrednosti (pH=4,0) vrši se dodavanjem KOH. Iz elektrolita sa koncentracijom kalijum-hidroksida od 50 g/dm³ dobijaju se čisti depoziti uz iskorišćenje struje od skoro 100% (Ren X.M., i dr. 2000; Chu D. i Jiang R., 2002). Žuta

boja koja se pojavljuje u kadi se pripisuje formiranju kompleksa $[Co(CN)_6]^{3-}$ (Okinaka Y. i dr., 1978).

Tipični sastavi ovih kupatila dati su u tabeli 3.2.2.1.

Tabela 3.2.2.1 Sastav kiselih cijanidnih kupatila (Kohl P., 2010)

Sastav kupatila	Kisela cijanidna kupatila	
	Rack	Barrel
$KAu(CN)_2$ (g/dm ³)	20	20
KCN (g/dm ³)	-	-
K_2HPO_4 (g/dm ³)	40	40
KH_2PO_4 (g/dm ³)	-	-
K_2CO_3 (g/dm ³)	-	-
K_2H citrat (g/dm ³)	50	50
t (°C)	60-70	60-70
j (mA/cm ²)	1-2	4-6
pH	4-5,8*	4-5,8*

* pH kupatila može se menjati tokom rada (za korekciju pH vrednosti može se koristiti limunska kiselina ili kalijum-hidroksid)

3.2.3 Neutralna cijanidna kupatila

Mat odnosno polu-sjajni depoziti zlata dobijeni iz rastvora $Au(CN)_2^-$ u prisustvu viška cijanida se kao takvi ne mogu upotrebiti u mnogim oblastima. Iz tog razloga je počelo istraživanje sjajnih i čistih depozita zlata iz rastvora $Au(CN)_2^-$ u odsustvu viška cijanida (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978).

Prva kupatila ovog tipa nazvana su neutralnim kupatilima i imala su opseg pH od 5,5 - 8,0. Ovaj tip kupatila su istraživali Harrison i Thompson (Harrison, J. A. i Thompson, J., 1972) i Spreter i Mermillod (Spreter V. i Mermillod J., 1955). Ona se koriste pri pozlaćivanju u bubnju (Nobel F. I. i Thomson D. W., 1970) s obzirom da imaju dobru

moć raspodele struje kao i raspodele metala, a dobijene prevlake su sjajne, glatke i otporne na koroziju.

Neutralna cijanidna kupatila pokazuju širi spektar fizičkih i hemijskih osobina u odnosu na alkalna kupatila. Depoziti dobijeni kodepozicijom zlata sa drugim metalima iz kiselih kupatila (opisani u poglavlju -3.2.2) imaju veću tvrdoću. Tvrdoća je rezultat smanjenja veličine zrna zlata izazvanog povećanjem brzine nukleacije legirajućih metala. Iako su legirajući metali jako korisni za povećane tvrdoće zlata dobijenog iz neutralnih cijanidnih kupatila, uočeno je da se tvrdo zlato (kao i meko), može formirati iz neutralnih kupatila pažljivom selekcijom parametara depozicije bez upotrebe aditiva. Za formiranje neutralnih alkalnih kupatila koristi se ista so zlata kao i kod alkalnih i kiselih kupatila - $\text{KAu}(\text{CN})_2$. Neutralana cijanidna kupatila i odsustvo slobodnih cijanida čine čine ovu formulaciju poželjnijom za upotrebu. Sastav neutralnih cijanidnih kupatila je dat u tabeli 3.2.3.1 (Kohl P., 2010).

Neutralna kupatila prikazana u tabeli 3.2.3.1 proizvode čisto, meko zlato na relativno niskim gustinama struje, obično $2\text{-}5\text{ mA/cm}^2$ i $60\text{-}70^\circ\text{C}$. U ovim kupatilima fosfatne soli služe samo kao noseći elektrolit i za kontrolu pH, tako da nije potrebna stroga kontrola njihove koncentracije (Kohl P., 2010).

Kupatilo za depoziciju tvrdog zlata bez aditiva (AFHG) može biti proizvedeno iz neutralnog kupatila uz korišćenje fosfata, kao što je prikazano u Tabeli 3.2.3.2 (Kohl P. i dr. 1980).

Prednosti AFHG kupatila u odnosu na kupatila sa kobaltom ili niklom su:

- nema potrebe za kontrolom koncentracije aditiva,
- visoko iskorišćenje struje,
- veća tolerancija na prisustvo teških metala kao nečistoća zbog nerastvorljivosti mnogih fosfata metala,
- visoka duktilnost i termički stabilna otpornost na kontakt za elektronske komponente.

Tabela 3.2.3.1 Sastav neutralnih cijanidnih kupatila (Kohl P., 2010)

Sastav kupatila	Neutralna cijanidna kupatila	
	Rack	Barrel
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ (g/dm ³)	20	20
KCN (g/dm ³)	-	-
K_2HPO_4 (g/dm ³)	40	40
KH_2PO_4 (g/dm ³)	10	10
K_2CO_3 (g/dm ³)	-	-
K_2H citrat (g/dm ³)	-	-
t (°C)	60-70	60-70
j (mA/cm ²)	0,7-2	4-6
pH	6-8	6-8

* pH kupatila može se menjati tokom rada (za korekciju pH vrednosti može se koristiti limunska kiselina ili kalijum-hidroksid)

Tabela 3.2.3.2 Sastav i uslovi depozicije zlata neutralnih cijanidnih kupatila bez aditiva (Kohl P., 2010)

Sastav kupatila	Alkalna cijanidna kupatila	
	Male brzine depozicije	Velike brzine depozicije
$\text{KAu}(\text{CN})_2$ (g/dm ³)	40	44-59
K_2HPO_4 (g/dm ³)	100	100
pH (KOH i H_3PO_4)	4,3-4,5	6,5-7,5
t (°C)	25±2	40±2
Agitation	Blago	Brzo
j (mA/cm ²)	10-20	200-300

3.2.4 Zlato (I) cijanidna kupatila

Zlato (I) cijanidna kupatila mogu da se koriste pod alkalnim, neutralnim ili kiselim uslovima. Opseg korišćenja zlato (I)-cijanidnog kupatila u kiseloj sredini je ograničen, zbog tendencije $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kompleksa da se raspada na pH ispod oko 3 sa precipitacijom AuCN prema reakciji:



Polarografske i potencimetrijske studije su pokazale da se zlato (III) - cijanidni kompleks $\text{Au}(\text{CN})_4^-$ formira u kiselim zlato (I) cijanidnim kupatilima tokom rada, verovatno oksidacijom na anodi. Važno je da se primeti da svako zlato oksidovano do trovalentnog stanja na ovaj način nije dostupno mogućnosti za nanošenje na katodi, jer se prvenstveno formira zlato (I) i izdvaja vodonik. Efikasnost kupatila zbog toga opada, ne zato što se nešto zlata od zlata (III)-cijanida deponuje, već zato što se efektivna koncentracija zlato (I) cijanida u kupatilu smanjuje.

Moderna kisela zlato (I) cijanidna kupatila su stoga formulisana sa dodatkom blagog redukujućeg agensa u cilju da minimiziraju formiranje zlato (III) cijanida. Kako je zlato (III) kompleks veoma stabilan, bolje je sprečiti njegovo formiranje nego ga redukovati nazad u zlato (I) cijanid (Wilkinson P., 1986).

3.2.5 Zlato (III) cijanidna kupatila

Kao što je već navedeno, kisela zlato (I) cijanidna kupatila obično se koriste pri pH vrednostima između 3,5 i 5. Ona ne mogu da rade na pH vrednostima manjim od 3,5 jer u takvim uslovima kiselosti zlato se taloži kao AuCN. Štaviše, depoziti zlata formirani iz kiselih zlato (I) - cijanidnih kupatila imaju malu duktilnost tako da se istaloženi depoziti ne mogu naknadno deformisati bez rizika od razvijanja pukotina na površini prevlake. Ova i druga ograničenja kiselih zlato (I) - cijanidnih kupatila su podstakla istraživanja taloženja zlata iz zlato (III) - cijanidnih kupatila u poslednjih nekoliko godina (Wilkinson P., 1986)

Metod za pripremu $\text{HAu}(\text{CN})_4$ i formulaciju kupatila za pozlatu na osnovu ovog kompleksa zlata su opisani još 1971. godine (Freedman E. i Shea J.N, 1971). Utvrđeno je da ova kupatila daju prevlake odličnih karakteristika pri pH vrednosti od 0,1 do 5,0 i

daju optimalne performanse u opsegu pH 1,0 do 3,0. Ona obično sadrže kompleks zlata, citrat, fosfate ili tartarate, slabe organske kiseline i mineralne kiseline kao što je fosforna kiselina (Freedman E. i Shea J., 1971).

Godine 1979. objavljeni su rezultati pozlaćivanja nerđajućeg čelika, kao podloge, iz zlato (III) - cijanidnog kupatila. Kalijum nitrat je korišćen kao elektrolit u ovim kupatilima i etilendiamin hidrohlorid, kao kompleksirajući agens. Nikl, kobalt, bakar, kalaj i indijum mogu biti uključeni kao legirajući elementi i poželjno je da kupatila rade na pH manjim od 1,5 (Fletcher A. i Moriarty W.L., 1979).

Zlato (III) - cijanid se neposredno formirao zagrevanjem rastvora koji sadrži KAuCl_4 , KNO_3 i KCN , uz pH vrednost koja je kasnije korigovana dodavanjem HCl . To je dovelo do izdvajanja hlora na anodi i teških problema korozije, tako da značajano iskorišćavanje patenta nije postignuto, iako je legura zlato-kalaj koja se dobijala iz ovog kupatila bila u sve većoj upotrebi (Oxy Metal Industries, 1976). Istraživanja o galvanskoj depoziciji zlata i legura zlata iz kupatila koja su zasnovana na kalijum zlato (III) - cijanidu su rezultirala formulisanjem kupatila bez hlorida koja su imala ograničenu primenu za posebne svrhe. Ne samo da su depoziti sjajni, tvrdi i relativno slobodni od nemetalnih komponenti, nego su takođe i relativno rastegljivi i bez pora. Oni imaju nizak kontaktni otpor, na koga ne utiče toplota (Zilske W., 1981; Deuber J.M. i Leubke H.J., 1985).

Ove osobine mogu biti modifikovane dodavanjem legirajućih metala kao što su Co, Ni, In, Sn, Zn ili Cd. Ostale komponente kupatila mogu da sadrže amine, amino kiseline ili fosfornu kiselinu, sa preporučljivom pH vrednošću između 0,6 i 2,0 uz dodavanje fosforne kiseline ili sumporne kiseline ili mešavine ove dve kiseline, kao i limunske kiseline, fosfata ili sulfata. Dodavanje hlorida u ovim kupatilima treba izbeći po svaku cenu.

Druga zlato (III)-cijanidna kupatila se ne koriste komercijalno u velikoj meri. Depoziti koje ova kupatila mogu da obezbede ne mogu naći primenu u elektronici jer je njihova otpornost na habanje manja u odnosu na postojeće pozlaćene kontakte. Takođe, brzina taloženja kod njih je mala, tako da ne mogu da se koriste na savremenoj opremi, jer su korozivni (Arakawa K.K., 1981).

Pored pomenutih kupatila bez hlorida, druga savremena zlato (III)-kupatila su komercijalno dostupna bez obzira što sadrže hloride jer sadrže supstance koje sprečavaju formiranje hlora na anodi (Arakawa K.K., 1981).

Trenutno zlato (III)/kobalt i zlato (III)/nikl kupatila se koriste za galvanizaciju hromiranih čelika sa „strike“ („flash“) prevlakom od zlata (oko 0,1 μm debljine). Zlato (III)/indijum kupatila su takođe razvijena za proizvodnju depozita pogodnih za dekorativne aplikacije na takvim podlogama, gde su poželjne ekstremno svetlo žute boje (Arakawa K.K., 1981).

3.3 Necijanidna kupatila

Tradicionalno, prevlake zlata se dobijaju iz cijanidnih elektrolita, gde je (Au^+) u kompleksu sa cijanidom (CN^-). Cijanidni elektroliti su izuzetno stabilni, konstanta stabilnosti AuCN iznosi oko 10^{38} . Međutim, u vezi sa bezbednošću i odlaganjem otpadnih voda prisutna je rastuća briga u pogledu primene procesa na bazi cijanida (Roy S., 2009). Pozlaćivanje iz cijanidnih elektrolita kotira se kao tehnologija visokog rizika sa opšteg ekološkog aspekta. Osnovni nedostaci upotrebe cijanidnih kompleksa su:

- Prisustvo cijanida u rastvorima, otpadnim vodama i atmosferi postavlja pitanje ekologije i zaštite na radu (pre svega sigurnosti).
- Negativni redoks potencijal otežava formulaciju hemijskog kupatila.
- Niska gustina struje izmene cijanidnih kompleksa limitira brzinu depozicije.

Često se koriste kupatila sa visokim pH da bi se izbeglo neželjeno izdvajanje HCN. Stoga alkalna zlatno cijanidna kupatila sadrže višak cijanida u cilju održavanja konstantne koncentracije cijanida. Ovaj višak cijanida pomera redoks potencijal u još negativniju oblast, što zahteva redukcionni agens sa veoma negativnim redoks potencijalom. Ove mane kupatila sa zlatnim cijanidom su motivisale istraživanje alternativnih zlatnih kompleksa. Sastav elektrolita za nanošenje dekorativnih prevlaka zlata koji ne sadrže cijanide uglavnom bazira na kompleksu zlata sa nekim jedinjenjem. Njihova upotreba, međutim još uvek nije našla zadovoljavajuću industrijsku primenu zbog male konstante stabilnosti, što se manifestuje raspadanjem kompleksa i izdvajanjem elementarnog zlata iz elektrolita (Trujić V. i dr., 2009; Trujić V. i dr., 2010).

U ovom radu dat je literaturni pregled sledećih necijanidnih kupatila:

- Sulfitna i aminosulfitna kupatila
- Au (I) tiosulfatna kupatila
- Tiosulfatno-sulfitna kupatila
- Kupatila na nazi tiouree
- Kupatila sa askorbinskom kiselinom
- Kupatila bez redukujućeg agensa
- Au (III) halogenidna kupatila
- Au (I) tiomalatna kupatila
- Ostala kupatila

kao i prethodni sopstveni rezultati laboratorijskih istraživanja organskog kompleksa zlata na bazi merkaptotriazola.

3.3.1 Sulfitna i aminosulfitna kupatila

Upotreba sulfitnog kompleksa zlata poznata je još od 1842. godine (Dauksher W. J. i dr., 1994), i predstavlja najčešće korišćen kompleks za depoziciju zlata kao alternativa za cijanidne elektrolite. To je netoksičan elektrolit pogodan za depoziciju mekog zlata u industriji mikroelektronike. Iz sulfitnih kupatila mogu se dobiti fine, glatke, sjajne i duktilne prevlake zlata (Liew M. J. i dr., 2003).

Za primenu u industriji mikroelektronike i optoelektronike sulfitna kupatila poseduju nekoliko važnih prednosti u odnosu cijanida kupatila. Na primer, ona imaju bolju moć raspodele od cijanidnih kupatila što dovodi do bolje uniformnosti duž silikonskih vafera. U principu, depoziti na ispupčenjima silikonskih vafera iz sulfitnih kupatila imaju odličan oblik, uniformnu visinu i malu hrapavost (Gemmler A. i dr., 1994).

Kompleksi Au^+ i Au^{3+} u sulfitnoj sredini su tipa $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ odnosno $[\text{Au}(\text{SO}_3)_4]^{5-}$. Mada je godinama pokušavano, još uvek ne postoje jednoznačni podaci o pripremi kompleksa $[\text{Au}(\text{SO}_3)_2]^{3-}$ u čistom stanju. Oddo i Mingoia, su izolovali čist $\text{Na}_5[\text{Au}^{\text{III}}(\text{SO}_3)_4] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Au (III) kompleks ovog tipa je tamno žute boje sa crveno-

zelenom fluorescencijom. Postojanje "čistog" sulfitnog kupatila kompleksa $Au(SO_3)_2^{3-}$ čini ovaj kompleks normalno primenljivim (Oddo B. i Mangioia Q., 1927).

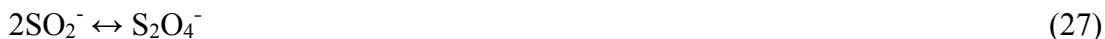
U kupatilu na bazi sulfita, zlato postoji u obliku $[Au(SO_3)_2]^{3-}$. Konstanta stabilnosti, β , sulfitnog kompleksa je oko 10^{10} . Tokom stajanja, višak sulfita u rastvoru ima tendenciju spontanog razlaganja da bi se formirao talog metalnog zlata i sulfitnog jona sledećom reakcijom disproporcionacije:



Sam jon sulfita može da se razlaže (po reakciji 26) formirajući pri tome hidroksilni jon. Ova ravnoteža zavisi od pH:



Na pH 7,0 ravnoteža u reakciji (27) pomera se u desno, tako oslobađajući SO_2 . Druga reakcija je katodna redukcija sulfita do ditiona, S_2O_4 , što u procesu elektrolize može dovesti do smanjenja hemijske redukcije jona zlata do metalnog zlata:



Povećanje stabilnosti sulfitnih kupatila postiže se povećanjem pH vrednosti kupatila na $pH \geq 8$, kao što je opisano u literaturi (Liew M.J. i dr., 2003).

U cilju sprečavanja nestabilnost kupatila koja proizilazi iz ove reakcije, sva komercijalno dostupna sulfitna kupatila sadrže odgovarajuće aditive kao stabilizatore (Okinaka Y. i M. Hoshino, 1998).

Još od Romankiva (Horkans J. i Romankiw L., 1977) postoji veliki broj radova koji pokazuju podobnost sulfitnog kupatila zlata za primenu u mikroelektronici, optoelektronici i MEMs uređajima. U brojnim radovima (Okinaka Y. i Hoshino M., 1998; Wilkinson P., 1986; Kato M. i Okinaka Y., 2004; Rapson W. S. i Groenewald T., 1978; Simon F. i Kuhn W., 1999; Honma H. i Hagiwara K., 1995) pored dobrih rezultata opisana je i činjenica da su ova kupatila nestabilna pod neutralnim ili kiselim uslovima.

Poznato je da dodatak poliamina kao što je etilendiamin, stabilizuje sulfitno kupatilo kroz formiranje mešovitih liganda kompleksa zlata, i omogućava da kupatilo radi na pH vrednostima nižim od 5 do 8, a ne većim od 8 kao za kupatila koja ne sadrže amine (Okinaka Y. i M.Hoshino, 1998).

Morrissey (Morrissey R.J., 1993) je utvrdio da simultani dodatak etilendiamina i nitrobenzena stabilizuje kupatilo do te mere da kupatilo može da radi na pH vrednostima od 4,0 do 6,5. Honma i Kagaya otkrili su da dodatak 2,2'-bipiridina stabilizuje sulfitno kupatilo, verovatno zbog formiranja kompleksa sa Au^+ (Honma H. i Kagaya Y., 1993).

U tabeli 3.3.1.1 dat je sastav sulfitnih kupatila zlata.

Tabela 3.3.1.1 Sastav sulfitnih kupatila zlata (Kohl P., 2010)

Sastav	Uslovi rada
$(NH_4)_3[Au(SO_3)_2]$	$[Au^+]=10 \text{ g/dm}^3$
pH	9,5
Temperatura	40°C
Gustina struje	0,15-0,50 A/dm ²
Mešanje	Magnetna mešalica

Takođe je istraživana upotreba aditiva za izmenu ili poboljšavanje svojstva elektrohemijski istaloženog zlata. Na primer, arsen se tradicionalno koristi za povećanje sjaja u sulfitnim kupatilima zlata i ima jak uticaj na tvrdoću depozita, mikrostrukturu i naprezanje (Gemmler A. i dr., 1994; Horkans J. i Romankiw L., 1977; Morrissey R.J., 1993). Slično tome, takođe je istraživana uticaj talijuma prisutanog u kristalima na tvrdoću i naprezanje. Uticaj uslova depozicije na naprezanje takođe je bio ispitivan u velikom broju radova. Pažljivim održavanjem gustine struje, temperature i koncentracije aditiva moguće je deponovati zlato sa suštinski nula naprežanja (Dauksher W. J. i dr. 1994; Chu W. i dr., 1992).

Dodatak As^{3+} poboljšava sjaj zlatnih depozita, ali je takođe poznato da povećava i tvrdoću, ako se kupatilo koristi u alkalnim uslovima (Mason D., 1986; Morrissey R.J.,

1995). Morrissey je u svojim istraživanjima dodavanjem As^{3+} u kiselim kupatilima postigao veći sjaj bez povećanja tvrdoće.

Watanabe i saradnici (Watanabe H. i dr., 1999) su testirali sulfitne elektrolite koje sadrže jone cerijuma u cilju poboljšanja hrapavosti i tvrdoće filmova od zlata. Oni su takođe otkrili da uključivanje provodnih soli, kao što su soli sumporne i borne kiseline poboljšavaju uniformnost depozita. Oni su objavili da dodavanje jona teških metala, kao što su talijum i arsen efikasno poboljšavaju topologiju depozita zlata, ali s obzirom na to da su ovi aditivi veoma toksični, to ih čini neodrživim na duži rok (Liew M.J. i dr., 2003).

Kao alternativa često korišćenih natrijum–sulfitnih elektrolita razvijena su amino-sulfitna kupatila koja mogu da se koriste u opsegu pH 6,0 do 8,0 (Liew M.J. i dr., 2003).

Priprema ovih kupatila se sastoji u rastvaranju amonijaka u rastvoru zlato (III) - hlorida, pri čemu nastaje alkalni sulfitni rastvor zlata a Au^{3+} se redukuje do Au^+ . Socha je pokazao da kompleks Au (I)-amino-sulfitna ima svoje prednosti u odnosu na kompleks $\text{Au(I)(SO}_3)_2^{3-}$. Smanjenjem pH vrednosti koja odgovara neutralnoj sredini Au (I) sulfitni kompleks postaje nestabilan, dok je Au (I) amino-sulfitni kompleks stabilan sve do pH=4,5. Patent Smita iz 1962. se odnosi na taloženje čistog zlata iz kupatila koje sadrži 3-4 g/dm³ Au (kao Na-sulfitni kompleks), di-Na EDTA (40 ml 40% rastvora) i heksametilen tetramin (40 g). Dobijene prevlake su sjajne sa sitnozrnatom strukturom (Smith P. T., 1962).

Amino-sulfitni elektrolit je stabilan bez aditiva i istovremeno kompatibilan sa pozitivnim fotoosetljivim efektom. Međutim, dodatak As^{3+} poboljšava sjaj depozita zlata kao i njegovu tvrdoću, ali je toksičan i javlja se problem odlaganja otpada (Okinaka Y. i Hoshino M., 1998).

3.3.2 Au (I) tiosulfatna kupatila

Elektrodepozicija zlata iz Au (I)–tiosulfatnog kompleksa poznata je još od 1913., ali ova kupatila nisu našla praktičnu primenu (Rapson W. i Groenewald T., 1978).

Za razliku od sulfitnih i cijanidnih kupatila, mala pažnja je posvećena razvoju procesa elektrodepozicije zlata iz tiosulfatnih kupatila (Rapson W. i Groenewald T., 1978; Y.

Okinaka Y. i Hoshino M., 1998; Kato M. i Okinaka Y., 2004; Simon F. i Kuhn W. 1999). To je donekle iznenađujuće s obzirom na potencijalno nisku toksičnost tiosulfatnog kupatila i relativno visoku stabilnost kompleksa $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$. Zlato tiosulfatni kompleks, je stabilniji elektrolit u odnosu na sulfidna kupatila, jer je vrednost njegove konstante stabilnosti znatno veća i iznosi $\beta=10^{26,5}$ (Rapson W. i Groenewald T., 1978; Y. Okinaka Y. i Hoshino M., 1998; Simon F. i Kuhn W., 1999).

Priprema stabilnog kupatila obično zahteva formiranje elektrolita koji sadrži nisku koncentraciju slobodnog $S_2O_3^{2-}$, rad pri $pH > 9$ (Aylmore G. i Muir M., 2001) ili korišćenje stabilizatora kao što je sulfonska kiselina (Simon F. i Kuhn W., 1999).

Uprkos ovim ograničenjima, bilo je nekoliko pokušaja razvoja procesa elektrodepozicije zlata iz tiosulfata. Na primer, Wang sa saradnicima (Wang X. i dr., 1998) je predložio necijanidno kupatilo koje sadrži tiosulfate i jodid kao kompleksirajući agens koje se koristi na $pH = 9,3$. Imajući u vidu mnogo veću konstantu stabilnosti u odnosu na druge tipove ovog kupatila, očekuje se da će $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ vrsta da dominira, međutim autor nije našao nikakve dokaze o postojanju kompleksa Au(I) sa jonom joda. Iz optimizovanog zlato-tiosulfatnog kupatila dobijaju se polu-svetli, glatki i uniformni depoziti zlata uz iskorišćenje struje od 100% pri gustini struje od $1-5 \text{ mA/cm}^2$. Pogodnost tiosulfatnog kupatila za depoziciju zlata kroz-masku ("through-mask") tehnologijom takođe je ispitivano.

Sullivan i Kohl (Sullivan A. i Kohl P., 1997) kao i Wang i ostali (Wang X. i dr., 1998) objavili su istraživanja elektrohemijske redukcije tiosulfatnih sistema u cilju određivanja njihove stabilnosti i mogućnost njegove primene u kupatilima za pozlatu.

Sullivan i Kohl (Sullivan A. i Kohl P., 1997) su proučavali redukciju kompleksa $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ u rastvoru koji sadrži citratni pufer, višak kalijum - hlorida i na $pH = 6,4$. Termodinamičke i kinetičke osobine kompleksa bile su određene u ovim istraživanjima, ali nije bilo pokušaja da se ispituju svojstva depozita ili podobnost kompleksa za kroz-masku oplatom (through-mask) tehnologijom.

Međutim, postoje samo dva izveštaja o upotrebi ovog elektrolita u kupatilima za pozlaćivanje (Inoue T., i dr. 1999; Ando S. i dr., 1997).

Iako su tiosulfatni kompleksi Au stabilne soli u čvrstom stanju, oni nikada nisu činili osnovu za elektrodepozicione procese, uglavnom zbog nestabilnosti viška tiosulfatnih jona, koji se razlažu u formu koloidnog sumpora po sledećoj reakciji:



Pri neutralnim ili blago kiselim uslovima, $pH \approx 6,0$, višak S_2O_3 formira HSO_3^- i koloidni sumpor, koji ometa industrijsku primenu ovog elektrolita:



Na još nižim pH vrednostima HSO_3^- prelazi u H_2SO_3 što eventualno vodi do izdvajanja SO_2 (Liew M. i dr., 2003).

3.3.3 Tiosulfatno-sulfitna kupatila

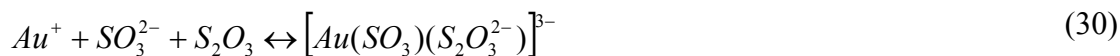
Necijanida kupatila koja sadrže samo sulfite ili tiosulfate kao kompleksirajući agens imaju ograničenu upotrebu zbog male stabilnosti sistema. Utvrđeno je da je mešovito kupatilo koje sadrži ova dva liganda vrlo stabilno i bez prisustva stabilizatora. Sastav i radni uslovi mešovitog kupatila prikazani su u tabeli 3.3.3.1.

Table 3.3.3.1 Sastav i radni uslovi mešovitog tiosulfatno-sulfitnog kupatila

(Kato M. i Okinaka Y., 2004)

Sastav kupatila	Uslovi rada
NaAuCl ₄ ·2H ₂ O	0,06 (mol/dm ³)
Na ₂ SO ₃	0,42 (mol/dm ³)
Na ₂ S ₂ O ₃ ·2H ₂ O	0,42 (mol/dm ³) (Varira između: 0,42-1,26)
Na ₂ HPO ₄	0,30 (mol/dm ³)
pH	6,0
Temperatura	60°C
Gustina struje	5 mA/cm ²

Kupatilo, čiji je sastav prikazan u tabeli 3.3.3.1, pokazalo se da je stabilno, što se pripisuje formiranju mešovitoг тiosulfat-sulfitnog kompleksa po reakciji:



Ovo kupatilo prvobitno je razvijeno za hemijsku depoziciju (Kato M. i dr., 1991; Kato M. i dr., 1995.), a kasnije je razvijena verzija i za elektrohemijsku depoziciju (Aylmore G. i Muir M., 2001). U suštini, ova kupatila mogu da se koriste u neutralnim ili blago kiselim uslovima koji ih čini kompatibilanim sa fotorezistenim materijalima. Poboljšana stabilnost mešovitoг kupatila se pripisuje formiranju zlato-tiosulfata ili mešovitoг sulfitno-tiosulfatnog kompleksa sa velikom konstantom stabilnosti. Razlaganje тiosulfata u kupatilima je minimizirano u prisustvu viška sulfita.

Osaka i saradnici (Osaka T. i dr., 1997) su istraživali mogućnost elektrodepozicije mekog zlata iz тiosulfatno-sulfitnog kupatila za formiranje mikro ispupčenja na silikonskim pločama. Optimizovan sastav kupatila i uslovi rada navedeni su u tabeli 3.3.3.2, zajedno sa vrednostima tvrdoće dobijenih zlatnih depozita. Ovo kupatilo je radilo u blago kiselim uslovima (pH=6,0) i na blago povišenoj temperaturi (60°C). Ovo kupatilo je veoma stabilno i nema potrebe za dodatkom stabilizatora koji bi sprečio spontano raspadanje. Prevlake zlata dobijene pri optimalnim uslovima imaju tvrdoću po Vickersu od približno 80 kg/mm² koja se smanjuje na 50 kg/mm² nakon odgrevanja na 350°C za samo 30 minuta (Okinaka Y. i Hoshino M., 1998).

Tvrdoća depozita može se kontrolisati promenom relativnog odnosa sulfita ili тiosulfata u kupatilu, upotrebom aditiva kao što je talijum ili žarenja. Utvrđeno je da dodatak jona talijuma, u obliku Tl₂SO₄ smanjuje tvrdoću i poboljšava morfologiju površine zlatnog depozita. Međutim, postoje neki problemi sa ovim elektrolitom. Toksičnost talijuma (smrtonosna doza za ljude je oko 0,1 mg/m³) bio je osnovni problem. Na kraju prisustvo talijuma u elektrolitu zahteva pažljiv monitoring u toku procesa rada (Liew M. i dr. 2003). Na osnovu istraživanja Osake i saradnika, na univerzitetu u Njukastlu razvijeno je kupatilo za elektrohemijsku depoziciju mekog zlata bez prisustva Na₂HPO₄ i Tl⁺. U tabeli 3.3.3.3 prikazana je komparacija sastava elektrolita razvijenih od strane Osake i grupe autora na univerzitetu u Njukastlu (Roy S., 2009).

Tabla 3.3.3.2 Sastav, uslovi rada zlato (I) tiosulfatno-sulfitnog kupatila i mikrotvrdoća zlatnih depozita (Okinaka Y. i Hoshino M., 1998,

Sastav kupatila	Sa Tl^+	Bez Tl^+
$NaAuCl_4 \cdot 2H_2O$	0,06 M	0,06 M
Na_2SO_3	0,42 (mol/dm ³)	1,1-1,4* (mol/dm ³)
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	0,42 (mol/dm ³)	1,1-1,4* (mol/dm ³)
Na_2HPO_4	0,30	0,30
Tl^+ (u obliku Tl_2SO_4)	5 ppm	
pH	6,0	6,0
Temperatura (°C)	60°C	60°C
Gustina struje (A/dm ²)		
Mešanje	blago	blago
Tvrdoća depozita (kg/mm ²)		
Depoziti bez kaljenja	88	87-88
Depoziti nakon kaljenja na 350°C	52	45-60

$$* [Na_2SO_3]:[Na_2S_2O_3]=1:1$$

Tabela 3.3.3.3 Komparacija sastava zlato tiosulfatno-sulfitnog kupatila korišćenih od strane Osake i grupe istraživača sa Univerziteta Njukastl (Roy S., 2009)

Sastav kupatila	Osaka	Njukastl
$NaAuCl_4$	0,06 M	-
$HAuCl_4$	-	0,05 M
Na_2SO_3	0,42 M	0,42 M
$Na_2S_2O_3$	0,42 M	0,42 M
Na_2HPO_4	0,30 M	-
$TISO_4$	5-30 ppm	-

Na univerzitetu Njukastl je razvijen elektrolit za elektrodepoziciju mekog zlata koji kao osnovu ima mešovite ligande uz pokušaj eliminacije Na_2HPO_4 i Tl^+ . Rastvor je

pripremljen rastvaranjem oba kompleksa zajedno (0,42 M Na₂SO₃ i 0,42 M Na₂S₂O₃) u dejonizovanoj vodi. Utvrđeno je da Na₂SO₃ delovao kao pufer i održavao je pH rastvora - ukoliko ne bi bio dodat u isto vreme kad i Na₂S₂O₃, smanjenje pH rastvora brzo dovodi do taloženja sumpora. Nakon toga, 0,05 M H₂AuCl₄ je polako dodavan u rastvor koji sadrži mešavinu liganda pomoću birete u cilju izbegavanja naglih promena pH (Roy S., 2009). U toku pripreme rastvora neophodno je da se rastvor meša i da se prati pH. Ako se ovaj metod ne sledi, pH rastvora se brzo smanjuje, izazivajući taloženje S⁰ i oslobađanje SO₂ (Liew M. i dr. 2003). UV- spektrofotometar je korišćen za analizu kompleksa zlata u rastvoru.

Eksperiment je pokazao da je Au (I) u kompleksu sa tiosulfatom - nema dokaza o postojanju mešoviteg kompleksa. Na osnovu ovih rezultata, autori su predložili alternativni pogled na sistem. Oni su došli do zaključka da je monovalentni jon zlata, Au (I), u kompleksu sa tiosulfatom i ima relativno visoku konstantu stabilnosti (Liew M. i dr., 2003). Pretpostavlja se da je mehanizam reakcija koje se odvijaju na katodi sledeći (Kato M. i Okinaka Y., 2004):

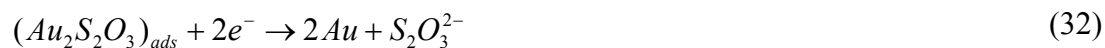
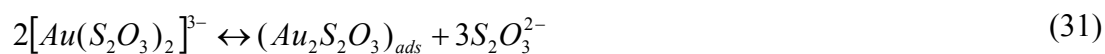


Tabela 3.3.3.4 daje pregled uslova rada elektrolita u toku testiranja u industrijskoj primeni. U tim eksperimentima uslovi rada za tiosulfatno - sulfitna i sulfitna kupatila bili su isti. Prema pH vrednosti elektrolit je bio neutralan (pH=7,2) i tokom dvonedeljnih istraživanja elektrolit je bio stabilan (Liew M. i dr., 2003).

Zlatni depoziti iz ovog elektrolita su sjajni i ravnomerni. Hrapavost prevlaka zlata kreće se u granicama od 2000-2500 nm, i veća je od prosečne hrapavosti depozita dobijenih iz sulfitnih elektrolita (Krulik G.A. i Mandich N. V., 1993). Mešoviti tiosulfatno-sulfitni elektrolit takođe ima prednost u odnosu na kisela cijanidna kupatila. Usporedna karakterizacija hemijskih i fizičkih osobina prevlaka zlata dobijenih iz tiosulfatno - sulfitnog i cijanidnog elektrolita prikazana je u tabeli 3.2.3.5.

Tabela 3.3.3.4 Pregled uslova rada u industrijskim uslovima sulfitnog i tiosulfatno-sulfitnog kupatila (Liew M. i dr., 2003)

Uslovi rada	Sulfitno kupatilo	Tiosulfatno-sulfitno kupatilo (Newcastle)
pH	9,5±0,1/stabilno	7,4±0,1/stabilno
Iskorišćenje struje	98,2%	98,7%
Napon na ćeliji	1,3 V	0,7 V
Kompatibilnost zaštitnog sloja	Slaba	Dobra
Stabilnost elektrolita	Srednja	Dobra
Tvrdoća	Meko zlato	Meko zlato
Uniformnost	Prosečno	Prosečno
Hrapavost	Glatka površina	Glatka površina

Table 3.3.3.5 Uporedna karakterizacija depozita mekog zlata dobijenih iz cijanidnog i tiosulfatno - sulfitnog elektrolita (Liew M. i dr., 2003)

Osobine kupatila	Kiselo cijanidno kupatilo	Tiosulfatno-sulfitno kupatilo (Newcastle)
Toksičnost	Potencijalno toksično	Netoksično
pH	5,0	7,4
Stabilnost kupatila	Jako stabilno	Stabilno
Regeneracija i otpadne vode	Moguća regeneracija zlata i CN^- se transformiše u CO_3^{2-}	Mogućnost regeneracije zlata elektrovinomom
Kompatibilnost	Utiče na fotorezist	Nema vidljivih znakova
Priprema kupatila	Teško	Teško
Cena kupatila	Kontrolisana cenom zlata	Kontrolisana cenom zlata
Sjaj	Sjajni depoziti	Sjajni depoziti
Tvrdoća	1,0 GPa (65 °C)- 1,7 GPa (25°C)	0,7–0,9 GPa (55 °C)
Hrapavost	Sitnozrni	Krupniji kristali~200 nm
Produkti na anodi	Karbonati (netoksični)	Sulfatni (netoksični)

3.3.4 Kupatila na bazi tiouree

Kupatilo za pozlaćivanje na bazi tiouree razvijeno je i naknadno poboljšano od strane grupe istraživača u kompaniji Hitachi, Ltd (Kato M. i dr.; 1991; Krulik G.A. i Mandich N.V., 1993). Sastav osnovne i poboljšane verzije ovih kupatila kao i radni uslovi prikazani su u tabeli 3.3.4.1.

U ovom sistemu tiourea prolazi kroz kompleksne hemijske reakcije preko formiranja radikalnih intermedijera $(\text{NH})(\text{NH}_2)\text{SC}$, da bi se na taj način formirali finalni proizvodi, uključujući i ureu i kao glavni proizvod dicianodiamid (Kato M. i Okinaka Y., 2004).

Pretpostavlja se da ovi radikalni intermedijeri reaguju sa kiseonikom rastvorenim u kupatilu pri čemu se formira formamidin sulfonska kiselina, $(\text{NH}_2)_2\text{CSO}_2$, koja je odgovorna za nestabilnost kupatila. Hidrohinon, pojavljujući se kao dodatna komponenta kupatila, (vidi tabelu 3.3.4.1) reaguje brzo sa radikalnim intermedijerom pre nego što on proizvede nepoželjna jedinjenja. Takođe je značajno da reakcija između hidrohinona i radikalnih intermedijera regeneriše tiouree. Tako hidrohinon deluje kao stabilizator i agens za regeneraciju tiouree (Kato M. i Okinaka Y., 2004).

Tabela 3.3.4.1 Osnovna i poboljšana kupatila na bazi tiouree

(Kato M. i Okinaka Y., 2004)

Sastav kupatila	Osnovno kupatilo	Poboljšano kupatilo
$\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol/dm ³)	0,0125	0,0125
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mol/dm ³)	0,1	0,1
Na_2SO_3 (mol/dm ³)	0,4	0,4
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (mol/dm ³)	0,13	0,13
Tiourea (mol/dm ³)	0,033	0,033
Hidrohinon (mol/dm ³)	-	0,002
pH	9,0	8,0
Temperatura (°C)	80	70
Vreme trajanja kupatila sa upotrebom (h)	12	50
Vreme trajanja kupatila bez upotrebe	60 (h)	> 1 mesec
Brzina depozicije (µm/h)	0,8	1,2

3.3.5 Kupatila na bazi askorbinske kiseline

M. Kato sa saradnicima razvili su mešovito tiosulfat-sulfitno ligandno kupatilo sa dodatkom askorbinske kiseline, kao redukcionog sredstva (Inoue T. i dr. 1999; Kato M. i dr., 1995; Kato M. i dr., 2002). Sastav osnovne i poboljšane verzije ovog kupatila kao i radni uslovi prikazani su u tabeli 3.3.5.1. Mogućnost razvoja ovih kupatila na početku istraživanja zasnivala se na dobro poznatoj teoriji mešovitog potencijala u kombinaciji sa merenjem parcijalnih polarizacionih krivih na zlatnoj elektrodi.

Ovo istraživanje pokazalo je da ova kupatila daju brzinu depozicije koja je primenjiva u praksi i visoku stabilnost u poređenju sa tiosulfatnim ili sulfitnim kupatilima i da među mnogim ispitivanim redukujućim agensima samo askorbinska kiselina, hidrazin i tiourea mogu poslužiti kao praktično redukciono sredstvo za autokatalitičko nanošenje zlata. U cilju unapređenja i kontrole stabilnosti kupatila, razvijen je jednostavan i osetljiv uređaj koji korišćenjem zračenja vidljive svetlosti zaposlenima omogućuje da procene efekte raznih stabilizirajućih aditiva u kupatilu. Kao rezultat ovih istraživanja, poboljšanja su postignuta u pogledu stabilnosti kupatila, selektivnosti depozicije na različitim podlogama i brzine depozicije. Utvrđeno je da su heterociklična merkaptο jedinjenja kao što su merkaptοbenzotriazol (MBT) posebno efikasna za poboljšanje stabilnosti kupatila uz održavanje brzine depozicije na prihvatljivoj nivou. Takođe je prikazano da povećanje koncentracije sulfita poboljšava stabilnost kupatila, i da dodatak sulfita u višku pomaže da se spreči depozicija zlata na neželjenim mestima. Trenutno, poboljšano kupatilo našlo je komercijalnu primenu u pozlati elektronskih komponenti (Kato M. i Okinaka Y., 2002).

Tabela 3.3.5.1 Osnovna i poboljšana kupatila askorbinske kiseline

(Kato M. i Okinaka Y., 2004)

Sastav kupatila	Osnovno kupatilo	Poboljšano kupatilo
$\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol/dm ³)	0,0125	-
$\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ (mol/dm ³)	-	0,1
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (mol/dm ³)	0,1	0,4
NH_4Cl (mol/dm ³)	0,05	-
K_2HPO_4 (mol/dm ³)	-	0,1
Natrijum L-askorbat (mol/dm ³)	0,2	0,1
Aditiv	-	u tragovima
pH	6,0	7,2
Temperatura (°C)	60	60
Vek trajanja kupatila	<8 (h)	6 meseci
Brzina depozicije (µm/h)	1,2 - 1,5	0,8 - 1,1

3.3.6 Kupatila bez redukujućeg agensa

Krulik i Mandrik (Krulik G.A. i Mandich N.V., 1993) objavili su da Au (I) tiosulfat-sulfit mešoviti ligandni sistem funkcioniše kao autokatalitičko kupatilo u odsustvu bilo kog konvencionalnog redukcionog sredstva. Oni su tvrdili da je mešavina tiosulfat-sulfit sama po sebi redukciono sredstvo sistema, kao i da sulfit funkcioniše kao glavni redukциони agens u ovom kupatilu. Navedeni autori i njihovi saradnici proučavali su reakcioni mehanizam ovog sistema do detalja (Kato M. i dr., 2002; Sato J. i dr., 2002). Sastav i radni uslovi kupatila koji su korišćeni u ovom istraživanju navedeni su u tabeli 3.3.6.1. Ovi uslovi su slični onima u autokatalitičkom kupatilu navedenom u tabeli 3.3.5.1, osim što nema redukcionog agensa (askorbinske kiseline) (Kato M. i Okinaka Y., 2002).

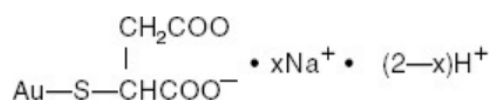
Tabela 3.3.6.1 Tiosulfatno-sulfitna kupatila bez redukujućeg agensa

(Kato M. i Okinaka Y., 2002)

Sastav kupatila	Uslovi rada
NaAuCl ₄ ·2H ₂ O (mol/dm ³)	0,01
Na ₂ SO ₃ (mol/dm ³)	0,32
Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O (mol/dm ³)	0,08
Na ₂ HPO ₄ (mol/dm ³)	0,05
K ₂ HPO ₄ (mol/dm ³)	0,32
pH	9,0
Temperatura (°C)	60
Mešanje	Mehanička mešalica

3.3.7 Au (I) tiomalatna kupatila

Tiomalatni kompleks Au koji se koristi u kupatilima za pozlatu je: NaAu (I) - tiomalat (C₄H₄AuNaO₄S ili C₄H₃AuNa₂O₄S). Karakteristika ovog kompleksa je njegova visoka stabilnost i ima značajnu primenu pri dobijanju Au-Sn legura (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978). Značajnu primenu tiomalatni kompleksi zlata imaju u medicini za lečenje reumatoidnog artritisa (Leblanc D. J., 1996). Na slici 3.2.7.1 prikazana je strukturna formula natrijum zlatnog tiomalata (Hydes P. i Middleton H., 1979).



Slika 3.2.7.1 Strukturna formula natrijum zlatnog tiomalata

(Hydes P. i Middleton H., 1979)

3.3.8 Ostala kupatila

Neki od kompleksa prikazanih u tabeli 2.2.2.1 mogu da posluže kao osnova za formiranje kupatila za pozlatu. U praksi, međutim, kupatila koja sadrže halide, amonijak, hidroksid, tiocijanate i ligande hidroksida pokazala su se nepodobnim zbog

kombinacije loših osobina depozita, nestabilnosti ili toksičnosti (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978; Simon F. i Kuhn W., 1999). U kasnim 1970-im kao alternativa cijanidnim kupatilima predloženo je kupatilo na bazi nitrosulfito kompleksa (Ohtani Y. i dr., 2004). Ovo kupatilo je formulisano od kompleksa $[Au(SO_3)_2(NO_2)]^{4-}$ i smatralo se da je stabilnije od tradicionalnih sulfidnih kupatila. Utvrđeno je da nitro-sulfidno kupatilo ima visok stepen efikasnosti (>90%), visoku moć raspodele i može da se koristi za proizvodnju tankih, glatkih depozita bez stresa sa relativno niskom tvrdoćom. Međutim, ovo kupatilo nije našlo širu primenu u mikroelektronici, optoelektronici ili aplikacijama mikro - sistema (Green T. A., 2007).

Takođe su razvijena kupatila na bazi kompleksa između Au (I) i merkaptotio-sulfonskih kiselih liganda, kao što su 2-merkaptotioetonska kiselina (MPS), 3-merkaptopropanol kiselina (MPS) i 2,3-dimerkaptopropanol-1-sulfonska kiselina (DMPS) (Simon F. i Kuhn W., 1999). Konstante stabilnosti kompleksa $[Au(MES)_2]^{2-}$ i $[Au(MPS)_2]^{2-}$ nisu merene, ali na osnovu poređenja sa srodnim merkaptotio kompleksima zlata (Gemmler A. i dr., 1994) očekuju se vrednosti od $\log \beta \approx 30$. Ova vrednost konstante stabilnosti je uporediva sa sulfidnim i tiosulfatnim kompleksima Au (I), ali je niža nego za cijanidne elektrolite. Slično tome, DMPS je poznato da se formira kompleks sa 1:1 Au (I) sa konstantnom stabilnosti $\log \beta=45,5$ (Puddephatt R.J., 1980). Ova kupatila su netoksična i stabilna pod slabo alkalnim uslovima. Dobijeni depoziti su glatki i rastegljiviji, ali njihova podobnost za tipičnu "kroz-masku" tehnologiju još uvek nije istražena (Kato M. i Okinaka Y., 2004)

Nedavno, kupatilo za pozlatu sa hidantoin ligandima je predloženo (Ohtani Y. i dr., 2005). Ovi ligandi su netoksični i formiraju stabilne komplekse sa Au (I) i Au (III). Na primer, Au (I) kompleks sa 1-metilhidantoinom (MH) javlja se u obliku $[Au(MH)_2]_2^+$, dok 5,5-dimetilhidantoin (DMH) kompleks sa Au (III) formira $[Au(DMH)_2]_4^-$ (Inoue T., 2000.). Za ove komplekse određene su konstante stabilnosti $\log \beta=17,0$ za $[Au(MH)_2]_2^+$ i $\log \beta=21,7$ za $[Au(DMH)_2]_4^-$ (Kato M., 2002). Pod optimalnim uslovima depozicije (tj. 60°C i pH = 8) iskorišćenje struje je blizu 100%, a depoziti su glatki, uniformi, gusta i imaju visok stepen lemljenja (Ohtani Y. i dr., 2005). Talijum se

takođe koristi za smanjenje veličine zrna i povećanje sjaja depozita dobijenog iz DMH kupatila (Ohtani Y. i dr., 2004).

3.3.9 Organski kompleks zlata na bazi merkaptotriazola

Organska jedinjenja sa petočlanim prstenastim strukturama koja sadrže heteroatome (azot, kiseonik ili sumpor), mogu da vezuju različite atome i grupe atoma, kao što je aktivna merkpto-grupa (-SH), na primer (Vukmirović M. i Nikolić M., 1995).

Zlato iz hlorida zlata, pod određenim uslovima, reaguje sa organskim jedinjenjima, glicinom ($\text{HOCCH}_2\text{NH}_2$) i 5-merkpto-1,3,4-triazolom ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$)SH. Dobijeno jedinjenje je rastvorno u vodi, bez mirisa (Vukmirović M. i Nikolić M., 1995; Dimitrijević S. i dr. 2013a-e).

U prethodnim istraživanjima (Dimitrijević S. i dr., 2009a-b; Dimitrijević S. i dr., 2010a-b; Dimitrijević S. i dr., 2011; Dimitrijević S. i dr., 2012a-c; Dimitrijević S. i dr. 2013a-f) urađena je uporedna analiza klasičnog cijanidnog elektrolita (AUROCIN DPB-kupatilo za dekorativnu pozlatu) i organskog kompleksa zlata. U cilju detaljnog upoređivanja uslova za elektrolizu, odnosno određivanja granične gustine struje za organski kompleks zlata sa merkaptotriazolom (sa i bez dodataka) i rastvora $\text{KAu}(\text{CN})_2$ (sa dodacima) ispitana je zavisnost gustina struje-potencijal katode. Ispitivanjima u Hul ćeliji dobijene su preliminarne vrednosti gustina struje i koncentracije jona zlata, a zatim sa ciljem utvrđivanja optimalnih parametara elektrolize urađena je dekorativna pozlata mesinganih pločica dimenzija $50 \times 32 \times 1,2$ mm pri optimalnim uslovima iz dve vrste rastvora. S obzirom na to da cijanidno kupatilo AUROCIN DPB radi sa dve vrste dodataka: (za povećanje provodljivosti-AUROCIN DPB aditiv 1 i za sjaj i poravnanje-AUROCIN DPB aditiv 2), ispitana je i mogućnost korišćenja dodataka u organskom kompleksu zlata.

Na osnovu uporedne karakterizacije dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz klasičnog cijanidnog elektrolita AUROCIN DPB i elektrolita na bazi merkaptotriazola može se zaključiti sledeće:

1. Na osnovu ispitivanja uticaja gustine struje na debljinu prevlake dobijene u Hul ćeliji pri različitim koncentracijama zlata u elektrolitu, za cijanidni elektrolit

- (AUROCIN DPB) sa dodacima optimalna koncentracija zlata iznosi $1,5 \text{ g/dm}^3$ i interval gustina struje od $0,4$ do 1 A/dm^2 a za organski kompleks zlata na bazi merkaptotriazola, sa i bez prisustva dodatka AUROCIN DPB aditiv 2, optimalna koncentracija zlata iznosi $2,5 \text{ g/dm}^3$ i interval gustina struja od $0,4$ do 1 A/dm^2 .
2. Debljina prevlake zlata dobijena iz cijanidnog elektrolita pri istoj propuštenoj količini elektriciteta je oko tri puta veća u odnosu na debljinu prevlake dobijene iz elektrolita na bazi merkaptotriazola (sa i bez dodataka), što ukazuje na to da je zlato je u organskom kompleksu trovalentno, za razliku od cijanidnog gde je jednovalentno.
 3. Na osnovu ispitivanja u klasičnoj elektrohemijskoj ćeliji uticaja gustine struje i tempertaure na debljinu dekorativne prevlake dobijene iz klasičnog cijanidnog elektrolita pri optimalnoj koncentraciji zlata u elektrolitu od $1,5 \text{ g/dm}^3$ utvrđeno je da je optimalna gustina struje 1 A/dm^2 , temperatura 20°C i vreme elektrolize 35 s.
 4. Na osnovu ispitivanja u klasičnoj elektrohemijskoj ćeliji uticaja gustine struje, tempertaure, pH vrednosti i koncentracije dodatka TC EHC na debljinu dekorativne prevlake dobijene iz Au-MT pri optimalnoj koncentraciji zlata u elektrolitu od $2,5 \text{ g/dm}^3$ utvrđeno je da optimalna gustina struje iznosi 1 A/dm^2 , temperatura 20°C , pH=9-12, bez dodatka i vreme elektrolize 105 s.
 5. Najmanja hrapavost ($R_a=0,046 \text{ }\mu\text{m}$) dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz klasičnog cijanidnog kupatila izmerena je pri gustini struje od 1 A/dm^2 na temperaturi od 40°C .
 6. Najmanja hrapavost ($R_a=0,066 \text{ }\mu\text{m}$) dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz Au-MT izmerena je pri gustini struje od 1 A/dm^2 , na sobnoj temperaturi, pri pH=9 i bez prisustva dodatka TC EHC.
 7. Sa aspekta mikrotvrdoće dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz klasičnog cijanidnog kupatila optimalni parametri su gustina struje od 1 A/dm^2 i sobna temperatura. Pri ovim uslovima izmerena je mikrotvroća $HK=740 \text{ MPa}$.
 8. Sa aspekta mikrotvrdoće dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz elektrolita na bazi merkaptotriazola najbolja prevlaka dobijena je pri gustini struje od 1

A/dm^2 , $pH=9$, bez dodatka na sobnoj temperaturi. Pri ovim uslovima izmerena je mikrotvrdća $HK=660$ MPa.

9. Na osnovu ispitivanja dekorativnih prevlaka zlata optičkom mikroskopijom potvrđeni su optimalno određeni parametri sa aspekta debljine prevlake, hrapavosti i mikrotvrdoće:

- Za cijanidni elektrolit: koncentracija zlata u elektrolitu od $1,5 g/dm^3$, gustina struje od $1 A/dm^2$, temperatura od $20^\circ C$ i vreme elektrolize od 35 s.
- Za organski kompleks zlata: koncentracija zlata u elektrolitu od $2,5 g/dm^3$, gustina struje od $1 A/dm^2$, temperatura od $20^\circ C$, $pH=9-12$, bez dodatka i vreme elektrolize od 105 s.

10. Elektronska skenirajuća mikroskopija (SEM) pri optimalnim uslovima depozicije pokazala je da su dekorativne prevlake dobijene iz oba elektrolita sjajne, ravnomerne sa dobrom adhezijom. EDS analiza poprečnog preseka oba uzorka, pokazuje tri faze:

- Mesing
- Nikl
- Zlato

EDS spektri dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz oba elektrolita sadrže pikove nikla koji se pojavljuju zbog "probijanja" elektrona kroz tanku prevlaku zlata do nikla kao međuprevlake.

U tabeli 3.3.9.1 prikazani su optimalno određeni parametri depozicije dekorativnih prevlaka zlata kao i izmerene vrednosti debljine prevlake, hrapavosti, mikrotvrdoće i SEM snimaka pri ovim uslovima.

Tabela 3.3.9.1 Pregled optimalnih uslova rada za oba elektrolita i izmerene vrednosti debljine prevlake, hrapavosti, mikrotvrdoće i SEM snimaka pri optimalnim uslovima

Uslovi rada	Klasično cijanidno kupatilo AUROCIN DPB	Elektrolit na bazi merkaptotriazola Au-MT
Koncentracija zlata (g/dm ³)	1,5	2,5
Gustina struje (A/dm ²)	1	1
Temperatura (°C)	20	20
pH vrednost	9,0	9,0
Koncentracija dodataka	AUROCIN DPB aditiv 1 – (20 g/dm ³) AUROCIN DPB aditiv 2 – (4 ml/dm ³)	Bez dodatka
Debljina prevlake, b (µm)	0,08	0,08
Hrapavost, R _a (µm)	0,052	0,066
Mikrotvrdoća po Knoopu HK (MPa)	740	660
SEM	Dobra adhezija	Dobra adhezija

Na osnovu uporedne karakterizacije dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz klasičnog cijanidnog elektrolita i elektrolita na bazi merkaptotriazola (Au-MT) može se zaključiti da se organski kompleks zlata može uspešno koristiti u procesima dekorativne pozlate i da prevlake dobijene iz ovog elektrolita u potpunosti zadovoljavaju zahteve dekorativne pozlate.

4. KARAKTERIZACIJA ELEKTROLITIČKIH PREVLAKA ZLATA I KONTROLA ELEKTROLITA

Jedan od osnovnih ciljeva galvanotehnike je dobijanje sjajnih prevlaka. Jedno vreme se smatralo da se sjajne prevlake mogu dobiti samo onda kada je prečnik kristalita manji od najmanje talasne dužine vidljive svetlosti. Međutim, kasnije se pokazalo da se sjajne prevlake mogu dobiti i sa krupnim kristalima. Takođe je uočeno da sjajne galvanske prevlake pokazuju izrazitu vlaknastu teksturu, koja je ovde izraženija nego kod mat prevlaka. Isto tako pokazalo se da prevlake kod kojih su kristali potpuno neorjentisani mogu biti sjajne. Zaključak je da određena orijentacija kristalita, tip strukture i tekstura nisu bitni za nastajanje sjajne prevlake.

4.1 Karakterizacija prevlaka zlata

Najznačajnije fizičke osobine prevlaka zlata su izgled, otpornost na habanje, tvrdoća, lomljivost, zaostali napon, poroznost, debljina, gustina i uniformnost.

Najznačajnije hemijske osobine prevlaka zlata su hemijski sastav depozita i rastvora, segregacija nečistoća i otpornost na oksidaciju. Svake ove fizičke i hemijske osobine mogu biti testirane (Kohl P., 2010).

4.1.1 Fizičke osobine

Izgled prevlake

Testovi ispitivanja izgleda prevlaka su često subjektivni i odnose se samo na teksturu površine i boju depozita. Boja i uniformnost su jako bitne karakteristike dekorativnih prevlaka (Kohl P., 2010). Ljudsko oko je nezamenljivo oruđe u ispitivanju sjaja prevlake jer mnogi pokušaji da se dođe do kvantitativne metode nisu dali zadovoljavajuće rezultate. Izgled prevlake može biti: sjajan, zamučeno sjajan, polusjajan, bez sjaja (mat) i pregoreo. Ovo ispitivanje vrši se posmatranjem okom, pri čemu intenzitet svetlosti ne treba da bude manji od 3000 luksa. Najprostija metoda je vizuelno upoređivanje sa standardnim uzorcima. Za ocenu sjaja pripremi se deset etalona - od potpuno mat površine do kao ogledalo sjajne površine (Đorđević S., 1990).

Otpornost na habanje

Otpornost na habanje nije fizička osobina metala, ona zavisi od čitavog niza faktora koji zajednički deluju kao i od spoljnih faktora eksploatacije prevlake. Otpornost na habanje određuju struktura prevlake i prisustvo stranih supstanci. Vertikalno na površinu podloge orijentisani kristaliti povećavaju otpornost na habanje dok prisustvo stranih supstanci (nečistoća) povećavaju krtost prevlake i pogoršava otpornost na habanje. Najčešće se koristi aparat za ispitivanje habanja po Taberu (Đorđević S., 1990).

Tvrdoća prevlake

Pri određivanju tvrdoće galvanskih prevlaka potrebno je obratiti pažnju da se zbog njihove male debljine ne odredi neka mešovita tvrdoća koja uključuje i tvrdoću podloge, pa se iz tog razloga moraju upotrebiti aparati za određivanje mikrotvrdoće. Tvrdoća prevlake varira u zavisnosti od sastava odnosno vrste elektrolita i uslova taloženja prevlake. Sitnozrni talozi su veće tvrdoće od krupnozrnih zbog prisustva veće količine uključaka. Za određivanje tvrdoće galvanskih prevlaka koriste se Vikersova i Knopova metoda (Đorđević S., 1990).

Lomljivost

Lomljivost prevlaka zlata je rezultat prisustva nekih faza ili jedinjenja u zlatu koje su karakteristične za legiranje zlata. Nikl i kobalt se namerno dodaju u cilju poboljšanja tvrdoće, dok prisustvo kalaja izazva pojavu krutih delova. Krtost se određuje metalografskim ispitivanjima. Stepem lomljivosti se može odrediti i korišćenjem Mandrill testova, jednoaksijalnih zateznih testova i testova koji koriste dijamantsku iglu (Foster F. G., 1963; Kohl P., 2010).

Zaostali napon

Elektrohemijski deponovano čisto zlato praktično nema zaostalih napona. Zlato može biti dovedeno do stanja u kome je zaostali napon mali deponovanjem na podlogu čiji je koeficijent toplotnog širenja različit od zlata na povišenoj temperaturi. Tokom hlađenja od temperature depozicije postoji različit stepen kontrakcije zlata i njegove podloge što proizvodi zaostali stres. Na dovoljno visokim temperaturama (~150°C), zlato može da se rekristalizuje pri čemu se zaostali napon smanjuje na račun rasta zrna kristala.

Poroznost

Postoji nekoliko uobičajenih metode ispitivanja za poroznosti (Khan A. A., 1969) Hemijski testovi se koriste za utvrđivanje područja izloženosti baznih metala koroziji. Bazi metal oksiduje procesima anodnog rastvaranja ili hemijskim nagrizanjem. Ova vrsta testova se lako obavlja. Najčešće se koriste testovi sa polisulfidnim rastvorima (Nobel F. i dr., 1965) i testovi izloženost atmosferi koja je kontaminirana sumpor dioksidom i azotnom kiselinom (Khan A., 1969; Clarke M. i Leeds J.M., 1968; Nobel F. I. i dr., 1965; Beattie R. W. i dr. 1962; Kohl P., 2010).

Debljina prevlake

Galvanske prevlake moraju da imaju određenu debljinu, koja u zavisnosti od njihove namene najčešće se kreće u granicama od 5 do 45 μm . Debljina dekorativnih prevlaka kreće su u granicama od 0,05 do 0,1 μm i predstavlja najčešći zahtev naručioca. Obično se zahteva minimalna debljina prevlake na određenim mestima predmeta, za koja se zna de će primiti najmanje istaloženog metala. Postoje mnoge metode za određivanje debljine prevlaka i one se mogu podeliti u tri grupe: destruktivne metode, poludestruktivne metode i nedestruktivne metode.

Destruktivne metode

Predmet ispitivan destruktivnom metodom biva uništen i ne može se više koristiti. Od destruktivnih metoda u upotrebi su mikroskopska metoda, metoda tetive i metoda hemijske analize.

Poludestruktivne metode

U ovoj metodi oštećuje se prevlaka, ali ne i predmet, pa se on nakon ispitivanja može vratiti u proizvodnju. Od poludestruktivnih metoda u upotrebi su sledeće metode: mikrometerska i masena metoda.

Nedestruktivne metode

Ove metode za merenje debljine prevlake koriste specijalno konstruisane aparate. Ovi aparati rade na različitim principima merenja, zasnovanim na tome da stavljanjem prevlake između merne sonde aparata i podloge dolazi do promene nekog svojstva u ispitujućem uzorku, svojstva koje aparat može da meri, dok sama promena veličine svojstva zavisi od debljine prevlake. Od nedestruktivnih metoda u upotrebi su sledeće

metode: magnetna metoda, metoda lutajućih struja, metoda reflektovanja β zraka, metoda električne otpornosti i metoda termoelektrične elektromotorne sile.

Gustina prevlake

Smanjenje gustine prevlaka zlata ukazuje na prisustvo nečistoća u prevlakama. Gustina prevlaka zlata koje sadrže kobalt kreće se u granicama (16,40-17,30) g/cm³ a gustina prevlaka koje sadrže nikl iznosi 16,62 g/cm³ (Wilkinson P., 1986).

Uniformnost prevlake

Uniformnost (ravnornost, hrapavost) prevlake predstavlja jako važnu osobinu prevlaka. U novije vreme hrapavost prevlake se određuje primenom savremenih uređaja koji se sastoje od dijamantske iglice koja prati površinu prevlake i odgovarajućeg softvera koji određuje parametre hrapavosti (www.PortableTesters.com).

4.1.2 Hemijske osobine

Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS) predstavlja najlakšu i najjednostavniju metodu za hemijsku analizu prevlaka zlata. Prevlake zlata se odvajaju od podloge, rastvaraju i analiziraju na sadržaj zlata i nečistića primenom odgovarajućih standarda. Za analizu prevlaka zlata koriste se Auger elektron spektroskopija, X-ray fotoelektron spektroskopija, Rutherford backscattering tehnika i skenirajuća elektronska spektroskopija (Zahavi J., 1980; Kohl P., 2010).

Vodonik koji se paralelno izdvaja sa metalom, rastvara se u njemu u atomskom obliku i pošto ima male dimenzije najčešće se nalazi između kristalnih ravni u rešetki, a naročito se skuplja na mestima defekata.

4.2 Kontrola elektrolita

U pogledu hemijskog sastava potrebno je određivati:

- koncentracije katjona i anjona (gravimetrijski),
- vrednost pH (elektrometrijski – pH metrom),
- koncentracije specifičnih dodataka,

- koncentracije nečistoća (Đorđević S., 1990).

Korigovanje elektrolita vrši se na osnovu propuštene količine elektriciteta (Ah), ali pošto iskorišćenje struje može da varira, potrebno je u određenim vremenskim intervalima vršiti hemijsku analizu na zlato. Pored sadržaja zlata potrebno je određivati i sadržaj slobodnih cijanida.

S obzirom da se u elektrolit unose predmeti od različitih metala, postoji velika mogućnost da se unesu i primese. Naročito su štetni arsen, olovo i antimon u čijem se prisustvu dobijaju tamne i rastresite prevlake. Bakar i srebro se talože zajedno sa zlatom i menjaju fizičke osobine prevlake. Ukoliko u elektrolitu ima više od 3% bakra (od količine zlata) prevlake nakon 2-3 dana pocrne, dok srebro daje zelenkast izgled prevlaci. Na promenu boje utiču i jedinjenja arsena i olova. Prisustvo nikla u elektrolitu povećava tvrdoću prevlake ne menjajući spoljni izgled. Sadržaj bakra, nikla i srebra u elektrolitu ne sme da pređe 0,1 g/dm³. Sadržaj karbonata u elektrolitu raste sa vremenom usled hidrolize cijanida i adsorpcije ugljendioksida iz vazduha. Maksimalan sadržaj K₂CO₃ u elektrolitu je 100-110 g/dm³ nakon čega se elektrolit obrađuje dodavanjem barijum-cijanida pri čemu se sadržaj karbonata snižava do 60 g/dm³. Organske nečistoće nastale razgradnjom organskih dodataka odstranjuju se adsorpcijom aktivnim ugljem. U tabeli 4.2.1 date su greške pri radu sa kupatilima za prevlake zlata i njihovi uzroci(Đorđević S., 1990).

*Tabela 4.2.1. Greške pri radu sa kupatilima za prevlake zlata
(Đorđević S., 1990)*

Karakter greške	Uzrok
Crvene mrlje	Prisustvo bakra u kupatilu
Bele ili zelenkaste mrlje	Prisustvo srebra u kupatilu
Svetle, blede mrlje	-Niska gustina struje -Niska koncentracija zlata -Niska temperatura
Tamne, rastresite mrlje	Visoka gustina struje
Prljavo ružičaste mrlje	Visok sadržaj karbonata u kupatilu

5. CILJ RADA

Cilj ove doktorske disertacije je sinteza kompleksa zlata sa merkaptotriazolom i njegova karakterizacija (određivanje stabilnosti, toksičnosti, kompatibilnosti sa fotoosetljivim premazima, fizičko-hemijskih i elektrohemijjskih osobina). S obzirom na to da se stabilan rastvor koji sadrži kompleks zlata može sintetizovati u širokoj oblasti pH vrednosti, od kisele do alkalne (kao i cijanidni kompleks zlata), u okviru ove doktorske disertacije urađena su detaljna istraživanja u celom opsegu stabilnosti kompleksa.

Eksperimentalni deo obuhvatio je:

- sintezu elektrolita u opsegu njegove stabilnosti (pH=2-12)
- fizičko-hemijsku karakterizaciju elektrolita (Ultraljubičasta-Vidljiva (UV-vis) spektroskopija i Atomska Emisiona Spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (AAS- ICP)
- elektrohemijjsku karakterizaciju elektrolita (merenje provodljivosti i pH vrednosti elektrolita, merenje potencijala otvorenog kola, metodom ciklične voltametrije i snimanjem polarizacionih krivih)
- praćenje elektrohemijjskih karakteristika nakon stajanja u periodu od godinu dana ili do vidljive degradacije elektrolita
- ispitivanje toksičnosti
- ispitivanje uticaja na fotoosetljive slojeve koji se koriste pri izradi štampanih ploča
- dobijanje kompleksa zlata sa merkaptotriazolom u kristalnom obliku iz rastvora različitih pH vrednosti
- karakterizacija kompleksa zlata u kristalnom obliku sledećim metodama: optičkom mikroskopijom, Infra crvenom i Ramanovom spektroskopijom, masenom spektrometrijom, X-ray analizom, DSC/TG i SEM sa EDS-om,
- uporedna karakterizacija dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz neposredno sintetisnog kompleksa u tečnom stanju, prevlaka dobijenih iz elektrolita formiranog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola i elektrolita nakon godinu dana stajanja.

6. EKSPERIMENTALNE TEHNIKE

6.1 Korišćene metode

U eksperimentalnom radu korišćene su sledeće metode za:

1. Karakterzaciju elektrolita:
 - a) ICP sa AAS
 - b) UV-vis spektroskopija
 - c) "In-vitro" toksikološka ispitivanja
 - d) Ispitivanje uticaja na fotoosetljive slojeve - "fotorezist efekat"
 - e) Merenje provodljivosti i pH vrednosti elektrolita
 - f) Elektrohemijske metode (potencijal otvorenog kola, ciklična voltametrija, i snimanje polarizacionih krivih)
2. Karakterzaciju kompleksa zlata sa merkaptotriazolom u kristalnom stanju:
 - a) Kontrola spoljnjeg izgleda kristala optičkom mikroskopijom
 - b) Infra crvena spektroskopija (IC)
 - c) Ramanova spektroskopija
 - g) Masena spektrometrija
 - h) X-ray analiza
 - i) DTA-TG analiza
 - j) Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (SEM sa EDS-om)
3. Uporednu karakterzaciju dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz neposredno sintetisnog kompleksa u tečnom stanju, iz elektrolita nakon stajanja od godinu dana i prevlaka dobijenih iz elektolita formiranog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola:
 - a) Kontrola spoljnjeg izgleda
 - b) Merenje debljine
 - c) Merenje hrapavosti
 - d) Merenje mikrotvrdoće po Knoopu
 - e) Elektronska mikroskopija - SEM

6.2 Opis korišćenih metoda i aparata

6.2.1 ICP-AAS metoda

Atomska emisiona spektroskopija (AES) je metod hemijske analize koji koristi intenzitet svetlosti emitovane plamenom, plazmom, električnim lukom ili varnicom na određenoj talasnoj dužini za utvrđivanje količine elementa u uzorku. Talasne dužina atomske spektralne linije daje identitet elementa, dok je intenzitet emitovane svetlosti proporcionalan broju atoma elementa.

Induktivno spregnuta plazma - atomska emisiona spektroskopija (ICP-AES) koristi induktivno spregnutu plazmu za formiranje pobuđenih atoma i jona koji emituju elektromagnetnu radijaciju na talasnim dužinama koje su karakteristične za pojedine elemente.

Prednosti ICP-AES su odlične granice detekcije i linearne dinamički opseg, multi-elemenat sposobnost, niska hemijska interferencija, kao i stabilan i ponovljiv signal. Nedostaci su spektralne smetnje (Reynolds R. J. i Thompson K. C., 1978).

Za određivanje hemijskog sastava elektrolita i kontrolu koncentracije zlata korišćen je (ICP-AAS, Proizvođač: Spectro, Model: Ciris Visio, Granica detekcije $< 0,0001 \text{ g/dm}^3$) prikazan na slici 6.2.1.1.



Slika 6.2.1.1. Atomski Emisioni Spektrometar sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-AAS)

6.2.2 UV-vis spektroskopija

Ultraljubičasta - Vidljiva (UV-vis) spektroskopija je metoda koja obuhvata proučavanje apsorpcije elektromagnetnog zračenja u oblasti između 200 i 800 nm. Kako veliki broj organskih jedinjenja ne apsorbuje u ovom delu spektra, to UV-vis spektroskopija, u poređenju sa drugim strukturnim metodama (IC, NMR, MS), ima daleko manju primenu za strukturalna određivanja i uglavnom se koristi kao komplementarna metoda za identifikaciju delova molekula koji apsorbuju u navedenoj oblasti, takozvanih hromofora. Međutim, ova metoda u izvesnim slučajevima (konjugovana jedinjenja i aromati) može da da veoma korisne informacije o strukturi ispitivanog jedinjenja. Na primer, ona je nezamenljiva pomoćna, a često i glavna metoda za identifikaciju prirodnih konjugovanih jedinjenja, jer ova jedinjenja apsorbuju zračenja ne veća od 200 nm.

Pored primene za identifikaciju organskih jedinjenja, UV-vis spektrometrija se danas dosta primenjuje i u kvantitativnoj analizi. Njene prednosti nad ostalim metodama su u izuzetno velikoj osetljivosti (često se spektri snimaju pri razblaženju od 10^{-3} do 10^{-5} mol/dm³), relativno niskoj ceni instrumenta i jednostavnom rukovanju instrumentima.

UV-vis spektroskopija je fizičko-hemijska metoda na osnovu koje se može uraditi kvalitativna, kvantitativna analiza uzoraka, uraditi identifikacija uzoraka (aktivnog u UV-vis oblasti (200-400 nm, 400-800 nm) i odrediti njihova koncentracija. UV-vis se zasniva na prelazima između elektronskih nivoa i najčešće se koristi za određivanje koncentracije makromolekula u rastvorima, kao i za određivanje optičkih osobina materijala. Hromofore su dobro definisane atomske strukture u velikim molekulima koje zbog specifične apsorpcije daju boju molekulima (Todorović M. 1997; Milosavljević S., 1994). Većina standardnih spektrofotometara radi u delu elektromagnetnog spektra između 200 i 800 nm. Taj deo je podeljen na *blisku ultraljubičastu* (200-400 nm) i *vidljivu oblast* (400-800 nm). Na nižim talasnim dužinama (< 200 nm) nalazi se *vakuumska ultraljubičasta oblast*, koja nije od interesa za strukturalna određivanja zbog apsorpcije kiseonika iz vazduha, tako da je neophodno da uzorak bude u evakuisanom stanju.

Energetski sadržaj zračenja u oblasti od 200 do 800 nm nalazi se između 150 i 600 kJ/mol (na osnovu jednačine 34) što je dovoljno za pobuđivanje elektrona i njihov prelazak iz osnovnih (p-, d- i π -orbitale) u pobuđena stanja (antivezivne orbitale).

$$E(kJ/mol) = 1,19 \times 10^5 / \lambda(nm) \quad (34)$$

Zbog toga što UV-vis zračenje apsorbuju elektroni, ova vrsta spektroskopije naziva se još i *elektronska spektroskopija*.

UV-vis spektroskopija se najčešće koristi za kvalitativna i kvantitativna određivanja rastvora prelaznih metala ili konjugovanih organskih molekula. Prolaskom zračenja iz vidljivog dela spektra kroz obojeni rastvor, joni prelaznih metala apsorbuju deo svetlosti pri čemu se pobuđuju elektroni iz d-orbitale, dok se kod organskih molekula najčešće pobuđuju π -elektroni. Najčešće se snimaju spektri razblaženih rastvora, a mogu se snimati i spektri gasova ili para (Mitić M., 2011; Milosavljević S., 1994).

Kvantitativna spektrofotometrijska analiza zasniva se na Lambert-Beer-ovom zakonu ($A = \varepsilon \cdot l \cdot c$), koji kaže da je *apsorbanca rastvora direktno proporcionalna koncentraciji apsorbujuće vrste i debljini sloja kroz koji zračenje prolazi*. Za kvantitativnu analizu je bitno da se merenja apsorbance vrše sa najvećom mogućom tačnošću i osetljivošću. Da bi se to postiglo, bitan je izbor talasne dužine na kojoj se merenje vrši. Ona mora da ispuni nekoliko uslova:

1. da se merenjem postiže maksimalna osetljivost,
2. da mala promena talasne dužine ne utiče na reproduktivnost,
3. da važi Lambert-Beer-ov zakon.

Intenzitet apsorpcije zračenja definisan je Lambert-Berr-ovim zakonom:

$$A = \log_{10}(I_0/I) = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (35)$$

gde su:

ε -molarana apsorptivnost,

l -debljina sloja (cm),

c -koncentracija apsorbujuće supstance (mol/dm³),

A – apsorbanca,

I_0 - intenzitet upadnog zraka,

I - intenzitet zraka po prolasku kroz uzorak.

U rastvoru koji sadrži više komponenti koje apsorbuju elektromagnetno zračenje, a koje međusobno ne reaguju, apsorbancija rastvora jednaka je zbiru pojedinačnih apsorbanci svih komponenti.

$$A = \sum A_i = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n \quad (36)$$

Lambert-Berr-ov zakon ne važi kada:

1. rastvorak postoji u više oblika koji su u međusobnoj ravnoteži,
2. rastvorak i rastvarač grade asocijat,
3. postoji termička ravnoteža između osnovnog i pobuđenog stanja,
4. jedinjenja fluoresciraju ili se hemijski menjaju prilikom apsorpcije zračenja

(Todorović M., 1997).

UV-vis spektroskopija urađena je na uređaju Perkin Elmer Lambda 15 UV-vis Spectrofotometar prikazanom na slici 6.2.2.1.



Slika 6.2.2.1 Perkin Elmer Lambda 15 UV-vis spektrofotometar

6.2.3 Ispitivanje toksičnosti elektrolita - "in vitro"

Za "in vitro" ispitivanje citotoksičnosti sintetisanog elektrolita, korišćena je kultura ćelije humane leukemije K562. Ćelije su čuvane u medijumu za minimalni rast (MEM) obogaćenim 10% serumom govečeta na 37°C, u atmosferi 10% CO₂. Ćelije su bile tretirane prethodno pripremljenim rastvorima kompleksa zlata i to u fazi njihovog eksponencijalnog rasta. Ćelije tretirane vodom služile su kao kontrolni uzorak. Gustina tretiranih ćelija K562, iznosila je 5x10⁵ ćelija/ml (ukupan broj ćelija bio je 1x10⁶ u 2 ml medijuma). Ćelije su bile tretirane 4h. Nakon toga, K562 ćelije su bile bojene 0,1% Tripan plavim, a broj preživelih ćelija određen je mikroskopskim brojanjem ćelija. Za svaki tretman (svaki pripremljeni rastvor kompleksa zlata) bila su izvedena po tri nezavisna eksperimenta, u tri različita dana. Preživljavanje K562 ćelija tretiranih vodom posmatrano je kao 100%-no preživljavanje. Preživljavanje ćelija tretiranih zlatnim kompleksima bilo je izračunavano kao procenat od broja vodom tretiranih K562 ćelija.

6.2.4 Merenje pH vrednosti i provodljivosti elektrolita

pH vrednost i provodljivost elektrolita merene su pH metrom HANNA- Sigma Aldrich model C3724-1EA prikazanom na slici 6.2.4.1. To je standardni laboratorijski pH metar, sa opsegom merenja pH=0,00-14,00 (tačnost 0,01) i opsegom merenja provodljivosti 0,00-19,99 mS/cm (tačnost 0,01 mS/cm). Ovi pH metrom mogu se meriti rastvori do 60°C.



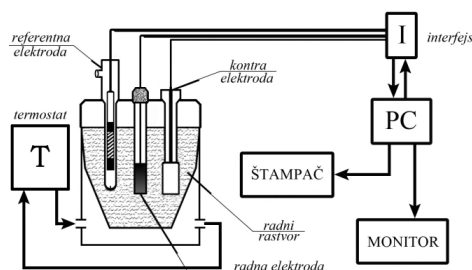
Slika 6.2.4.1 pH metar HANNA- Sigma Aldrich model C3724-1EA

6.2.5 Elektrohemijska merenja

Elektrohemijska merenja su izvedena na sistemu koji se sastoji od:

- elektrohemijske ćelije sa tri elektrode (radna, referentna i pomoćna),
- hardvera (PC, AD/DA konvertor PCI-20428 W proizveden od strane Burr-Brown-a i analogni interfejs razvijen na Tehničkom fakultetu u Boru) (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007),
- softvera za merenje i upravljanje (LabVIEW 8.5 platforma i specijalno razvijena aplikacija za elektrohemijska merenja).

Šematski prikaz aparature za elektrohemijska merenja prikazan je slici 6.2.5.1.



Slika 6.2.5.1. Šematski prikaz aparature za elektrohemijska merenja

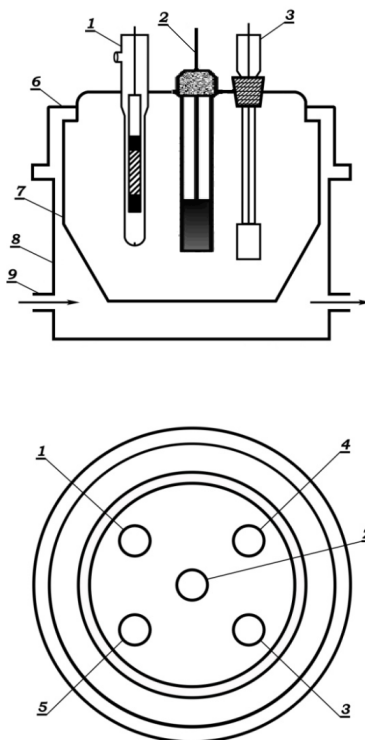
Pre početka eksperimenta, na ekranu se podešavaju i zadaju radni parametri. Sva merenja i rezultati snimani su na personalnom računaru, korišćenjem interfejsa. Dobijeni rezultati prikazivani su na ekranu u vidu grafika.

Elektrohemijska ćelija, korišćena za elektrohemijska ispitivanja, prikazana je na slici 6.2.5.2.

Telo elektrohemijske ćelije je od vatrostalnog pireks stakla, oblika zarubljene kupe. Između zidova cirkuliše tečnost za termostatiranje. Na gornjem delu nalaze se navoji za spajanje poklopca i tela ćelije. Na poklopcu ćelije nalazi se pet otvora, kroz koje se u ćeliju postavljaju elektrode, termometar i cevčica za uvođenje gasova. Eksperimenti opisani u ovom radu izvedeni su na temperaturi od $25 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ i bez uvođenja azota.

U elektrohemijsku ćeliju ispunjenu radnim rastvorom uronjene su:

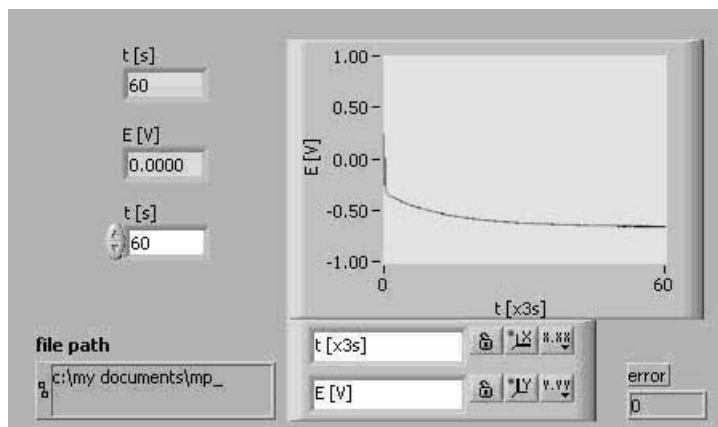
a) referentna elektroda – zasićena kalomelska elektroda (ZKE); b) radna elektroda (pozlaćena platinska elektroda); c) pomoćna elektroda – platinska elektroda (platinski lim dimenzija 1x2 cm).



Slika 6.2.5.2 Elektrohemijska ćelija (1 - referentna elektroda, 2 - radna elektroda, 3 - kontra elektroda, 4 - termometar)

6.2.5.1 Merenje potencijala otvorenog kola

Na slici 6.2.5.3 prikazan je izgled kontrolnog panela kada se vrši merenje potencijala radne elektrode u odnosu na referentnu elektrodu (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007). Jedini parametar koji se zadaje je trajanje merenja. U toku merenja na cifarskom displeju prikazuje se potencijal, E (V), a trenutna vrednost napona transformiše se u niz i prikazuje kao grafik $E = f(t)$. Po završenom merenju dobijeni podaci se snimaju na definisanu adresu.



Slika 6.2.5.3 Kontrolni panel za merenje potencijala otvorenog kola

(Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007)

Pošto se radi sa dužim vremenima, prihvatljivo je jedno očitavanje u sekundi što dozvoljava veće usrednjavanje a time i tačnije merenje.

6.2.5.2 Metoda ciklične voltametrije i snimanje polarizacionih krivih

Metoda ciklične voltametrije se koristi za proučavanje složenih reakcija, naročito onih kod kojih dolazi do obrazovanja oksidnih filmova i pojave pasivizacije elektrode. Koristi se i za određivanje broja stupnjeva preko kojih se odvijaju određene reakcije. Ciklična voltametrija je u stvari jedna vrsta potenciodinamičke metode (Despić A., 2000.). Njena odlika je što se na radnoj elektrodi zadaje potencijal koji se menja linearno sa vremenom između dve izabrane granične vrednosti u oba smera. To znači da se potencijal menja od početne do završne vrednosti i obrnuto. Za ovo su ustaljeni izrazi: u anodnom, a zatim u katodnom smeru. U toku promene potencijala beleže se vrednosti struja. Sam potencijal se menja određenom brzinom. Brzina promene potencijala se nalazi u intervalu 10^{-3} V/s (približno odgovara kvazistacionarnim merenjima) do 10 V/s.

Kod ove metode merenje struje i zadavanje izlaznog napona su slični kao kod potenciostatske metode, s tim što se trenutna vrednost napona izračunava kao:

$$E = k \cdot t + E_{\text{poč}} \text{ za } t \leq t_1 \quad (37)$$

$$E = -k \cdot t + 2E_{\text{zav}} \text{ za } t > t_1 \quad (38)$$

gde su:

E - trenutna vrednost napona,

t - vreme,

$k = dE/dt$ - zadata brzina promene napona,

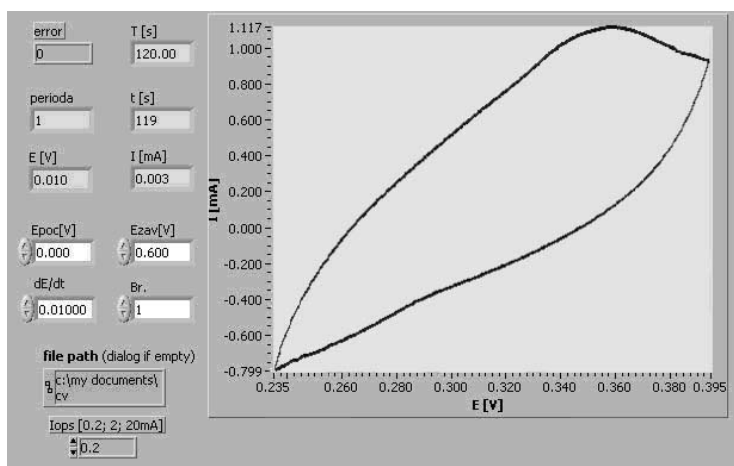
t_1 - trajanje porasta napona,

$E_{\text{poč}}$ - početna vrednost napona,

E_{zav} - završna vrednost napona.

Izabrane granice potencijala u kome su snimani ciklični voltamogrami su različite za različite pH vrednosti i različite koncentracije zlata u elektrolitu a uslovljeni su uslovljene početkom izdvajanja gasovitog vodonika (donja) i gasovitog kiseonika (gornja granica) pri brzini promene potencijala od 100 mV/s. Polarizacione krive su snimane metodom ciklične voltametrije pri brzini promene potencijala od 5 mV/s.

Na slici 6.2.5.4 prikazan je panel sa kontrolama za davanje mernog opsega struje, brzine promene napona, početne i krajnje vrednosti napona, kao i indikacijom aktuelnih vrednosti i grafičkim prikazom $i = f(E)$ (Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007).



Slika 6.2.5.4 Kontrolni panel za metodu ciklične voltametrije

(Stević Z. i Rajčić-Vujasinović M., 2007)

6.2.6 Ispitivanje uticaja elektrolita na fotoosetljive slojeve ("fotorezist efekat")

Kao rezultat procesa taloženja zlata iz cijanidnih elektrolita nastaju slobodni joni cijanida koji su hemijski aktivni. Joni cijanida napadaju površinu između otpornog filma i podloge podižući otporni film što se manifestuje deponovanjem zlata ispod neodgovarajućih podloga u procesu, što je veoma nepoželjno u mnogim primenama. Ovo rezultira promenom oblika mikro-uređaja izazivajući gubitak performansi koji se naziva "underplating".

Cijanidni elektroliti su nestabilni u kiselim uslovima, većina konvencionalnih cijanidnih kupatila su postavljena da rade na $\text{pH} > 10,0$ zbog bezbednosnih razloga. Međutim, cijanidi čija je $\text{pH} > 8,0$ ne mogu da se koriste za elektrohemijske procese u proizvodnji mikro-uređaja, uglavnom zbog svog negativnog uticaja na fotoosetljivi sloj. Kisela cijanidna kupatila manje utiču na fotoosetljive slojeve štampanih ploča. Istovremeno visoka toksičnost kiselih cijanidnih elektrolita uslovlila je mnoga istraživanja necijanidnih elektrolita. Ispitivanje uticaja elektrolita na fotoosetljive slojeve izvedeno je jednostavnim uranjanjem prethodno pripremljenih pločica u elektrolit. Rezultati istraživanja prikazani su na makro i mikro fotografijama.

6.2.7 Optička mikroskopija

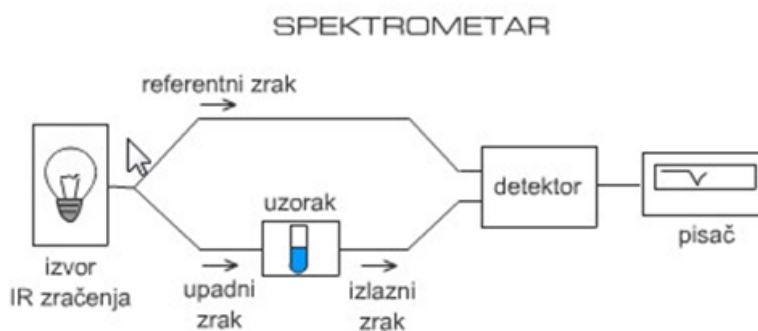
Kristali kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijeni iz elektrolita sa različitim pH vrednostima snimani su na optičkom mikroskopu EPY TIP 2, prikazanom na slici 6.2.7.1 pri uvećenju od 200 puta. Na ovom mikroskopu tađe su snimane mikro fotografije pločica pri ispitivanju uticaja elektrolita na fotoosetljive slojeve.



Slika 6.2.7.1 Optičko metalografski mikroskop model EPY TIP 2

6.2.8 Infra crvena (IC) spektroskopija

Infracrvena ili IC spektroskopija je metoda pomoću koje može da se odredi struktura nepoznatog molekula propuštanjem infracrvenog zračenja kroz uzorak. Nakon prolaska kroz kivetu sa nepoznatim jedinjenjem, intenzitet upadnog zraka se smanjuje što znači da molekuli jedinjenja iz kivete apsorbuju jedan deo zračenja. Na slici 6.2.8.1 prikazana je šema uređaja (Schwedt G., 1997).



Slika 6.2.8.1. Šema spektrometra
(Schwedt G., 1997)

Analiza izlaznog oslabljenog zraka po frekvencijama, pokazuje da je slabljenje posebno izraženo u određenim oblastima frekvencije. IC spektar se prikazuje kao zavisnost transmitance (T) od talasnog broja (ν), ili talasne dužine (λ). Transmitacija je količnik intenziteta propuštenog (I) i upadnog zraka (I_0) i izražava se u procentima (%):

$$\%T = \frac{I}{I_0} * 100 \quad (39)$$

Talasni broj je recipročna vrednost talasne dužine izražene u cm:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} (cm^{-1}) \quad (40)$$

gde su:

ν - frekvencija (Hz),

λ - talasna dužina (cm),

c - brzina svetlosti.

Na IC spektru, na frekvencijama na kojima dolazi do apsorpcije zračenja javljaju se apsorpcioni maksimumi (minimumi propustljivosti), koji se posmatraju odozgo na dole. Oni se nazivaju apsorpcionim trakama.

Infracrveno zračenje karakterišu talasne dužine od 800 nm do 1 mm (između oblasti vidljive svetlosti i mikrotalasnog zračenja). Za hemičare je najinteresantniji deo takozvane srednje (ili osnovne vibracione) IC oblasti, koji se nalazi između približno 2,5 i 15 μm ($4000\text{-}650\text{ cm}^{-1}$) zbog toga što u njemu apsorbuje većina funkcionalnih grupa u organskim molekulima (Milosavljević S., 1997).

IC zračenje nastaje u molekulima kao posledica vibracija oko hemijske veze. Infracrveno zračenje kao i svako elektromagnetno zračenje nastaje kao posledica periodičnog kretanja - oscilovanja naelektrisanja. Znači da bi mogao da emituje ili apsorbuje IC zračenje, molekul mora da ima različita naelektrisanja na krajevima veze oko koje osciluje. Što je dipolni momenat veći, to će i intenzitet IC zračenja biti veći. Molekul se ponaša slično mehaničkom oscilatoru, pri čemu se rastojanje između dva atoma u molekulu, povezanih hemijskom vezom naizmenično povećava i smanjuje (osciluje) oko ravnotežnog položaja. Kao posledica ovog oscilatornog kretanja dolazi do emisije IC zračenja, čija će talasna dužina da zavisi od dva faktora. Slično mehaničkom oscilatoru kod koga frekvencija zavisi od mase tegova i elastičnosti opruge, kod molekula frekvencija odnosno talasna dužina zavisi od mase atoma i od jačine hemijske veze među njima.

Kao i kod mehaničkog oscilatora potrebno je dovesti energiju da bi došlo do oscilatornog kretanja. Potrebna energija dovodi se u obliku infracrvenog zračenja. Ukoliko je frekvencija tog zračenja različita od unutrašnje frekvencije molekula oscilatora (određene masom atoma i jačinom veze) ništa se neće desiti. Međutim ako je frekvencija dovedenog IC zračenja jednaka frekvenciji kojom osciluje molekul duž svoje veze, doći će do rezonancije i molekul će apsorbovati IC zračenje tačno određene frekvencije (Mentus S. i Miloč U., 1992).

Infracrveni (IC) spektri sadrže informacije o vibracijama atoma u molekulu (Mentus S. i Miloč U., 1992; Milosavljević S., 1994). Svaki molekul poseduje sebi svojstven spektar u IR oblasti pa se primenom IC spektrometrije može izvršiti identifikacija jedinjenja (deo od 4000 do 600 cm^{-1} naziva se oblast otisaka prstiju za hemijska jedinjenja)

(Mentus S. i Miloč U. 1992). Ovom metodom može se izvršiti i kvantitativna i kvalitativna analiza. Vibracioni molekuli sadrže podatke o strukturi molekula (kristala) globalnoj geometriji i detalje o načinu vezivanja atoma u molekulu. Na osnovu vibracionih spektara mogu se dobiti podaci o mehanizmu odvijanja procesa, faznim transformacijama, dinamici protona i protonskih vrsta u različitim materijama (Mentus S. i Miloč U., 1992; Stevanović M. 1997).

Najintenzivniji maksimumi na IC spektrima potiču od apsorpcije polarnih veza (C=O, C-O, N=O, C=C). Za razliku od njih, simetrično supstituisane veze kod kojih ne postoji promena dipolnog momenta daju veoma slabe trake ili ih uopšte ne daju. Međutim, ovakve veze apsorbuju u takozvanim Ramanovim spektrima u kojima intenzitet apsorpcije zavisi od polarizabilnosti. Vibracije koje ne apsorbuju u IC spektru daju intenzivne maksimume u Ramanovom spektru i obratno (Milosavljević S., 1997).

Analiziranje uzoraka infracrvenom spektroskopijom rađeno je pomoću uređaja Perkin-Elmer 983g infracrvenog spektrofotometra prikazanog na slici 6.2.8.2 korišćenjem KBr tehnike (fino sprašen uzorak), u intervalu $400 - 1000 \text{ cm}^{-1}$.



Slika 6.2.8.2 Perkin-Elmer 983g

6.2.9 Ramanova spektroskopija

Velike zasluge u razvoju Raman spektroskopije velikim delom pripadaju češkom fizičaru Georgu Plackeu (Placzek G., 1934). Otkrićem lasera šezdesetih godina prošlog veka, kao i visokopropusnih monohromatora i osetljivih detektora dolazi do nagle ekspanzije primene ove metode. Metoda se koristi za određivanje hemijskog i faznog sastava materijala, naprezanja u vezama, analizu strukture, veličine kristalnih zrna i homogenosti uzoraka koji mogu biti čvrsti, tečni ili gasoviti.

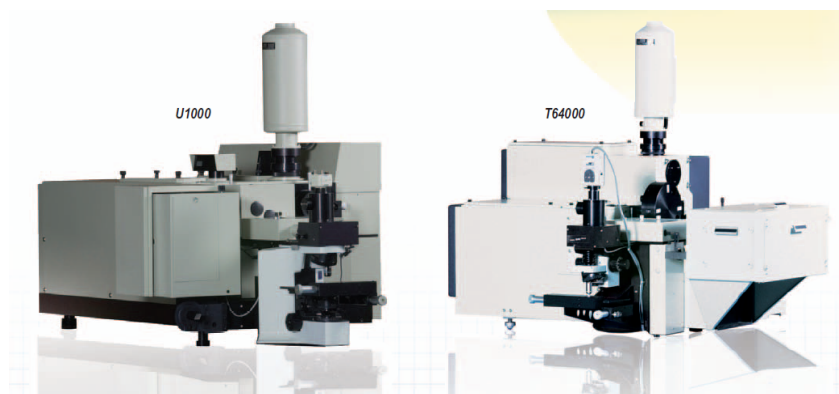
Ramanova spektroskopija je spektroskopska tehnika koja se koristi za izučavanje vibracionih, rotacionih, i drugih nisko frekventnih modova sistema. Metod je dobio ime po C. V. Ramanu (Gardiner D. J., 1980). On je baziran na neelastičnom rasejavanju, ili Ramanovom rasejavanju, monohromatskog svetla, obično laserskog u vidljivom bliskom infracrvenom, ili bliskom ultraljubičastom opsegu (Smith E. i Dent G., 2005). Uzorak propušta deo svetlosti, deo reflektuje i jedan deo apsorbuje a zatim re-emituje. Ramanov efekat ili Ramanovo rasejanje predstavlja pomeranje u levo ili u desno frekvencije dela reemitovane svetlosti (difuziono rasute) u poređenju sa početnom frekvencijom monohromatske svetlosti. Pomeranje frekvencija daje informacije o vibracionim, rotacionim i drugim prelazima malih energija u molekulima. Deo fotona difuzno rasute svetlosti koji ima različitu frekvenciju od frekvencije upadne svetlosti je reda veličine milionitog dela i manje, pa je zbog toga za razvoj metode bila potrebna konstrukcija uređaja koji imaju veliki fluks fotona monohromatske svetlosti, pulsni laseri, kao i osetljivi detektori za spektralnu analizu rasute svetlosti (Mentus S. i Miloč U., 1992).

Ramanski efekat se javlja usled deformacije molekularnog električnog polja koje je određeno molekulskom polarizabilnošću α . Interakcijom elektromagnetnog talasa sa molekulom indukuje se električni dipolni moment $P=\alpha \cdot E$ koji deformiše molekul. Usled periodične deformacije molekula oni počinju da vibriraju karakterističnom frekvencijom ν_m . Ramanska spektroskopija se kao analitička metoda čestu koristi s obzirom da:

- a) u biomedicinskim istraživanjima zahteva minimalnu pripremu tkiva;
- b) moguće je dobiti informacije na molekulskom (ultrastrukturnom) nivou, čime je omogućeno istraživanje funkcionalnih grupa, tipova veza i molekulskih konformacija (Placzek G., 1934),
- c) manje je osetljivija na male količine sekundarne faze(a) i/ili nečistoća nego XRD metoda.

Ramanovi spektri su snimljeni u "backscattering geometriji", upotrebom μ -Raman sistema sa Jobin Yvon T64000 trostrukim monohromatorom, opremljenim sa CCD (charge-coupled-device) detektorom prikazanim na slici 6.2.9.1. Kao izvor za pobuđivanje korišćen je Ar laser 514 nm. Sva merenja su vršena pri snazi lasera od 80

mW. Raman spektri su snimljeni u intervalu frekvencija $100\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, sa rezolucijom od 4 cm^{-1} .



Slika 6.2.9.1 μ -Raman sistem sa Jobin Yvon T64000 trostrukim monohromatorom

6.2.10 Masena spektrometrija

Gasna hromatografija (GC), kao i tečna hromatografija (LC) su tehnike koje se najčešće koriste u kombinaciji sa masenom spektrometrijom (MS). Kombinacija LC/MS postala je u poslednje vreme jedna od najmoćnijih metoda identifikacije sastava složenih smesa organskih jedinjenja. LC/MS se primenjuje za detekciju lekova, ispitivanje uzoraka iz životne sredine, kao i za identifikaciju nepoznatih uzoraka. Pored toga, LC/MS može se koristiti kao deo sigurnosnih mera na aerodromima za detekciju supstanci u prtljagu ili na ljudskim bićima.

Kompleksne smeše se mogu veoma lako razdvojiti tečnom hromatografijom, a MS se koristi za identifikaciju individualnih komponenata, jer maseni spektar daje informacije o njihovoj strukturi. Pojedinačne komponente smese se pojavljuju na tečnom hromatogramu u vidu zasebnih pikova. Retenciono vreme može poslužiti kao veličina za kvalitativno definisanje, ali ovo nije pouzdan način, pa se nikako ne sme koristiti za određivanje sastava nepoznatih i ranije neidentifikovanih jedinjenja. U tom smislu, kod ove kombinacije se zato uloga LC svodi na razdvajanje, a uloga MS na identifikaciju komponenti smese. LC se može direktno vezati za MS, što predstavlja kontinualni postupak vezivanja. Postoji više modela interfejsa koji povezuju ova dva instrumenta. Može se reći da u sastavu LC/MS sistema, maseni spektrometar praktično ima ulogu detektora. Neprekidnim merenjem ukupne jonske struje, tj., sume svih jona koji postoje

u jonskom izvoru za vreme hromatografisanja, dobija se tačni hromatogram, po izgledu isti kao i hromatogram izmeren nekim standardnim LC detektorom. Pravi maseni spektar se dobija merenjem struja koje potiču od jona razdvojenih prema m/z (masa/naelektrisanje) vrednostima. Do razdvajanja jona dolazi u analizatorskoj cevi koja se nalazi između polova magneta. Maseni spektar se predstavlja kao zavisnost jonske struje od m/z vrednosti. Uobičajeno je da se intenziteti jonskih struja (obilnosti jona) u masenom spektru izražavaju u % u odnosu na intenzitet najobilnijeg jona, *osnovnog jona*, koji iznosi 100% (Milosavljević S., 1997).

Tokom analize dobija se veliki broj podataka, koji se ne mogu obraditi ručno, pa je neophodno povezivanje instrumenata sa računarskim sistemom (Milosavljević S., 1997; Todorović M. 1997).

Analiziranje uzoraka rađeno je na uređaju 6210 Time-of-Flight LC/MS (G1969 A, Agilent Technologies) sa kolonom za razdvajanje (Poroshell SB 300, 5 μm C8) prikazanom na slici 6.2.10.1.



*Slika 6.2.10.1. Uređaj za tečnu hromatografiju/masenu spektrometriju
6210 Time-of-Flight LC/MS (G1969 A, Agilent Technologies)*

Osim LC/MS analizom, maseni spektri pojedinih uzoraka snimani su i na tandem kvadrupol masenom spektrometru, TQD (Acquity Tandem Quadrupole Detector, Waters, USA), prikazanom na slici 6.2.10.2. Osim elektron-sprej jonizacije (ESI), navedeni maseni spektrometar ima još dve mogućnosti za jonizaciju i to: hemijska

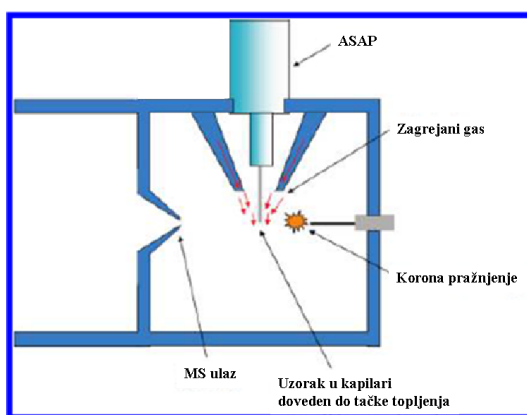
jonizacija na atmosferskom pritisku (APCI) i analiza čvrste probe na atmosferskom pritisku (ASAP).



*Slika 6.2.10.2 Maseni spektrometar - Acquity Tandem Quadrupole Detector (TQD)
(Waters, USA)*

Analiza čvrste probe na atmosferskom pritisku (ASAP)

ASAP je metoda jonizacije uzorka koja se koristi u okviru masenih spektrometara za elektron-sprej jonizaciju. Uvodnik čvrste probe za analizu na atmosferskom pritisku, unosi se na mestu gde se nalazi kapilara za elektron-sprej jonizaciju (ove dve tehnike ne mogu se koristiti istovremeno). Šema uvodnika prikazana je na slici 6.2.10.3, a na slici 6.2.10.4 prikazan je jonski izvor.



Slika 6.2.10.3 Šema uvodnika



Slika 6.2.10.4 ASAP jonski izvor

ASAP MS radi samo u pozitivnom modu i daje kvalitativne informacije o uzorku, metoda se ne primenjuje za određivanje koncentracije uzorka. Glavna prednost ove metode je suzbijanje neželjenih reakcija posmatranog jona sa rastvaračima.

Uzorak je nanešen direktno na spoljašnjost staklene kapilare (unošenjem kapilare u bočicu ili u čvrsti uzorak). Opseg napona na koloni je od 0 do 5 kV, opseg napona konusa od 0 do 90 V, temperatura izvora 150°C, opseg desolvacione temperature kreće se od sobne do 800°C.

Podaci su obrađeni korišćenjem MassLynx version 4.1 paket softvera (Waters Corporation, Mančester, Velika Britanija).

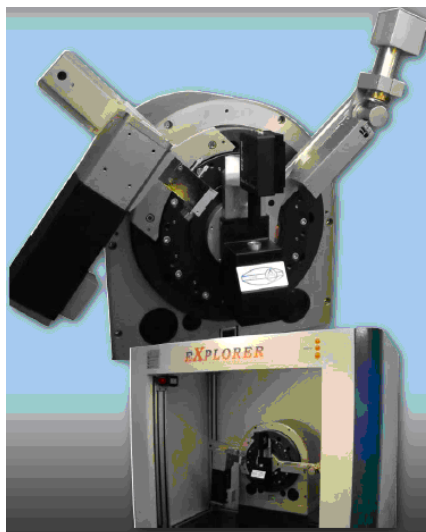
6.2.11 X-ray analiza

Metodom rendgenske difrakcije se utvrđuje koja je kristalna faza prisutna u uzorku na osnovu difrakcione slike karakteristične za svaku kristalnu supstancu, poređenjem difraktograma nepoznatog materijala sa difraktogramom poznatih monofaznih uzoraka. Uređaj se sastoji od izvora X zračenja, detektora difraktovanih zraka i uzorka koji se ispituje. Kao izvor X zračenja najčešće se koristi Cu anoda $K\alpha_{1/2}$ zračenja, talasne dužine 0,154 nm (0,1541874 nm). Kao detektor difrakcionih maksimuma, koristi se scintilacioni brojač. Konfiguracija aparata je geometrije θ - θ . Radni napon rendgenske cevi je 40 kV, a jačina struje 30 mA.

Merenjem položaja difrakcionih maksimuma i analizom raspodele intenziteta duž difrakcione slike, mogu se dobiti sve informacije o strukturnim osobinama uzorka, njegovoj kristalnoj strukturi, kao i mikrostrukturi.

Ako se odrede i intenziteti zračenja i fazne razlike u odnosu na upadno zračenje, može se odrediti i prostorna distribucija elektronskih gustina.

Na slici 6.2.11.1 prikazan je X-ray Difraktometar korišćen u radu, model: EXPLORER, proizvođač: GNR Analytical Instruments Group, Novara, Italija.



Slika 6.2.11.1 X-ray Difraktometar, model: EXPLORER

6.2.12 Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija i termogravimetrijska analiza

Tvorcem termijske analize smatra se francuski istraživač H. Le Chatelier, koji je u svom radu iz 1887. godine prvi put publikovao podatke o korišćenju termopara za izučavanje termičkih svojstava gline i prirodnih minerala.

Diferencijalno termijska analiza (DTA) zasniva se na upoređivanju termičkih svojstava ispitivanog uzorka i termički inertnog materijala. Parametar koji se registruje kod DTA je razlika temperature između ispitivanog uzorka i referentnog materijala koji se zagrevaju ili hlade pri istim uslovima, konstantnom brzinom. Osnovna svrha DTA je analiza termijskih osobina supstanci poznatog hemijskog sastava.

Razlika promene temperature ispitivanog uzorka pri zagrevanju ili hlađenju u odnosu na temperaturu referentnog materijala:

$$\Delta T = T_s - T_r \quad (41)$$

uslovljena je promenom entalpije usled odvijanja nekog procesa u ispitivanom uzorku. Ovi procesi mogu da budu: fazne transformacije, topljenje, promena kristalne strukture, ključanje, isparavanje, reakcije dehidracije, disocijacije, oksidacije, redukcije, razaranje kristalne rešetke i drugo. Ove transformacije praćene su oslobađanjem ili apsorbovanjem toplote.

Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) bazira na merenju razlike sadržaja toplote u uzorku i referentnom uzorku u funkciji temperature, kada se uzorak i referenca izlože kontrolisanom temperaturnom programu. Razlika u toploti se izražava u J/g mW u funkciji temperature ili vremena. DSC se često koristi kao kvantitativna merna metoda koja pruža mogućnost određivanja bitnih termičkih parametara, poput: temperature staklastog prelaza, temperature topljenja i kristalizacije, na osnovu čega se određuje stepen kristalnosti materijala, oksidacijska stabilnost, čistoća, specifični toplotni kapacitet, kao i za istraživanje višefaznih polimernih sastava i kompatibilnosti polimernih mešavina, pri praćenju kinetike hemijskih reakcija.

DCS prati razliku toplotnog fluksa ka uzorku i etalonu prilikom njihovog jednovremenog zagrevanja. DTA i DSC metode su ekvivalentne što se tiče podataka o temperaturama na kojima počinju i završavaju se procesi praćeni promenom entalpije. Međutim, metoda DSC je znatno pogodnija i tačnija za kvantitativna određivanja promene entalpije jer je svojim tehničkim rešenjem prvenstveno tome i namenjena. Prvi put, DSC je korišćen 1964. godine. DSC se može koristiti do maksimalno 800°C (temperature su znatno niže u odnosu na DTA) ali se može koristiti na temperaturama znatno ispod sobne. Za ovu metodu preporučuje se upotreba inertnih gasova.

Termogravimetrija (TG) prati masu uzorka u funkciji temperature ili vremena pri porastu temperature (najčešće je temperatura linearno rastuća funkcija vremena). Posebne tehnike ove metode su:

- izotermska ili statička termogravimetrija: masa uzorka se posmatra pri konstantnoj temperaturi,
- kvazistatična termogravimetrija: masa uzorka se posmatra na nekoliko rastućih temperatura u toku vremena dok se ne dostigne konstantna masa ostatka.

Savremeni komercijalni TG instrumenti se sastoje od: osetljive analitičke vage, peći, uređaja za kontrolu i merenje temperature, sistema za kontrolu atmosfere oko uzorka (najčešće inertna atmosfera, nekada i reaktivna) i uređaja za automatsko snimanje promena mase i temperature (Živković Ž. i Dobovišek B., 1984; Todorović M. 1997).

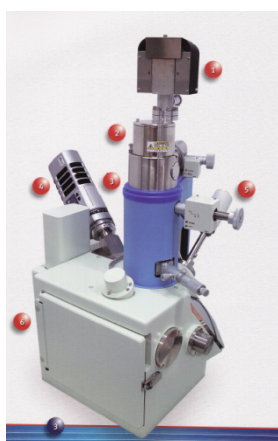
Na slici 6.2.12.1 prikazan je uređaj SDT Q600 V7.0 Build 84. Exo Up. Universal V4.0C TA Instruments.



Slika 6.2.12.1 Uređaj SDT Q600 V7.0 Build 84.

6.2.13 Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (SEM sa EDS-om)

U radu je korišćen skenirajući elektronski mikroskop SEM model: JOEL JSM-6610LV proizvođača JOEL USA (prikazan na slici 6.2.13.1). U tabeli 6.2.13.1 prikazane su osnovne karakteristike mikroskopa. Ovaj skenirajući elektronski mikroskop postiže visoku rezoluciju slike sa uvećanjima do $100\ 000\times$, može da radi u uslovima niskog i visokog vakuuma, a kao izvor elektrona (katoda) koristi volframsko vlakno ili kristal LaB_6 . Pored detektora za sekundarne elektrone (SE) i povratno-rasute elektrone (BSE), kojima su opremljeni uglavnom svi elektronski mikroskopi, ovaj mikroskop je opremljen i savremenim energetske-disperzivnim spektrometrom (EDS), kao i detektorom za katodoluminescenciju (CL).



Slika 6.2.13.1 SEM model: JOEL JSM-6610LV (1 -jonska pumpa, 2 - elektronski top, 3 - kolona, 4 - EDS detektor, 5 - CL detektor, 6 - komora za uzorke)

Tabela 6.2.13.1 Osnovne karakteristike SEM-a model: JOEL JSM-6610LV

Uvećanje	x 5-30 000
Elektronski snop	Izvor elektrona: W žica, LaB ₆ Napon:0,3-30 kV
Vakuum sistem	Rotaciona pumpa+turbomolekularna pumpa (uključene u osnovnu konfiguraciju mikroskopa) Jonska pumpa (koristi se za LaB ₆) Rotaciona pumpa za rad u niskom vakuumu (10-270 Pa)
Detektori	SE detektor; BSE detektor; CL detektor EDS detektor (model: X-Max Large Area Analytical Silicon Drift connected with INCAEnergy 350 Microanalysis System); detekcija elemenata Z>5; granica detekcije ~ 0,1 mas %, rezolucija 126 eV
Komora za uzorke	Pomeranje uzorka: 5-osa (X,Y,Z,T-nagib, R-rotacija); Maksimalna veličina uzorka: 20 cm (širina), 8 cm (visina), 1 kg (masa); Dve infracrvene kamere

Uzorci su pripremani po postupku opisanom u poglavlju 6.4 (samo faze brušenja i poliranja). S obzirom na to da se analiza materijala vrši pod elektronskim snopom, potrebno je da je ispitivani materijal provodan, kako ne bi došlo do nagomilavanja naelektrisanja (charging) i zagrevanja uzoraka. Kako većina materijala slabo provodi ili ne provodi struju, uzorak je potrebno prethodno naporiti, to jest prekriti tankim slojem (15-25 nm) elektroprovodnog materijala. Prekrivanje uzoraka ugljenikom se uglavnom koristi za polirane površine kada ispitivanje ima za cilj hemijsku analizu. Naparavanje uzoraka ugljenikom u struji argona vrši se u mašini za naparavanje uzoraka LEICA EM SC2005 (proizvođača Leica Microsystems – Nemačka) prikazanoj na slici 6.2.13.2.

SEM metoda je uglavnom nedestruktivna. Do delimične promene na površini uzoraka može doći usled naparavanja uzoraka ugljenikom, s obzirom na to da ovaj elektroprovodan sloj nije moguće u potpunosti ukloniti sa neravnih površina nakon analize. Za pouzdanu kvantitativnu hemijsku analizu neophodno je dobijanje visokopoliranih površina uzoraka, što podrazumeva delimičnu destrukciju materijala.



Slika 6.2.13.2 Mašina za naparavanje uzoraka

Uzorke za SEM treba najpre očistiti od čestica prašine, vlakana papira, nevezanih ili slabo vezanih čestica u uzorku, zamašćenih delova, otisaka prstiju i slično. Uzorci se čiste uranjanjem u etanol ili petrol-benzin u ultrazvučnoj kadi Bandelin Sonorex u trajanju od tri minuta. Nakon ultrazvučnog čišćenja uzorci se suše pod običnom lampom. Nakon čišćenja uzorci ne smeju biti dodirivani golim rukama, to jest obavezno je korišćenje rukavica. Čišćenje uzoraka je neophodno da ne bi došlo do kontaminacije mikroskopa zamašćenim delovima ili nevezanim česticama uzorka, s obzirom na to da mikroskop radi u visokom vakuumu koji može da "usisa" nevezane čestice ili da uzrokuje evaporaciju masti. Signali sa uzorka se, preko detektora koji su postavljeni u komori za uzorke, prenose elektronskim putem na dva računara.



Slika 6.2.13.3 Sistem za EDS analize

Monitor sa leve strane (slika 6.2.12.3 - levo) prenosi snimak sekundarnih elektrona (SE), povratno rasutih elektrona (BSE) i katodoluminiscencije (CL), pri čemu je

moгуće istovremeno posmatranje dva snimka. Na slici su na tom monitoru istovremeno prikazani BSE snimak (levo) na kojem se vide različite faze koje se razlikuju po hemijskom sastavu i hemijska zonalnost kristala, kao i SE snimak (desno) na kojem se vidi morfologija uzorka, npr. žuta strelica pokazuje pukotinu oko koje se nagomilavaju sekundarni elektroni (charging efekat), što se zapaža na BSE snimku. Računar na desnoj strani koristi se samo za EDS analize i predstavlja deo energetske-disperzivnog sistema. Snimak BSE ili SE elektrona takođe može biti prenet na računaru za EDS analize i na taj način moguće je birati mesta za analizu direktno na snimku, a analize se mogu raditi u jednoj tački, na odabranoj površini (četvorougao ili nepravilni oblik) ili duž odabrane linije – profilna analiza. U donjem delu monitora prikazan je EDS spektar. Apscisa na spektru predstavlja energiju rendgenskog zračenja izraženu u kiloelektronvoltima (keV), a na osnovu položaja pikova utvrđuje se prisustvo hemijskih elemenata, to jest dobija se kvalitativna hemijska analiza. Ordinata na spektru predstavlja intenzitet nekog pika izražen u brojevima impulsa (counts), koji zavisi od koncentracije elemenata, što predstavlja osnovu za dobijanje kvantitativne hemijske analize (SEM LAB, 2011.).

6.2.14 Vizuelna kontrola prevlake

Vizuelna kontrola prevlake vrši se posmatranjem okom, pri čemu intenzitet svetlosti ne treba da bude manji od 3000 luksa.

6.2.15 Merenje debljine prevlaka

Debljina prevlake je merena aparatom tipa Fluoderm XRF 200°, proizvođača UPA Technology Inc. iz SAD-a, model R-1555, serija 12144 prikazanom na slici 6.2.15.1. Aparat radi na principu refleksije X-zraka sa atoma zlata. Greška merenja je funkcija izmerene debljine prevlake. Uređaj je snabdeven odgovarajućim softverom tako da se na displeju tabelarno prikazuju rezultati merenja debljine prevlake u svakoj tački kao i greška merenja.



Slika 6.2.15.1 Aparat za merenje debljine prevlaka Fluoderm XRF-200

6.2.16 Merenje hrapavosti

Hrapavost prevlaka zlata određivana je pomoću uređaja TR200 Surface Roughness Tester sa dijamantskom iglom radijusa od 2 μm prikazanog na slici 6.2.16.1. TR 200 meri sledeće parametre mikrohrapavosti: R_a , R_z , R_y , R_q , R_t , R_p , R_{max} , R_m , R_{3z} , S , S_m , S_k , tp , kao i neke hibridne parametre: primarni profil (P), profil hrapavosti (R), tp krivu definisanu prema ISO standardima (ISO 4287: 1997., ISO 4288: 1996.).

Rezultati merenja su očitavani pomoću softvera TR200 Time Data View.

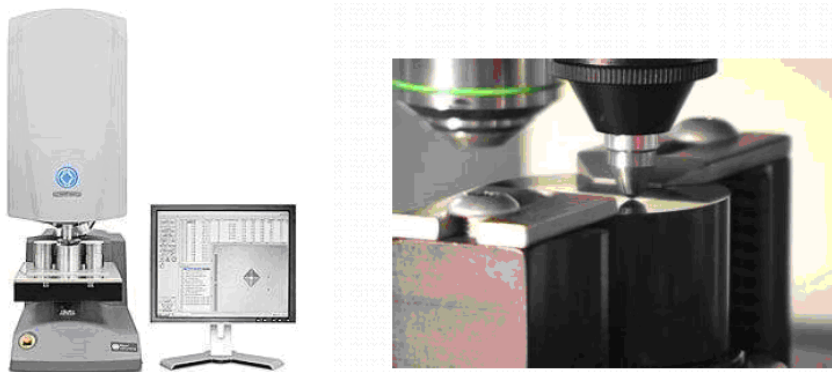
Mereni su sledeći parametri hrapavosti: R_a – aritmetička sredina apsolutnih vrednosti odstupanja profila; R_q (R_{ms}) – kvadratni koren aritmetičke sredine kvadrata odstupanja; R_z - srednja visina elemenata profila; R_y - maksimalna visina profila; R_t (R_{max}) –ukupna visina profila; R_p – maksimalna visina vrha profila; R_m - maksimalna dubina dna profila; S – srednja vrednost lokalnih pikova profila; S_m - srednja širina elemenata profila; S_k - asimetrija profila (<http://www.PortableTesters.com>; Gadelmawla E.S. i dr., 2002).



Slika 6.2.16.1. Portabl Surface Roughness Tester TR200

6.2.17 Merenje mikrotvrdoće

Za merenje mikrotvrdoće korišćen je uređaj *Kleinhärter prüfen für Vickers, Knoop, und Ritzhärte* proizvođača LEITZ 2, prikazan na slici 6.2.17.1.



Slika 6.2.17.1 Uređaj za merenje mikrotvrdoće Kleinhärter prüfen für Vickers, Knoop, und Ritzhärte

Tvrdoća galvanskih prevlaka predstavlja često merenu veličinu. Tvrdoća se meri metodom utiskivanja (zasecanja) u ispitivani materijal, a rezultat zavisi od metode merenja. Penetrator u obliku dijamantske piramide ili prizme utiskivan pod određenim opterećenjem ostavlja u materijalu udubljen otisak svog oblika. Meri se veličina dijagonala otiska i po jednostavnoj formuli u koju ulazi veličina dijagonala otiska i veličina opterećenja penetratora izračunava se tvrdoća.

Ustanovljeno je da galvanske prevlake imaju veću tvrdoću od metala dobijenog livenjem ili valjajnjem, uz odgovarajuću termičku obradu. Kao uzrok velike tvrdoće prevlaka navode se: veoma mala kristalna zrna, određena orijentacija zrna, prisustvo stranih fino raspodeljenih supstanci u kristalnoj rešetki metala. Vodonik u elektrolitički staloženom metalu ne utiče na njegovu tvrdoću, već samo na njegovu krtost.

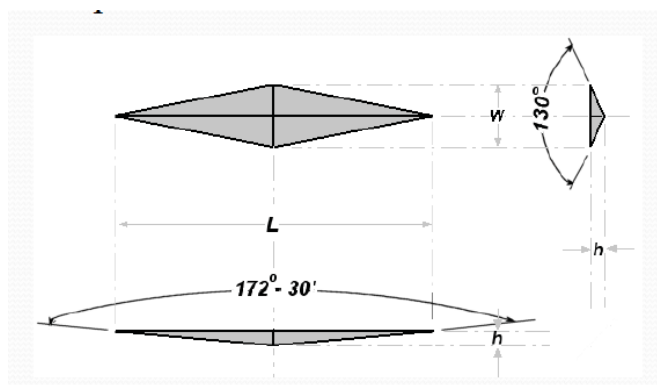
Tvrdoća prevlake varira u zavisnosti od sastava odnosno vrste elektrolita i uslova taloženja prevlake. Sitnozrni talozi su veće tvrdoće od krupnozrnih zbog prisustva veće količine uključaka.

Pri određivanju tvrdoće galvanskih prevlaka potrebno je obratiti pažnju da se zbog njihove male debljine ne odredi neka mešovita tvrdoća koja uključuje i tvrdoću podloge, pa se iz tog razloga moraju upotrebiti aparati za određivanje mikrotvrdoće. Da bi se

izbegla najvažnija greška, da se ne meri tvrdoća prevlake, već podloge, penetracija dijamantske piramide ili prizme ne sme biti veća od jedne desetine debljine prevlake koja se ispituje, a još bolje, da ne bude veća od jedne petnaestine debljine prevlake. Drugi izvori grešaka merenja tvrdoće mogu biti: poroznost, uključci i drugo. Jedine pogodne metode za određivanje tvrdoće galvanskih prevlaka su Vickersova i Knopova metoda (Đorđević S., 1990).

Za merenje mikrotvrdoće prevlaka zlata izabrana je Knopova metoda.

Knopova metoda za određivanje tvrdoće koristi kao utiskivač dijamantski utiskivač u obliku piramide, koja ostavlja otisak čiji je odnos između dijagonala oko 7:1, ugao u odnosu na dužu ivicu je 172° i ugao u odnosu na kraću ivicu je 130° (slika 6.2.17.2). Dubina otiska je oko 1/30 njegove veličine.



Slika 6.2.17.2 Izgled Knoopovog utiskivača za merenje tvrdoće (Štrbac D., 2011)

Merenje tvrdoće po Knopu određuje se merenjem duže dijagonale otiska i izračunava se kao količnik sile primenjene na utiskivač i površine otiska, kao i kod Vickersove metode:

$$HK = KHN = \frac{F}{C \cdot L^2} \quad (\text{Pa}) \quad (42)$$

gde je:

F - primenjena sila (N),

S - površina otiska (m^2),

L - dužina duže dijagonale otiska (m),

$C = 0,07028$ -konstanta utiskivača (veza između površine otiska i dužine duže dijagonale) (Štrbac D., 2011).

6.3 Materijali korišćeni u radu

U okviru izrade ove disertacije za formiranja kompleksa zlata sa merkaptotriazolom korišćene se sledeće hemikalije: zlato (Au) u prahu (99,99% proizvođač: IRM Bor), hlorovodonična kiselina p.a. (HCl) (proizvođač: Zorka Šabac), azotna kiselina (HNO₃) p.a. proizvođač: Zorka Šabac), glicin (min. 99% H₂NCH₂COOH) p.a. (proizvođač: Merk, Alkaloid Skoplje), kalijum-hidroksid p.a. (proizvođač: Centrohém Beograd), destilovana voda (provodljivost 5 μS/cm) i merkaptotriazol koji je koji je sintetisan u laboratoriji Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor. Za sintezu merkaptotriazola (C₂H₃N₃S) korišćeni su tiosemikarbazid (CH₅N₃S) for syntesis (min 98% proizvođač: Merk Germany) i formamid p.a. (proizvođač: Alkaloid Skoplje).

Materijali korišćeni u fazi mehaničke pripreme uzoraka su:

- brusni papir krupnoće od 320 do 400 proizvođača "SIAWAT FC" iz Švajcarske
- dijamantska pasta krupnoće (finoće) 2-5 μm proizvođača "Geomašina" iz Zemuna.

Nakon mehaničke pripreme uzorci su hemijski odmašćivani u preparatu HEMOBEL HOMB.

Sledeća faza pripreme uzoraka je hemijsko poliranje u preparatu HEPOC (radni rastvor) proizvođača "Fabrike soli metala" iz Bora (Upustvo za rad – Hemobel Homb, 1996.) Proces dekapiranja se izvodi sa 2-5% H₂SO₄ proizvođača "Fabrike sumporne kiseline" iz Bora.

Proces niklovanja je izveden korišćenjem komercijalnog elektrolita NISAL EXTRA (Upustvo za rad – NISAL EXTRA, 1996.)

Nakon završene faze pripreme uzoraka-niklovanja pločice se dekorativno pozlaćuju iz kompleksa zlata sa merkaptotriazolom.

6.4 Eksperimentalni postupak

Eksperimentalni postupak se sastoji iz osam faza:

1. Formiranje kupatila za dekorativnu pozlatu (osnova kupatila je kompleks zlata sa merkaptotriazolom) na različitim pH vrednostima.
2. Određivanje fizičko - hemijskih karakteristika kompleksa (UV-vis spektroskopijom i AAS sa ICP).
3. Određivanje toksičnosti elektrolita.
4. Određivanje elektrohemijskih karakteristika kupatila (merenje provodljivosti elektrolita, merenje potencijala otvorenog kola, metoda ciklične voltametrije i snimanje polarizacionih krivih).
5. Ispitivanje stabilnosti elektrolita.
6. Ispitivanje uticaja elektrolita na fotoosetljive slojeve.
7. Dobijanje i karakterizacija kompleksa zlata u kristalnom obliku (kontrola spoljnog izgleda kristala optičkom mikroskopijom, infracrvena spektroskopija (IC), Ramanova spektroskopija, masena spektrometrija, X-ray analiza, DSC/TG i skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (SEM sa EDS-om).
8. Uporedna karakterizacija dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz neposredno sintetičkog kompleksa u tečnom stanju, iz elektrolita nakon stajanja od godinu dana i prevlaka dobijenih iz elektrolita formiranog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola (kontrola spoljnog izgleda, merenje debljine prevlaka, merenje hrapavosti, merenje mikrotvrdoće po Knoopu, i skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (SEM sa EDS-om).

Uzorci pre unošenja u kadu za elektrolizu moraju da imaju glatku površinu, koja nije masna i prekrivana slojem nevidljivih oksida. Iz tog razloga se pločice pre pozlaćivanja pripremaju. Priprema uzoraka se sastoji iz: mehaničke pripreme, hemijskog odmašćivanja metala, hemijskog poliranja i niklovanja.

a) Mehanička priprema

Mehanička priprema uzoraka je urađena na mašini "UNIS"-Konjic, brušenjem i poliranjem. Brušenje je urađeno sa brojem obrtaja od 1265 o/min, brusnim papirom krupnoće od 320 do 400. Poliranje je urađeno sa brojem obrtaja od 1000 o/min dijamantskim pastama krupnoće 2-5 μm .

b) Hemijsko odmašćivanje metala

HEMOBEL HOMB je preparat koji se upotrebljava za hemijsko odmašćivanje aluminijuma, legura aluminijuma, gvožđa, legura gvožđa, bakra, legura bakra i cinka. Za hemijsko odmašćivanje korišćena je čelična kada obložena tvrdom gumom i grejačima od nerđajućeg čelika ili od porcelana. Preporučuje se upotreba kade sa bočnim prelivom za sakupljanje i ispuštanje masnoće (Upustvo za rad – Hemobel Homb, 1996). Uslovi rada HEMOBEL HOMB-postupka za hemijsko odmašćivanje metala su dati u tabeli 6.4.1.

Tabela 6.4.1 Uslovi rada HEMOBEL HOMB-postupka za hemijsko odmašćivanje metala (Upustvo za rad - Hemobel Homb, 1996.)

HEMOBEL HOMB osnovna so (g/dm^3)	30
HEMOBEL HOMB aditiv 1 (ml/dm^3)	24
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	70-90
Vreme obrade (min)	5-20

Da bi uzorci bili spremni za dalju obradu moraju biti dobro isprani. Ispiranje se vrši u protočnoj vodi u trajanju od 1-2 min. Posle vađenja uzoraka iz vode za ispiranje na njima mora ostati ravnomeran vodeni film koji se zadržava 30 sekundi. Ako film nije ravnomeran odmašćivanje se ponavlja.

c) Hemijsko poliranje metala

Preparat HEPOC se koristi za hemijsko poliranje bakra i bakarnih legura a isporučuje se kao radni rastvor. Obradom predmeta u preparatu HEPOC postiže se fina, glatka i sjajna površina čime se u mnogome poboljšava izgled kasnije nanešene galvanske prevlake.

Hemijsko poliranje se izvodi u gvozdenoj kadi obloženoj PVC-om pri uslovima rada datim u tabeli 6.4.2.

*Tabela 6.4.2. Uslovi rada HEPOC - preparata za hemijsko poliranje
(Upustvo za rad-HEPOC, 1996)*

HEPOC radni rastvor (dm ³)	100
Temperatura (°C)	20-25
Vreme obrade (min)	2-3

Uzorke pre poliranja treba dobro odmastiti i dekapirati u razblaženoj H₂SO₄ (2-5%) u cilju otklanjanja alkalija. Nakon poliranja potrebno je predmete dekapirati u razblaženoj sumpornoj kiselini da bi se sa površine uklonio oksidni film. Tako pripremljeni uzorci se dalje nikluju (Upustvo za rad - NISAL EXTRA, 1996).

d) Niklovanje

NISAL EXTRA je postupak za nanošenje glatkih, visokosjajnih i duktilnih prevlaka nikla. Sjaj, traženo poravnanje i duktilnost postižu se dodavanjem posebnih dodataka. Prevlaka dobijena ovim postupkom koristi se kao završna prevlaka ili kao međusloj za dekorativnu pozlatu. Za niklovanje se koristi čelična kada obložena gumom ili PVC-om a preporučuje se kada sa blago nagnutim dnom radi lakšeg čišćenja. Temperatura procesa od 55-60°C se postiže upotrebom uranjajućih grejača od stakla ili porcelana sa termostatom. Kao anode upotrebljavaju se ploče od visokočistog valjanog nikla okačene na titanske vešalice ili sitni komadi u titanskim anodnim korpama. I ploče i korpe moraju biti smeštene u anodne vreće.

Uslovi rada NISAL EXTRA-postupka za nanošenje visokosjajnih duktilnih prevlaka nikla su dati u tabeli 6.4.3 (Upustvo za rad – NISAL EXTRA, 1996).

Sveže niklovane pločice se dekorativno pozlaćuju iz sveže sintetičnog elektrolita, iz elektrolita nakon godinu dana stajanja i iz elektrolita formiranog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola u cilju njihove uporedne karakterizacije.

Tabela 6.4.3. Uslovi rada NISAL EXTRA-postupka za nanošenje visokosjajnih, duktilnih prevlaka nikla (Upustvo za rad - NISAL EXTRA, 1996)

Sadržaj nikl jona (g/dm ³)	65-85
Sadržaj hlornih jona (g/dm ³)	20-45
Sadržaj borne kiseline (g/dm ³)	45-50
NISAL EXTRA aditiv 1 (ml/dm ³)	12
NISAL EXTRA aditiv 2 (ml/dm ³)	1,0-1,2
NISAL EXTRA aditiv 3 (K.P.) (ml/dm ³) ili NISAL EXTRA aditiv 3 (V.M.) (ml/dm ³)	2,0 0,5
NISAL EXTRA DS aditiv 2 (ml/dm ³) ili NISAL EXTRA IP aditiv 2 (ml/dm ³)	0,5-0,6 0,6-0,8
pH	4,5-5,5
Temperatura (°C)	55-60
Brzina taloženja (µm/min)	0,9-1,0
Katodna gustina struje (A/dm ²)	2-6

7. REZULTATI I DISKUSIJA

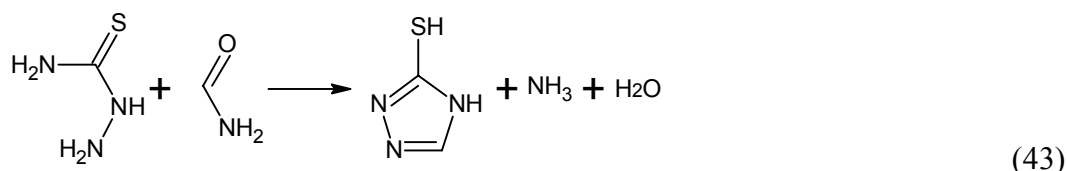
7.1 Formiranje kupatila za dekorativnu pozlatu na različitim pH vrednostima

Pod specifičnim okolnostima zlato iz zlatne kiseline (HAuCl_4), reguje sa organskim jedinjenjima, glicinom ($\text{HOOCCH}_2\text{NH}_2$) i merkaptotriazolom ($\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_3\text{SH}$) gradeći kompleks. Eksperimentalna istaživanja su pokazala da kvalitet dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz kompleksa zlata sa merkaptotriazolom zadovoljavaju sve zahteve dekorativne prevlake i da se ovaj elektrolit može uspešno koristiti u kupatilima za dekorativnu pozlatu (Dimitrijević S. i dr., 2008).

7.1.1 Sinteza merkaptotriazola (MT)

Organska jedinjenja sa petočlanim prstenastim strukturama koja sadrže heteroatome (azot, kiseonik ili sumpor), mogu da vezuju različite atome i grupe atoma, kao što je aktivna merkpto-grupa ($-\text{SH}$), na primer (Vukmirović M. i Nikolić M., 1995).

Merkaptotriazol (skraćeno MT) je tipičan predstavnik ove grupe organskih jedinjenja, koji se može sintetizovati na više načina. Postupak po Beyeru i Krogeru (Beyer C. H., i Kroger C. F., 1963) je korišćen kao najjednostavniji:



Reagensi za sintezu merkaptotriazola su: tiosemikarbazid (15,0 g) i formamid (16,7 cm^3). Reakciona smesa se greje u staklenom balonu sa rektifikacionom kolonom, prikazanom na slici 7.1.1.1 20 min na 80°C , pri čemu se može zapaziti da nakon rastvaranja tiosemikarbazida u formamidu reakciona smeša ima tamno zelenu boju koja prelazi u svetlo zelenu i na kraju u svetlo žutu. Pojava blede žute boje označava kraj reakcije. Nakon isteka ovog vremena sadržaj u balonu posle hlađenja prelazi u kristalno stanje. Za primenu u galvanizaciji, potrebno je dobijenu supstancu prekrystalisati rastvaranjem u smesi etil-alkohol/voda (u odnosu 1:3). Dobijeni kristali se ispiraju istom smesom i suše. Tačka topljenja ovih kristala je 215°C .

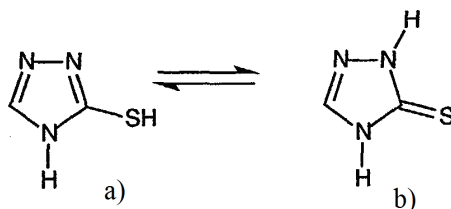


Slika 7.1.1.1 Balon sa rektifikacionom kolonom za sintezu merkaptotriazola

7.1.2 IC i Raman spektroskopija sintetisanog merkaptotriazola

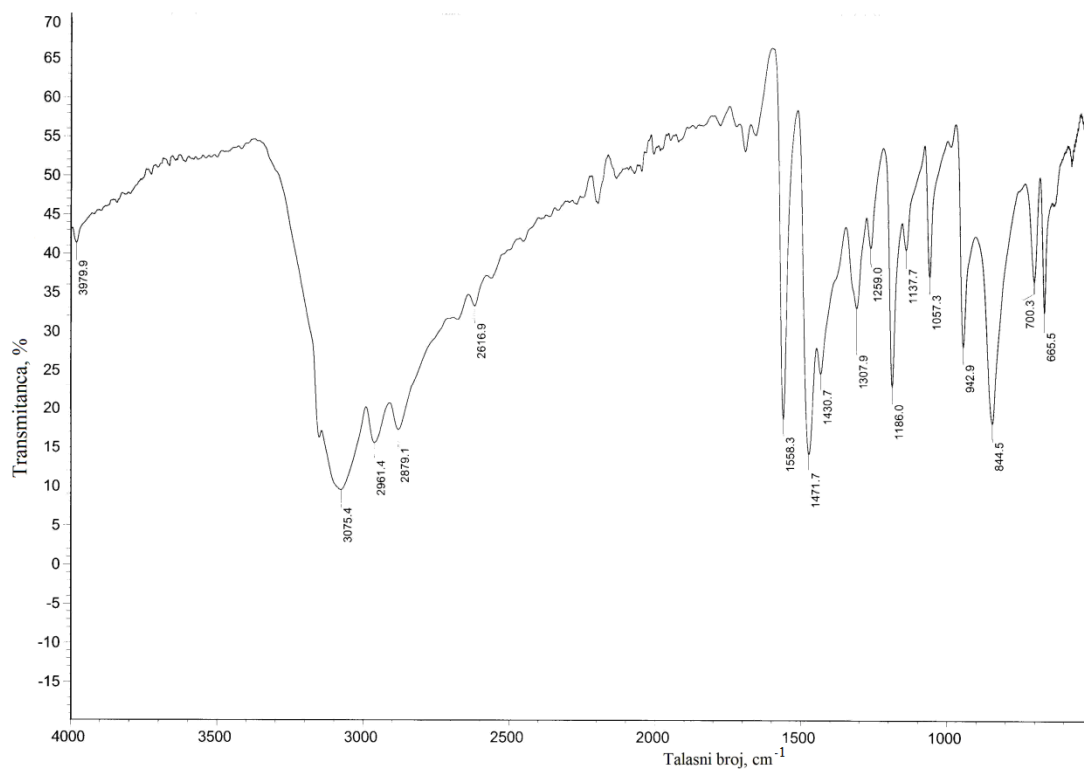
Struktura sintetizovanog merkaptotriazola je potvrđena snimanjem IC (slika 7.1.2.2) i Raman spektara (slika 7.1.2.3).

Kao i drugi azoli supstituisani SH-grupom, molekul MT može postojati u dve tautomerne forme, tj. u formi tiola i formi tiona (Slika 7.1.2.1.)

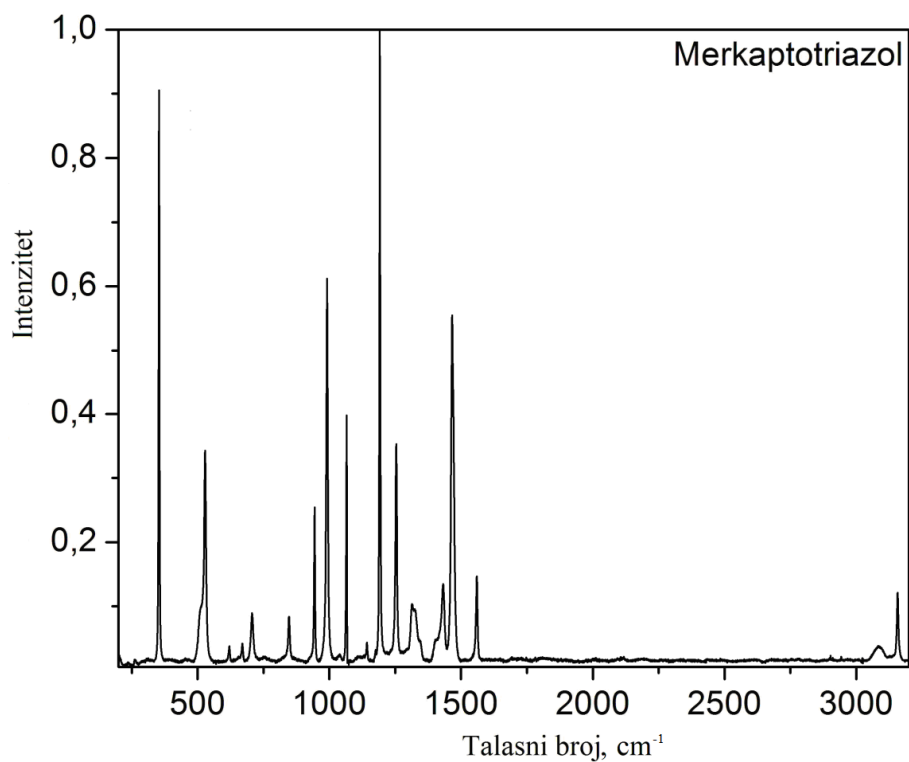


Slika 7.1.2.1. Tautomerne forme MT: a) forma tiola; b) forma tiona

IC i Raman spektar sintetizovanog MT (slike 7.1.2.2 i 7.1.2.3) pokazuju slaganje sa spektrima merkaptotriazola koji se mogu naći u literaturi (Wrzosek B. i Bukowska J., 2007; Krishnakumar V. i Xavier R., 2004; Shalini N. T. i Sharma V. K., 2011).



Slika 7.1.2.2 IC spektar sintetisanog merkaptotriazola



Slika 7.1.2.3 Raman spekar sintetisanog merkaptotriazola

U Raman spektru kristalnog MT, u regionu visokih frekvencija ($2600\text{--}3350\text{ cm}^{-1}$), postoji traka slabog intenziteta koja, prema Wrzoseku B. i Bukowskoj J., (2007) može poticati od vibracija istezanja NH (iz triazolnog prstena). Prema istim autorima, nedostatak trake koja potiče od vibracije istezanja SH grupe u Raman spektru kristalnog MT, a koja se očekuje u frekventnom opsegu od $2500\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$, može ukazati na to da MT u čvrstom stanju postoji u formi tiona.

Traka koja odgovara C=S vibracijama istezanja uobičajeno se nalazi u oblasti od $430\text{--}530\text{ cm}^{-1}$, tako da se dve intenzivne trake prisutne u ovom regionu upravo mogu pripisati $\nu(\text{C}=\text{S})$ vibraciji tionske forme MT. Osim toga, pozicije svih traka od vibracija prstena i deformacionih vibracija NH ($1000\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) potvrđuju da atomi azota iz prstena triazola u molekulu MT ostaju protonovani, što je takođe u skladu sa zaključcima Wrzoseka i Bukovske (Wrzosek B. i Bukowska J., 2007).

Za razliku od Raman spektra kristalnog MT, koji potvrđuje formu tiona, IC spektar MT pruža dokaze o postojanju tion-tiol tautomerizma.

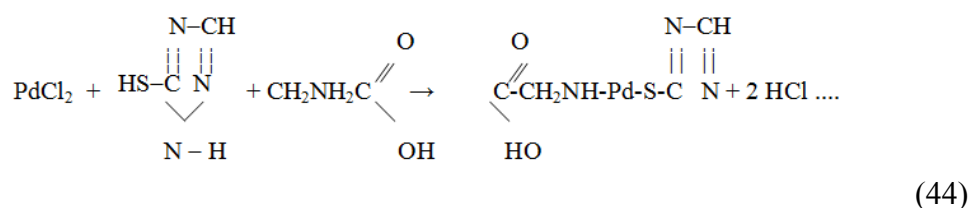
Prema Shaliniju i Sharmi (2011), prisustvo intenzivnih traka na $2879\text{--}3075\text{ cm}^{-1}$ koje se pripisuje $\nu(\text{N}\text{--}\text{H})$ vibracijama istezanja i prisustvo traka manjeg intenziteta na $2450\text{--}2616\text{ cm}^{-1}$ koje se pripisuje $\nu(\text{S}\text{--}\text{H})$ vibracijama, pruža dokaze o uspostavljenom tion-tiolnom tautomernom sistemu. Ovo je dodatno potvrđeno pojavom trake u opsegu $665\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ koja potiče od prisutne forme tiola (C-S-), dok se traka na 1057 cm^{-1} može pripisati formi tiona (C=S) (Shalini N. T. i Sharma V. K., 2011).

Traka slabog intenziteta u opsegu $1605\text{--}1625\text{ cm}^{-1}$ može biti pripisana $\nu(\text{C}=\text{N})(\text{N}\text{--}\text{N}=\text{C}\text{--})$, vibracijama a intenzivna traka na 1558 cm^{-1} može biti dodeljena $\nu(\text{C}=\text{N})$ vibracijama (prsten). Postoje značajne kontroverze oko dodeljivanja trake u spektru na $1480\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$. Ova traka se pripisuje, NH- deformaciji u ravni, ali i vibraciji istezanja C-N amidne grupe. Frekvencija je veća nego kod one koja se uobičajeno povezuje sa C-N jednostrukom vezom, ali se ova činjenica pripisuje parcijalno dvogubom karakteru veze tioamidne strukture (Shalini N. T. i Sharma V. K., 2011).

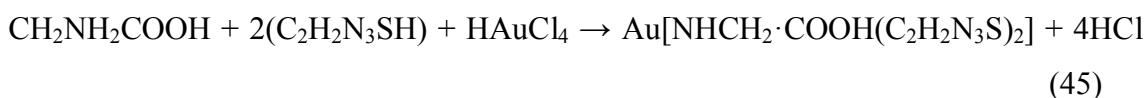
7.1.3 Formiranje kompleksa zlata sa merkaptotriazolom

Za sintezu kompleksa zlata sa merkaptotriazolom poslužila su teorijska i eksperimentalna znanja dobijanja sličnih kompleksnih jedinjenja platinskih metala (paladijuma i platine) (Perrin D.D., 1964). Ovi metali grade u vodi, sa navedenim jedinjenjima obojene rastvore što je korišćeno u kvalitativnoj analitici.

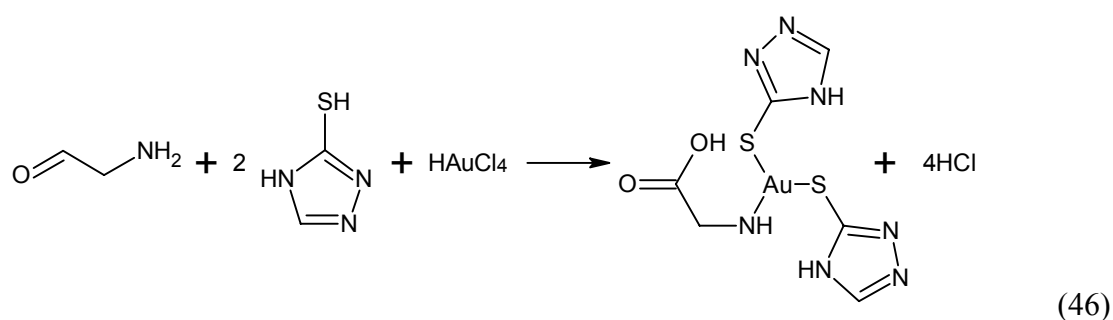
Na primeru paladijuma, hemijska reakcija se predstavlja na sledeći način:



Po analogiji sa strukturom odgovarajućeg kompleksa paladijuma, pretpostavljeno je da i Au^{3+} gradi kompleksno jedinjenje, sa različitim ligandima oko sebe. Takođe, pretpostavlja se da se kompleks zlata sa merkaptotriazolom obrazuje preko mekapto grupe $-\text{SH}$, dok se veza sa glicinom ostvaruje preko amino grupe $-\text{NH}_2$. Ovo se racionalno predstavlja sledećom hemijskom jednačinom:



Strukturno, ista jednačina može se predstaviti kao:



Prethodna istraživanja u Hul ćeliji i elektrohemijskoj ćeliji, urađena u cilju određivanja optimalnih parametara pozlate, pokazala su da je optimalna koncentracija zlata u elektrolitu $2,5 \text{ g/dm}^3$ i gustina struje 1 A/dm^2 (Rajčić-Vujasinović M. i dr. 1998a-b; Dimitrijević S. i dr. 2009a-b;). U radu je opisan postupak sinteze elektrolita sa

optimalnom koncentracijom zlata i različitim pH vrednostima. Postupak pripreme rastvora sa različitom koncentracijom zlata je isti.

Prva faza u postuku pripreme kompleksa zlata sa merkaptotriazolom je rastvaranje zlata (Au 99,99%) u carskoj vodi (HCl:HNO₃=3:1). Rastvaranje se vrši u čaši, umerenim zagrevanjem na peščanom kupatilu, sa uparavanjem do suva. Suvom ostatku se dodaje HCl (1,19 g/dm³) u cilju uklanjanja azotovih oksida i uparava ponovo do suva. Postupak se ponavlja još dva puta. Na kraju se dodaje destilovana voda i uparava do suva pri čemu se dobijaju kristali HAuCl₄. Suvi ostatak se rastvara u vodi.

U rastvor HAuCl₄ poznate koncentracije, dodaje se rastvor glicina CH₂NH₂COOH (6%) u stehiometrijskoj količini u cilju dobijanja kompleksa zlata sa koncentracijom od 2,5 g/dm³. Dodavanjem glicina u rastvor zlatne kiseline boja rastvora se menja od žute do bledo žute. Dalje formiranje kupatila se razlikuje u zavisnosti od pH vrednosti:

- a) za rastvor na pH=2 dodaje se MT u stehiometrijskoj količini u obliku 6% rastvora,
- b) za rastvore na pH=4, 7, 9 i 12 prvo se doda 1M KOH do odgovarajuće pH vrednosti, a zatim se dodaje MT u stehiometrijskoj količini u obliku 6% rastvora.

Za formiranje ovog kupatila moguće je koristiti i NaOH ali je u istraživanjima u doktorskoj disertaciji korišćen KOH po analogiji sa cijanidnim kupatilima.

Dodavanjem merkaptotriazola u smesu HAuCl₄ i glicina u početku se formira voluminozan talog koji se rastvara daljim dodavanjem merkaptotriazola i podešavanjem pH vrednosti elektrolita. Boja taloga zavisi od pH vrednosti elektrolita. Talog je na pH=2 bledo braon, na pH=4 tamno braon boje, na pH=7 crvene boje, na pH=9 sive boje, a na pH=12 prljavo bele boje. Dodavanje merkaptotriazola pomera pH vrednost elektrolita ka nižim vrednostima pa je neophodno dodavanje 1M KOH da bi se dobio rastvor odgovarajuće pH vrednosti. Talog se u potpunosti rastvara dodavanjem merkaptotriazola i kalijum-hidroksida. Zlatna kiselina koja je korišćena za ovu sintezu je intezivno žute boje. Dobijeni kompleks zlata sa merkaptotriazolom je bledo žute boje (boja je izraženija u odnosu na cijanidni elektrolit). Intenzitet žute boje zavisi od pH vrednosti rastvora. Rastvor na pH=2, kao i na pH=12 je skoro bezbojan. Na pH=4 rastvor je bledo žut. Intenzitet žute boje rastvora se povećava na pH=7, a na pH=9 rastvor ima najintezivniju žutu boju.

Zlato se iz kompleksa može regenerirati na dva načina:

- jednostavnim taloženjem vodonik peroksidom pri čemu se izdvaja sumpor i taloži zlato,
- uparavanjem do suva, žarenjem na 700°C, rastvaranjem u carskoj vodi, ponovnim uparavanjem do suva, rastvaranjem kristala hlorida zlata u vodi, redukcijom askorbinskom kiselinom i ponovnim žarenjem na 700°C.

U cilju karakterizacije kompleksa zlata sa merkaptotriazolom sintetizovane su dve grupe elektrolita:

I grupa elektrolita: elektroliti sa različitim pH vrednošću (pH=2, 4, 7, 9 i 12) i koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³

II grupa elektrolita: elektroliti sa različitim koncentracijom zlata ($C_{Au}=1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ i 3,5) g/dm³ i pH=9

7.2 Određivanje fizičko–hemijskih karakteristika kompleksa

7.2.1 Atomska Emisiona Spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP-AAS)

ICP-AAS metoda je korišćena za praćenje koncentracije zlata u elektrolitu nakon sinteze. U eksperimentalnom radu ispitivane su dve grupe rastvora, čija je:

- pH vrednost (pH=2, 4, 7, 9 i 12) i koncentracija zlata od 2,5 g/dm³,
- koncentracija zlata ($C_{Au}=1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ i 3,5) g/dm³ i pH=9.

U tabeli 7.2.1.1 prikazane su koncentracije zlata u sveže sintetizovanim rastvorima.

Iz tabele 7.2.1.1 u kojoj su prikazane predviđene koncentracije zlata u elektrolitu i koncentracije koje su određene ICP-AAS metodom može se videti da je maksimalno odstupanje od predviđenih koncentracija 0,01 g/dm³.

Tabela 7.2.1.1 Koncentracije zlata u sveže sintetizovanim elektrolitima

pH=9		Predviđena koncentracija $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$	
Predviđena koncentracija (g/dm^3)	Koncentracija Au (g/dm^3)	pH	Koncentracija Au (g/dm^3)
1,50	1,50	2	2,51
2,00	2,00	4	2,51
2,50	2,51	7	2,50
3,0	2,99	9	2,50
3,50	3,49	12	2,49

7.2.2 UV-vis spektroskopija

Kao jedna od metoda za hemijsku karakterizaciju kompleksa zlata sa merkaptotriazolom, korišćena je UV-vis apsorpciona spektroskopija, uz Perkin-Elmer Lambda 15 UV-vis spektrofotometar. U ovim eksperimentima, rastvor u standardnoj kiveti od kvarca je skeniran u opsegu talasnih dužina od 190-900 nm. Analiza je urađena za sva jedinjenja koja se koriste za sintezu kompleksa i kompleks zlata sa različitim pH vrednostima:

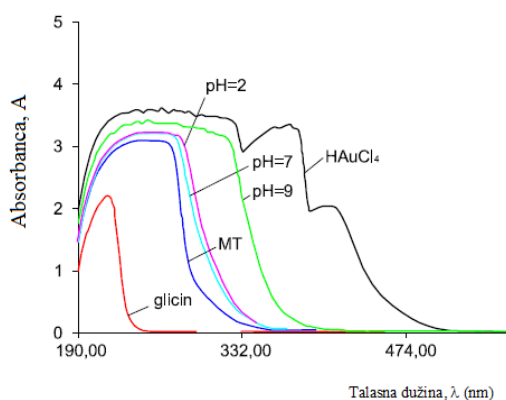
1. Rastvor HAuCl_4 sa koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ koji je poslužio kao osnova za formiranje kompleksa zlata sa merkaptotriazolom; pH=1,25.
2. Rastvor glicina, 6%; pH=7,00.
3. Rastvor merkaptotrizola, 6%; pH=4,50.
4. Kompleks zlata sa merkaptotriazolom sa koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ i pH vrednostima od 2, 7 i 9.

Čist rastvor HAuCl_4 je korišćen bez korekcije pH vrednosti (pH=1,25), kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=2 takođe je korišćen bez korekcije pH, dok je korekcija

pH vrednosti ostalih rastvora vršena 1M rastvorom KOH ($\text{pH}=14,00 \pm 0,15$). pH vrednost je merena pH metrom HANNA-Sigma Aldrich model C3724-1EA.

HAuCl_4 koji se koristi za formiranje kompleksa je izrazito žute boje. Kompleks zlata na $\text{pH}=2$ je bezbojan, na $\text{pH}=7$ je blede žut, a na $\text{pH}=9$ je intenzivnije žute boje.

UV-vis apsorpcioni spektri za pomenuta jedinjenja, prikazani na slici 7.2.2.1, prikazuju absorbancu, A , u funkciji od talasne dužine λ (nm).



Slika 7.2.2.1 UV–vis apsorpcioni spektri za: glicin (6%), merkaptotriazol (6%), zlatnu kiselinu ($2,5 \text{ gAu/dm}^3$), kompleks zlata sa merkaptotriazolom na $\text{pH}=2, 7$ i 9 i koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$

Sa slike 7.2.2.1 može se videti da je za rastvor glicina detektovan jedan apsorpcioni pik na 216,8 nm, što je jako blisko literaturnim podacima za rastvor na $\text{pH}=9$ (pik na 210 nm) (McConnell J. Scott i dr. 1993). Za rastvor merkaptotriazola (6%, $\text{pH}=4,50$) pik je detektovan na talasnoj dužini od 248,8 nm, što je takođe veoma blisko talasnoj dužini od 251 nm koja se može naći u literaturi (Perrin D.D., 1964).

Za rastvor HAuCl_4 ($C_{\text{Au}}=2,5 \text{ g/dm}^3$) detektovano je više pikova: 239,2 nm; 251,2 nm; 263,2 nm; 273,6 nm; 284,8 nm; 297,6 nm; 308,8 nm; praćenim "ramenima" na 274,4 nm i 406,4 nm. Liew i saradnici (Liew i dr. 2003) detektovali su apsorpcioni pik za rastvor zlatne kiseline koncentracije 0,6 mM na talasnoj dužini od 210 nm praćenim "ramenom" na 280 nm. Druga grupa autora (Potts K. T. i Huseby R. N., 1966; Honma H. i Hagiwara K., 1995) je detektovala pikove na talasnim dužinama od 240 nm i 313

nm. Ove razlike u talasnim dužinama verovatno potiču zbog razlika u koncentracijama zlata u rastvoru kao i razlika u pH vrednostima.

Vrednosti od 257,6 nm i 253,6 nm za apsorpcione pikove Au-MT elektrolita dobijenih na pH 2 i pH 7, respektivno, bile su veoma bliske apsorpcionom piku MT (248,8 nm), dok je Au-MT elektrolit na pH 9 pokazao pik na 272,0 nm, što može sugerisati da se veza između Au i MT realizovala jedino u ovom slučaju.

S obzirom na to da za sintetizovani kompleks zlata sa merkaptotriazolom ne postoje dostupni literaturni podaci o UV spektrima, dobijeni spektri su upoređivani sa spektrima drugih necijanidnih elektrolita. Liew, Sorby i Roy su u svojim istraživanjima snimali UV spekte za različite elektrolite zlata (zlatnu kiselinu, sulfit zlata, tiosulfat zlata i tiosulfat-sulfit zlata). Pikovi u UV spektrima su se pojavljivali na sledećim talasnim dužinama: za zlato-sulfitni kompleks na 270 nm, za zlato-tiosulfatni kompleks na 285 nm i za zlato-tiosulfatno-sulfitni kompleks na 283 nm (Liew i dr. 2005). Može se uočiti da je talasna dužina apsorpcionog maksimuma na 272,0 nm, u spektru snimljenom za Au-MT kompleks na pH=9, po vrednosti najbliža (skoro identična) talasnoj dužini od 270,0 nm, koja je bila zabeležena kod rastvora sulfita zlata, ali i veoma bliska vrednostima dobijenim za ostale rastvore (tiosulfatni i tiosulfatno-sulfitni kompleks). Sve ovo može biti dobar putokaz da je koordinacija Au prema MT na pH=9 uspostavljena preko atoma sumpora.

Ovo je u skladu sa nalazima Wrzoseka i Bukovske (Wrzosek B. i Bukowska J., 2007), koji su ustanovili da se amino-MT (AMT) adsorbuje na Ag i Au upravo formirajući tiolatnu vezu sa metalom, što je bilo potvrđeno SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) i XPS (X-Ray photoelectron spectroscopy) eksperimentima. Međutim, oni su primetili da molekuli AMT mogu da stupe u interakciju sa metalom i preko atoma azota iz deprotonovanog triazolnog prstena, koji je orijentisan paralelno prema površini zlata. U narednim koracima formiranja jednostrukog (mono) sloja, AMT molekuli mogu da promene svoju orijentaciju u odnosu na površinu, što je pak praćeno simultanom protonacijom atoma azota u prstenu. Ova struktura je uobičajeno stabilizovana mrežom vodoničnih veza i interakcija aromatičnih prstenova orijentisanih paralelno jedan prema drugome. Očigledno, dve različite strukture AMT monoslojeva su moguće. Wrzosek i Bukowska su zaključili da relativni iznosi odgovarajućih struktura zavise od

koncentracije adsorbata u rastvoru i njegove pH vrednosti, kao i da se promenom ovih parametara, može postići reverzibilna izmena između dva opisana molekularna stanja strukture monosloja. XPS eksperimenti potvrdili su postojanje veze metal-S u svim uslovima u monosloju za obe forme jedinjenja.

Moguće je da je u ranoj fazi procesa sinteze na nižim pH vrednostima, orijentacija prstena MT manje-više upravna prema jonu zlata. U tim okolnostima, atom vodonika ostaje vezan za pirolni azot iz prstena. Bliske vrednosti apsorpcionih pikova za MT i Au-MT elektrolit na pH=2 ukazuju da je veza Au-S vrlo slaba, skoro beznačajana.

Wrzosek i Bukovska ukazali su da porast pH vrednosti rastvora povoljno utiče na deprotonaciju prstena. Promena orijentacije prstena u više paralelnu u odnosu na metal praćena je transformacijom hemijskog stanja. Sledeći ove činjenice, može se spekulirati da postoji mogućnost da molekuli MT na pH=9 ostvaruju interakciju sa zlatom ne samo preko atoma sumpora, već i preko atoma azota iz prstena triazola. U prilog ovoj složenoj koordinaciji Au na MT pri pH=9, ide činjenica da je pik na 248,8 nm za MT pomeren na 272,0 nm za Au-MT na pomenutoj pH vrednosti.

Sva ova zapažanja idu u prilog prethodnim istraživanjima da je elektrolit najstabilniji na pH=9 i da su iz njega dobijene najbolje prevlake zlata (Dimitrijević S. i dr. 2010a-b).

7.3 Ispitivanje toksičnosti elektrolita

Ispitivanje toksičnosti je urađeno "in vitro" metodom opisanom u poglavlju 6.3. Čelije su tretirane rastvorima kompleksa zlata sa merkaptotriazolom različitih pH vrednosti (pH=2, 4, 7, 9 i 12) u fazi njihovog eksponencijalnog rasta. U eksperimentalnom radu ispitivani su sveže pripremljeni rastvori i rastvori nakon godinu dana stajanja koji su primenjeni na kulturi ćelija K562.

Kontrolni uzorak bio je uzorak vode kojom je tretirana ista vrsta ćelija. Istovremeno je ispitivan i klasičan cijanidni elektrolit (AUROCIN DPB) koji je uzet iz proizvodnje. Treba napomenuti da je pH vrednost cijanidnog elektrolita podešena na 9, što je uobičajen postupak koji se preduzima, kako bi se smanjila toksičnost cijanida (najmanje su toksični u alkalnoj sredini). Naime, cijanidni elektroliti na pH vrednostima manjim od 6 su već jako toksični (lako prepoznatljivo po izdvajanju visokotoksičnog gasovitog cijanovodonika).

Za svaki tretman (svaki rastvor) izvedena su po tri nezavisna eksperimenta. U tabeli 7.3.1 prikazani su rezultati toksikoloških ispitivanja, odnosno, procenat preživljavanja ćelija tretiranih svežim i odstajalim elektrolitom kao i procenat preživelih ćelija tretiranih cijanidnim elektrolitom i kontrolni uzorak.

Rezultati toksikoloških ispitivanja svežih rastvora sintetisanog elektrolita, pokazuju da se procenat preživelih ćelija (srednja vrednost) kreće od 8,31% za rastvor čija je pH vrednost dva do 73,05% za rastvor na pH=4. Srednja vrednost procenta preživelih ćelija na pH=7 je 60,88% na pH=9 iznosi 37,15% i na pH=12 iznosi 56,35%.

Procenat preživelih ćelija (srednja vrednost) tretiranih odstajalim rastvorima elektrolita kreće se u granici od 7,16% na pH=2 do 85,03% na pH=4. Na pH=7 procenat preživelih ćelija iznosi 62,22%, na pH=9 je 39,35% i na pH=12 iznosi 49,17%.

Procenat preživelih ćelija (srednja vrednost) u cijanidnom elektrolitu iznosi 36,32%.

Ispitivanja su pokazala da je postojala izvesna razlika u procentu preživelih ćelija koje su bile tretirane svežim rastvorima i rastvorima nakon godinu dana stajanja (Tabela 7.3.1). Generalno posmatrano, ispitivani rastvori sintetisanog elektrolita, pokazali su najmanju toksičnost na pH=4, a najveću na pH=2.

Uporedna toksikološka ispitivanja kompleksa zlata sa merkaptotriazolom i klasičnog alkalnog cijanidnog elektrolita su takođe pokazala da je toksičnost organskog kompleksa zlata manja u odnosu na cijanidni elektrolit pri pH vrednostima od: pH=4, 7 i 12 a veća na pH=2 dok su na pH=9 ove vrednosti približno iste.

Tabela 7.3.1 Rezultati toksikoloških ispitivanja

	Preživljavanje ćelija %			Srednja vrednost
	I dan	II dan	III dan	
pH=2 (svež rastvor)	11,55	4,66	8,72	8,31
pH=2 (odstajali rastvor)	9,86	4,10	7,51	7,16
pH=4 (svež rastvor)	61,62	75,59	81,94	73,05
pH=4 (odstajali rastvor)	71,58	91,68	91,83	85,03
pH=7 (svež rastvor)	47,78	75,32	59,56	60,88
pH=7 (odstajali rastvor)	58,73	64,22	63,70	62,22
pH=9 (svež rastvor)	32,17	31,20	48,09	37,15
pH=9 (odstajali rastvor)	43,67	36,06	38,33	39,35
pH=12 (svež rastvor)	62,03	34,04	72,98	56,35
pH=12 (odstajali rastvor)	47,93	64,35	35,25	49,17
Cijanid-Au (pH=9)	45,60	37,05	26,32	36,32
Kontrola ≠	100,00	100,00	100,00	100,00

7.4 Određivanje elektrohemijskih karakteristika kupatila

U ovom delu eksperimentalnog rada urađena je elektrohemijska karakterizacija dve grupe elektrolita:

I grupa: elektroliti sa različitom pH vrednošću (pH=2, 4, 7, 9 i 12) i optimalnom koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³

II grupa: elektroliti sa različitom koncentracijom zlata ($C_{Au}=1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ i 3,5) g/dm³ i optimalnom vrednošću pH=9.

7.4.1 Elektrohemijska karakterizacija kompleksa zlata pri različitim pH vrednostima

Elektrohemijska karakterizacija ispitivanog elektrolita u opsegu njegove stabilnosti (pH=2-12) pri optimalno određenoj koncentraciji zlata u elektrolitu od 2,5 g/dm³ (Dimitrijević S. i dr., 2009a-b; Dimitrijević S. i dr. 2010a-b) urađena je merenjem provodljivosti elektrolita, merenjem potencijala otvorenog kola, metodom ciklične voltametrije i snimanjem polarizacionih krivih pri različitim pH vrednostima. pH vrednost i provodljivost elektrolita merene su pre i posle svakog eksperimenta u kome je propušтана struja kroz elektrolit.

Promena potencijala otvorenog kola praćena je u vremenu od 60 s.

Ciklična voltametrija je rađena pri brzini promene potencijala od 100 mV/s u oblasti promene potencijala od:

- a) za pH=2: (+1,6 ÷ -0,6) V vs. ZKE
- b) za pH=4: (+1,6 ÷ -1,5) V vs. ZKE
- c) za pH=7: (+1,5 ÷ -1,3) V vs. ZKE
- d) za pH=9: (+1,2 ÷ -1) V vs. ZKE
- e) za pH=12: (+1,5 ÷ -1,3) V vs. ZKE

Polarizacione krive su snimane pri brzini promene potencijala od 5 mV/s u oblasti promene potencijala od:

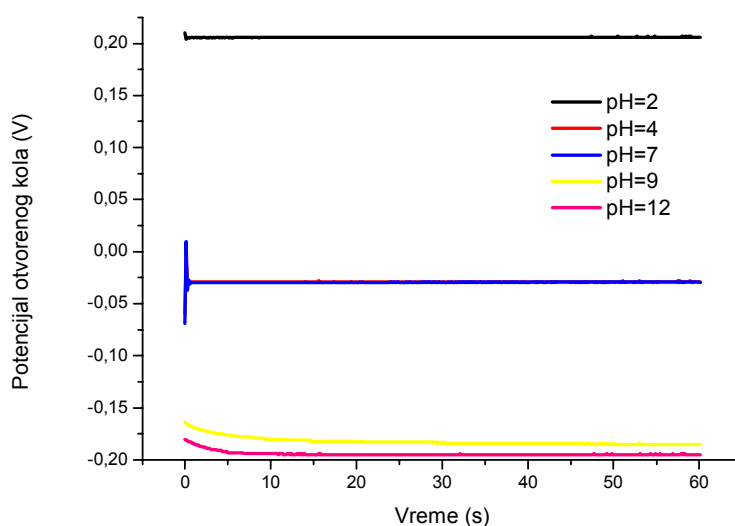
- a) za pH=2: (+0,2 ÷ -0,6) V vs. ZKE
- b) za pH=4: (+0,2 ÷ -1,1) V vs. ZKE
- c) za pH=7: (+0,2 ÷ -1,2) V vs. ZKE
- d) za pH= 9 i 12: (+0,0 ÷ -1,3) V vs. ZKE

Izabrane granice potencijala su uslovljene početkom izdvajanja gasovitog vodonika (donja) i gasovitog kiseonika (gornja granica).

a) Potencijal otvorenog kola

Promena potencijala otvorenog kola rastvora sa koncentracijom zlata 2,5 g/dm³ pri pH vrednostima elektrolita od 2, 4, 7, 9 i 12 praćena u vremenu od 60 s, prikazana je na slici 7.4.1.1 a u tabeli 7.4.1.1 prikazane su vrednosti potencijala otvorenog kola, pH vrednosti i provodljivosti elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja.

Merenja su vršena na svežem elektrolitu (1h nakon formiranja).



Slika 7.4.1.1 Potencijal otvorenog kola pri različitim pH vrednostima elektrolita (pH=2-12) pri optimalnoj koncentraciji zlata u elektrolitu od 2,5 g/dm³

Tabela 7.4.1.1. Vrednost potencijala otvorenog kola elektrolita na različitim pH vrednostima pri optimalnoj koncentraciji zlata u elektrolitu od 2,5 g/dm³, pH vrednost i provodljivost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja

pH	2	4	7	9	12
Potencijal otvorenog kola (V vs. ZKE)	+0,206	-0,028	- 0,029	-0,185	-0,194
pH (pre)	1,85	4,20	7,10	8,96	11,80
pH (posle)	1,95	4,40	7,05	8,85	11,35
Provodljivost (pre), (μS/cm)	9857	9342	8125	8045	9887
Provodljivost (posle), (μS/cm)	9855	9340	8122	8050	9880

Sa slike 7.4.1.1 na kojoj je prikazana zavisnost potencijala otvorenog kola od pH vrednosti elektrolita, kao i iz tabele 7.4.1.1 u kojoj su prikazane vrednosti potencijala otvorenog kola kao i pH vrednosti elektrolita pre i posle svake elektrohemijske karakterizacije može se zaključiti da se sa porastom pH vrednosti elektrolita potencijal otvorenog kola pomera ka negativnijim vrednostima. Najnegativniji potencijal otvorenog kola kompleksa zlata je izmeren na pH=12 i iznosi -0,194 V vs. ZKE a najpozitivniji na pH=2 (+0,206 V vs. ZKE). Na pH=4 i pH=7 izmerene su skoro iste vrednosti potencijala otvorenog kola: -0,028 odnosno -0,029 V vs. ZKE. Na pH=9 izmerena vrednost potencijala otvorenog kola je -0,185 V vs. ZKE. Najpozitivnija vrednost potencijala dobijena na pH=2 ukazuje na to da je pri toj pH vrednosti zlato u rastvoru u najmanje stabilanom obliku i da je pri ovoj pH vrednosti elektrolita najveća koncentracija slobodnih jona zlata. Promena potencijala sa promenom pH vrednosti ukazuje na promenu tipa veze kojom su joni zlata povezani sa drugim molekulima prisutnim u elektrolitu. Ovo je u saglasnosti sa zaključcima izvedenim na osnovu spektroskopskih merenja (Dimitrijević S. i dr. 2013b). Pri tome negativnija vrednost potencijala znači da se konstante stabilnosti formi u kojima se zlato pojavljuje povećavaju sa porastom pH vrednosti.

Sa slike 7.4.1.1 se takođe može videti da se stabilna vrednost potencijala otvorenog kola u kiseloj i neutralnoj sredini uspostavlja skoro trenutno (već u prvoj sekundi) od uranjanja elektrode. U alkalnoj sredini se stabilna vrednost potencijala otvorenog kola

uspostavlja nakon više od 10 s što ukazuje na to da su u uspostavljanje stabilne strukture elektrohemijskog dvosloja uključeni spori procesi difuzije čestica većih dimenzija, njihova adsorpcija i desorpcija kao i moguća kompetitivna adsorpcija.

Iz tabele 7.4.1.1 u kojoj su prikazane izmerene pH vrednosti elektrolita pre i posle elektrohemijske karakterizacije može se zaključiti da pH vrednost elektrolita u kiseloj sredini raste a u baznoj se smanjuje nakon elektrohemijske karakterizacije rastvora. Najmanje promene pH vrednosti primećene su na pH=7 (sa 7,10 na 7,05) a najveće na pH=12 (sa 11,80 na 11,35).

Najmanja vrednost provodljivosti elektrolita izmerena je na pH=9 i iznosi 8050 $\mu\text{S/cm}$. Na pH=7 je izmerena nešto veća vrednost provodljivosti elektrolita (8122 $\mu\text{S/cm}$). Najveće vrednosti provodljivosti izmerene su na pH=2 (9855 $\mu\text{S/cm}$) i na pH=12 (9880 $\mu\text{S/cm}$). Na pH=4 izmerena je vrednost od 9340 $\mu\text{S/cm}$. Provodljivost elektrolita, pre i posle elektrohemijskih eksperimenata je skoro ista na svim pH vrednostima.

Smanjenje pH vrednosti u alkalnim rastvorima je posledica izdvajanja kiseonika usled oksidacije hidroksilnih jona:



Na reakciju (47) u ovim slučajevima troši se više elektriciteta nego na izdvajanje vodonika, u posmatranim eksperimentima:



Kao rezultat toga, više hidroksilnih jona se troši reakcijom (47), nego što se proizvede u reakciji (48).

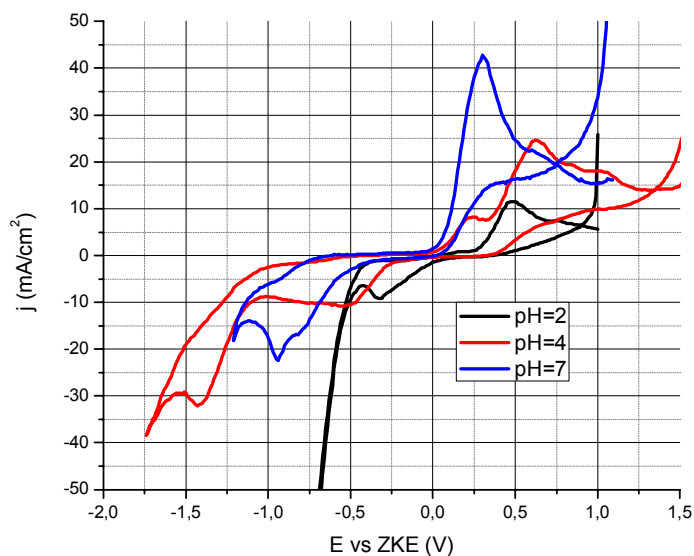
Nasuprot tome, u kiselim rastvorima reakcija trošenja vodoničnih jona dominira u odnosu na reakciju izdvajanja kiseonika. U kiseloj sredini ove reakcije su:



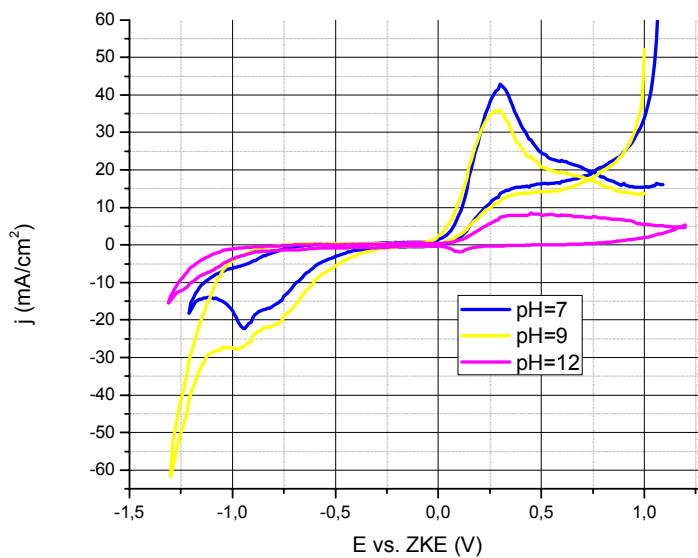
Povećanje pH nakon polarizacionih merenja u kiselim elektrolitima ukazuje na oslobađanje vodonika paralelno sa deponovanjem zlata. To dovodi do smanjenja iskorišćenja struje, a kvalitet prevlaka zlata je lošiji u odnosu na one koje su dobijene iz elektrolita na pH 9.

b) Ciklična voltametrija

Na slici 7.4.1.2 prikazani su ciklični voltamogrami za kompleks zlata snimljeni na različitim pH vrednostima elektrolita (pH=2-12) 1 h nakon pripreme elektrolita pri brzini promene potencijala od 100 mV/s.



a)



b)

Slika 7.4.1.2 Ciklični voltamogrami za elektrolit sa koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ snimljeni 1h nakon sinteze elektrota pri različitim pH vrednostima:

a) pH= 2,4 i 7 i b) 7, 9 i 12

Zbog bolje preglednosti ciklični voltamogrami su prikazani na dva dijagrama (slika 7.4.1.2 a i b) pri čemu je radi lakšeg upoređivanja ciklični voltamogram za neutralnu sredinu (pH=7) prikazan je na oba dijagrama.

Sa slike 7.4.1.2 (a i b) na kojoj su prikazani ciklični voltamogrami za elektrolite na različitim pH vrednostima može se videti da se sa povećanjem pH vrednosti elektrolita pikovi na katodnom delu pomeraju ka negativnijoj vrednosti potencijala.

U anodnom delu svi voltamogrami su sličnog oblika. Voltamogram snimljen za elektrolit sa pH=2 se bitno razlikuje od ostalih jer u katodnom delu ima oštar strujni pik na potencijalu od oko -0,35 V vs ZKE, a već od -0,5 V vs ZKE katodna struja počinje naglo da raste ukazujući na početak izdvajanja gasovitog vodonika. Voltamogram snimljen za elektrolit sa pH=4 ima dva katodna pika. Prvi pik se pojavljuje na potencijalu od -0,58 V vs ZKE a drugi na potencijalu od -1,48 V vs ZKE. Katodna gustina struje počinje naglo da raste od potencijala -1,55 V vs ZKE, što ukazuje na izdvajanje gasovitog vodonika.

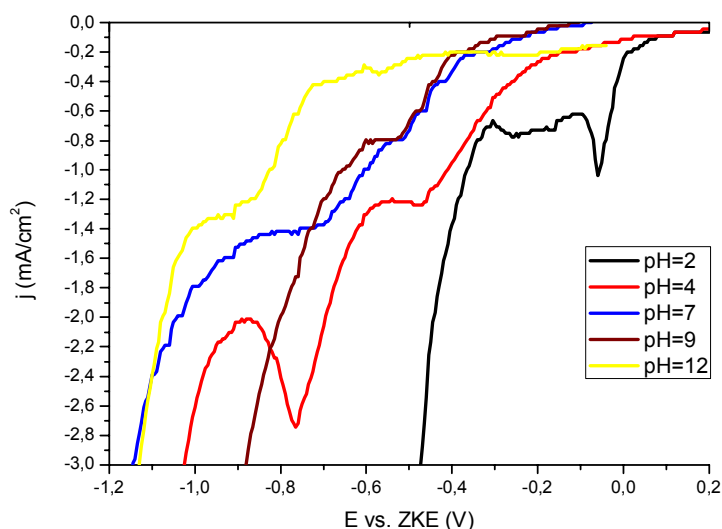
Voltamogrami snimljeni za alkalne elektrolite (pH 9 i 12) u katodnom delu nemaju jasne strujne pikove, već samo prevoje na mestima gde bi se, pojavili pikovi koji odgovaraju reakciji elektrodepozicije zlata. Međutim, između voltamograma snimljenog za elektrolit sa pH=9 i onog na pH=12 postoje velike razlike. Gustine i anodne i katodne struje su višestruko veće pri pH 9 i prevoj na katodnom delu krive je na znatno pozitivnijem potencijalu iako su potencijali otvorenog kola za ova dva elektrolita približno isti. To ukazuje na znatno manju vrednost prenapetosti, to jest na postojanje delova koji zahtevaju manje energije za odigravanje procesa elektrodepozicije zlata iz ovog elektrolita.

c) Polarizacione krive

Na slici 7.4.1.3. prikazane su polarizacione krive za rastvor koncentracije 2,5 g/dm³ snimljene pri različitim vrednostima pH pri brzini promene potencijala od 5 mV/s.

Granična gustina struje predstavlja važan parametar za karakterizaciju elektrohemijskih sistema. Na krivama se uočavaju dva platoa-prvi širok i drugi-uzak. Vrednost granične gustine struje je najmanja za elektrolit čija je pH vrednost 9 a najveća za elektrolit čija je pH vrednost 12. Vrednosti potencijala pri kojima su dostignute granične gustine struja su takođe različite. Prvi plato na polarizacionim krivama se pojavljuje pri

gustinama struje od $0,02 \text{ A/dm}^2$ (za elektrolit čije su pH vrednosti 9 i 7) i $0,16 \text{ A/cm}^2$ (za $\text{pH}=12$). Vrednost graničnih gustina struja pri kojima se pojavljuju prvi platoi za elektrolite čija je pH vrednost 2 i 4 su skoro iste i iznose $0,06 \text{ mA/cm}^2$. Granične gustine struja su veće u odnosu na cijanidne elektrolite (Rapson W. S. i Groenewald T., 1978) i slične vrednostima graničnih gustina struja za necijanidne elektrolite (Liew M. i dr. 2005).



Slika 7.4.1.3. Polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom $2,5 \text{ g/dm}^3$ snimljene 1h nakon sinteze na različitim pH vrednostima (pH=2, 4, 7, 9 i 12)

Ciklični voltamogrami i polarizacione krive ukazuju na razloge zbog kojih je elektrodepozit zlata dobijen iz elektrolita na bazi merkaptotriazola pH vrednosti 9 imao karakteristike koje se mogu uporediti sa onima dobijenih iz cijanidnih elektrolita (Dimitrijević S. i dr. 2008; Dimitrijević S. i dr., 2011).

7.4.2 Elektrohemijska karakterizacija kompleksa zlata na pH=9 pri različitim koncentracijama zlata

U ovom delu eksperimentalnog rada urađena je elektrohemijska karakterizacija ispitivanog elektrolita pri optimalnoj pH vrednosti (pH=9) i koncentracijama zlata u elektrolitu od: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 g/dm³ (Dimitrijević S. i dr. 2009a-b). Elektrohemijska karakterizacija kompleksa urađena je kao i kod kompleksa sa optimalnom koncentracijom zlata pri različitim pH vrednostima, merenjem provodljivosti elektrolita, merenjem potencijala otvorenog kola, metodom ciklične voltametrije i snimanjem polarizacionih krivih pri različitim koncentracijama zlata u elektrolitu i optimalnoj pH vrednosti elektrolita od devet.

pH vrednost i provodljivost elektrolita merene su pre i posle svakog eksperimenta.

Promena potencijala otvorenog kola praćena je u vremenu od 60 s.

Ciklična voltametrija je rađena pri brzini promene potencijala od 100 mV/s u oblasti promene potencijala od: (-0,1 ÷ -1,6) V vs. ZKE

Polarizacione krive su snimane pri brzini promene potencijala od 5 mV/s u oblasti promene potencijala od: (-0,1 ÷ -1,2) V vs. ZKE

Izabrane granice potencijala su uslovljene početkom izdvajanja gasovitog vodonika (donja) i potencijalom otvorenog kola (gornja granica).

a) Potencijal otvorenog kola

Vrednosti potencijala otvorenog kola (praćena u vremenu od 60 s), pH vrednosti i provodljivosti elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja rastvora sa koncentracijama zlata 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 g/dm³ pri pH vrednosti elektrolita od 9 prikazani su u tabeli 7.4.2.1.

Merenja su vršena na svežem elektrolitu (1 h nakon formiranja).

Iz tabele 7.4.2.1 u kojoj su prikazane vrednosti potencijala otvorenog kola kao i pH vrednosti elektrolita pre i posle svake elektrohemijske karakterizacije može se zaključiti da se sa porastom koncentracije zlata u elektrolitu potencijal otvorenog kola pomera ka negativnijim vrednostima do koncentracije od 2,5 g/dm³ kada dostiže najnegativniju vrednost od -0,221 V vs. ZKE. Povećanjem koncentracije zlata iznad optimalne,

potencijal otvorenog kola se pomera ka pozitivnijim vrednostima i dostiže vrednosti od -0,204 V vs. ZKE za koncentraciju od 3,0 g/dm³ odnosno -0,201 V vs. ZKE za koncentraciju od 3,5 g/dm³ V vs ZKE. Za koncentracije od 1,5 i 2,0 g/dm³ izmerene su skoro iste vrednosti potencijala otvorenog kola -0,205 odnosno -0,206 V vs. ZKE.

Tabela 7.4.2.1. Vrednost potencijala otvorenog kola elektrolita, pH vrednost i provodljivost elektrolita na pH=9 pri različitim koncentracijama zlata pre i posle elektrohemijskih merenja

C_{Au} (g/dm ³)	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5
Potencijal otvorenog kola (V vs. ZKE)	-0,205	-0,206	-0,221	-0,204	-0,201
pH (pre)	9,10	9,08	9,10	9,15	9,17
pH (posle)	9,03	9,01	9,06	9,07	9,10
Provodljivost (pre) (μS/cm)	8040	8042	8045	8050	8052
Provodljivost (posle) (μS/cm)	8042	8045	8050	8052	8053

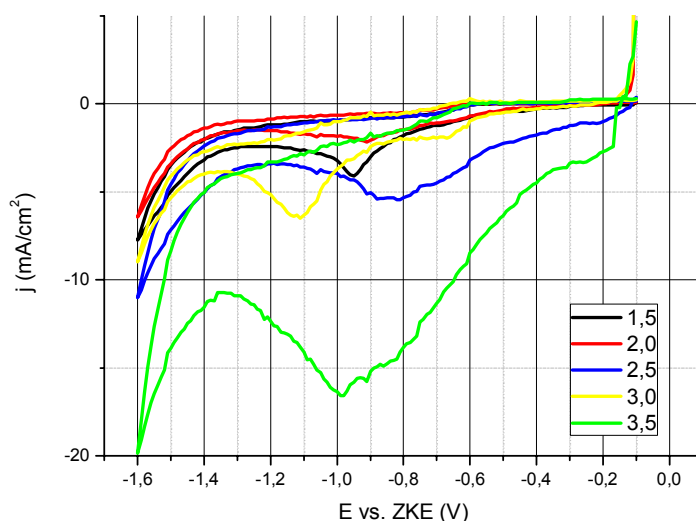
Iz tabele 7.4.2.1 u kojoj su prikazane izmerene pH vrednosti elektrolita pre i posle svake elektrohemijske karakterizacije može se zaključiti da se pH vrednost elektrolita smanjuje nakon elektrohemijske karakterizacije rastvora pri svim koncentracijama. Najmanje promene pH vrednosti primećene su pri koncentraciji od 2,5 g/dm³ (sa 9,10 na 9,06), a najveće pri koncentracijama od 1,5 g/dm³ (sa 9,10 na 9,03) i 3,5 g/dm³ (sa 9,17 na 9,10).

Ovo je takođe u saglasnosti sa rezultatima prethodnih istraživanja da je optimalna koncentracija zlata u elektrolitu od 2,5 g/dm³ (Dimitrijević S. i dr. 2009a-b).

Iz tabele 7.4.2.1 može se videti da se provodljivost elektrolita vrlo malo menja sa promenom koncentracije zlata u elektrolitu. Provodljivost elektrolita, pre i posle elektrohemijskih eksperimenata je skoro ista na svim pH vrednostima.

b) Ciklična voltimetrija

Na slici 7.4.2.1. prikazani su ciklični voltamogrami snimljeni na pH=9 pri različitim koncentracijama zlata u elektrolitu 1 h nakon pripreme elektrolita pri brzini promene potencijala od 100 mV/s.



Slika 7.4.2.1 Ciklični voltamogrami za elektrolit na pH=9 pri različitim koncentracijama zlata: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5 g/dm³

Sa slike 7.4.2.1 na kojoj su prikazani ciklični voltamogrami za elektrolite pri različitim koncentracijama zlata snimljeni pri brzini promene potencijala od 100 mV/s, može se videti da su voltamogrami različitog oblika. U anodnom delu svi voltamogrami su sličnog oblika.

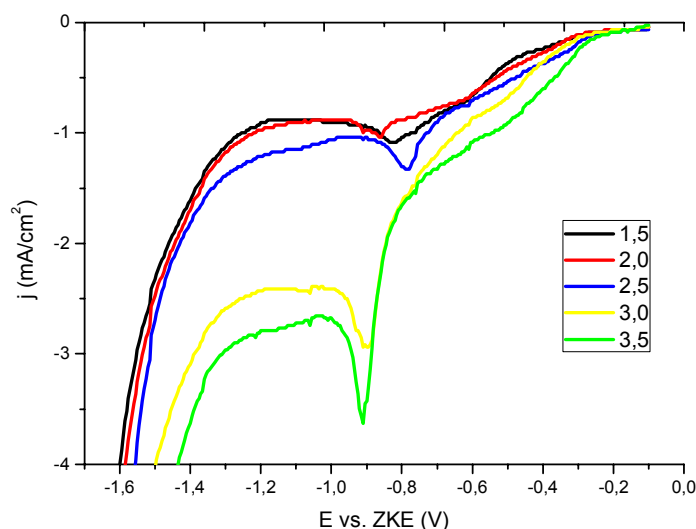
Najmanja vrednost katodne gustine struje je za elektrolit sa koncentracijom zlata od 2,0 g/dm³. Slabo izražen strujni pik se pojavljuje na potencijalu od -0,9 V vs ZKE . Voltamogram snimljen za elektrolit koncentracijom zlata od 1,5 g/dm³ se bitno razlikuje od ostalih jer u katodnom delu ima oštar strujni pik na potencijalu od oko -0,95 V vs ZKE, a već od -1,25 V vs ZKE katodna struja počinje naglo da raste ukazujući na početak izdvajanja gasovitog vodonika. Voltamogram snimljen za koncentraciju zlata od 2,5 g/dm³ nema izražen strujni pik. Pri vrednostima potencijala od -0,8 do -0,9 V vs ZKE vrednost katodne gustine struje je skoro konstantna. Katodna gustina struje počinje

naglo da raste od potencijala $-1,25$ V vs ZKE, što takođe ukazuje na izdvajanje gasovitog vodonika. Voltamogrami snimljeni za elektrolite sa koncentracijama zlata od $3,0$ i $3,5$ g/dm³ imaju strujne pikove koji se pojavljuju pri različitim vrednostima potencijala. Katodni pik za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,0$ g/dm³ javlja se na potencijalu od $-1,1$ V vs ZKE a za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,5$ g/dm³ pri potencijalu od $-1,00$ V vs ZKE. Za oba elektrolita katodna gustina naglo počinje da pada od vrednosti potencijala od $1,3$ V vs ZKE.

c) Polarizacione krive

Na slici 7.4.2.2. prikazane su polarizacione krive za elektrolit na pH=9 snimljene pri različitim koncentracijama: $1,5$; $2,0$; $2,5$; $3,0$; $3,5$ g/dm³ pri brzini promene potencijala od 5 mV/s.

Na polarizacionim krivama (Slika 7.4.2.2) se uočavaju dva platoa-prvi širok i drugi-uzak osim za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,5$ g/dm³ gde se uočavaju dva uska platoa. Vrednost granične gustine struje je najveća za elektrolit čija je koncentracija zlata $3,5$ g/dm³ a najmanja za elektrolite sa koncentracijama zlata od $1,5$ g/dm³ i $2,0$ g/dm³. Vrednosti potencijala pri kojima su dostignute granične gustine struja su takođe različite.



Slika 7.4.2.2 Polarizacione krive za elektrolit na pH=9 sa koncentracijama zlata od $1,5$; $2,0$; $2,5$; $3,0$ i $3,5$ g/dm³ snimljene 1 h nakon sinteze

Prvi plato na polarizacionim krivama se pojavljuje pri gustini struje od 0,07 mA/cm² za sve elektrolite. Vrednost granične gustine struje pri kojoj se pojavljuje drugi plato za elektrolite sa koncentracijama zlata od 1,5 i 2,0 g/dm³ je 0,90 mA/cm². Za elektrolit sa koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³ vrednost granične gustine struje je 1,04 mA/cm². Drugi platoi na polarizacionim krivama, za koncentracije zlata od 3,0 i 3,5 g/dm³ pojavljuju se pri gustinama struja od 2,41 odnosno 2,78 mA/cm².

Na radnoj elektrodi se nakon snimanja polarizacionih krivih elektrolita sa koncentracijom zlata od 3,0 g/dm³ pojavljuje tamnija prevlaka (boja starog zlata) a nakon snimanja polarizacionih krivih elektrolita sa koncentracijom zlata od 3,5 g/dm³ pojavljuje crna prevlaka što ukazuje na pojavu oksida i činjenicu da je isuviše velika koncentracija zlata u elektrolitu (Dimitrijević S. i dr., 2010a-b).

7.5 Ispitivanje stabilnosti elektrolita

Značajan problem u mnogim kupatilima za pozlatu je njihova mala stabilnost. Nestabilnost kompleksa se najčešće manifestuje raspadanjem kompleksa i izlučivanjem elementarnog zlata. Poznato je da su cijanidna kupatila veoma stabilna, dok necijanida pokazuju različiti stepen nestabilnosti koja čine njihovu upotrebu ograničenom. Nestabilnost necijanidnih kupatila obično se manifestuje formiranjem koloidnog zlata što se obično pripisuje reakciji disproporcionacije Au (I) jona u rastvoru (Okinaka Y. i Hoshino M., 1998; Honma H. i Hagiwara K, 1995; Kato M. i Okinaka Y., 2004):



Formiranje koloidnog zlata je nepoželjana pojava u procesu pozlaćivanja zbog tendencije ka povećanju hrapavosti površine, podsticanja formiranja nodula i drugih defekata (Gabe D.R., 1997). Površina zlatnih čestica može izazvati dodatno autokatalitičko deponovanje zlata, čime se ubzava razlaganje kupatila (Roy S., 2009). U ekstremnim slučajevima primećeno je taloženje zlata i na površinama ćelije za galvanizaciju.

Drugi modeli razlaganja zlata takođe su identifikovani. Na primer, oksidacija liganada (npr. sulfita u sulfate) teži ka povećanju koncentracije drugih manje stabilnih Au (I) kompleksa i smanjenju ukupne stabilnosti kupatila. Slično tome, hidroliza, razmena

liganda i reakcije protonizacije mogu dovesti do formiranja nestabilnih oblika zlata što može negativno uticati na stabilnost kupatila (Green T., 2007).

Produžena izloženost kompleksa zlata UV zračenju takođe može da indukuje njihovo razlaganje.

7.5.1 Ispitivanje uticaja pH vrednosti na stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$

U ovom delu eksperimentalnog rada ispitivan je uticaj pH vrednosti na stabilnost elektrolita pri optimalnoj koncentraciji zlata u elektrolitu od $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$. Ispitivani su elektroliti sa pH vrednošću od: 2, 4, 7, 9 i 12 u periodu od godinu dana odnosno do pojave prvih vidljivih znakova razlaganja.

Promena potencijala otvorenog kola praćena je u vremenu od 60 s.

Ciklična voltometrija je rađena pri brzini promene potencijala od 100 mV/s u oblasti promene potencijala od:

- a) za pH=2: (+1,6 ÷ -0,6) V vs. ZKE
- b) za pH=4: (+1,6 ÷ -1,5) V vs. ZKE
- c) za pH=7: (+1,5 ÷ -1,3) V vs. ZKE
- d) za pH=9: (+1,2 ÷ -1) V vs. ZKE
- e) za pH=12: (+1,5 ÷ -1,3) V vs. ZKE

Polarizacione krive su snimane pri brzini promene potencijala od 5 mV/s u oblasti promene potencijala od:

- a) za pH=2: (+0,2 ÷ -0,6) V vs. ZKE
- b) za pH=4: (+0,2 ÷ -1,1) V vs. ZKE
- c) za pH=7: (+0,2 ÷ -1,2) V vs. ZKE
- d) za pH= 9 i 12: (0,0 ÷ -1,3) V vs. ZKE

Izabrane granice potencijala su uslovljene početkom izdvajanja gasovitog vodonika (donja) i gasovitog kiseonika (gornja granica).

7.5.1.1 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=2

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Sveže sintetizovan elektrolit sa koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³ i pH=2 je bezbojan. Praćenjem elektrolita sa ovom pH vrednošću u periodu od godinu dana nisu primećene nikakve vizuelne promene.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.1.1.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 24 h, 48 h, 1 mesec i potom na svakih mesec dana do 12 meseci od trenutka sinteze elektrolita sa pH=2.

Potencijal otvorenog kola elektrolita sa pH=2 praćen u vremenu od 1 h do 12 meseci od trenutka sinteze kreće se u granicama od +0,206 V vs. ZKE do +0,155 V vs. ZKE. Najpozitivnija vrednost potencijala otvorenog kola +0,206 V vs. ZKE izmerena je nakon 1h od sinteze elektrolita. Ista vrednost izmerena je i nakon 6 meseci stajanja, dok je najnegativnija vrednost od +0,155 V vs. ZKE izmerena je nakon dva meseca od trenutka sinteze elektrolita. Najpozitivnija vrednost potencijala otvorenog kola ukazuje na najnestabilniju strukturu. Međutim, promene vrednosti potencijala otvorenog kola u periodu od godinu dana nisu velike.

Tabela 7.5.1.1.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle eletrohemijskih merenja za različito vremene stajanja od trenutka sinteze elektrolita sa $pH=2$

Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	+0,206	1,85	1,95
24 h	+0,163	1,90	1,96
48 h	+0,169	1,93	1,97
1 mesec	+0,160	2,03	2,06
2 meseca	+0,155	2,05	2,10
3 meseca	+0,166	2,09	2,11
4 meseca	+0,197	2,09	2,11
5 meseci	+0,201	2,10	2,12
6 meseci	+0,206	2,10	2,12
7 meseci	+0,173	2,12	2,14
8 meseci	+0,178	2,13	2,16
9 meseci	+0,169	2,14	2,17
10 meseci	+0,198	2,15	2,19
11 meseci	+0,197	2,18	2,20
12 meseci	+0,202	2,17	2,21

pH vrednost elektrolita se posle svakog elektrohemijskog merenja povećava. U kiseloj sredini se odigravaju sledeće reakcije:



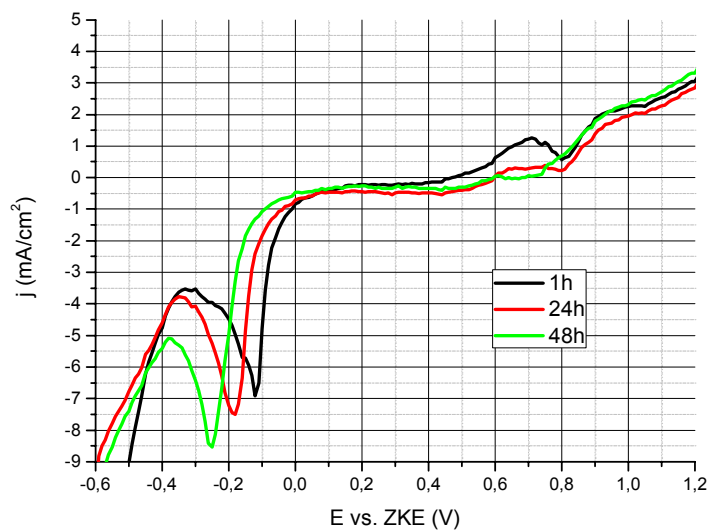
katoda, pored elektrodepozicije zlata:



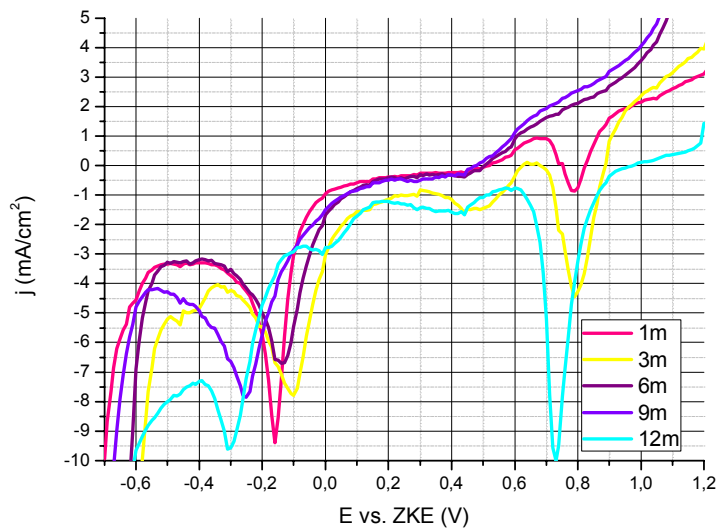
Povećanje pH vrednosti u kiseloj sredini ukazuje na izdvajanje gasovitog vodonika i snižavanje iskorišćenja struje (Dimitrijević S. i dr., 2013b).

c) Ciklična voltometrija

Na slici 7.5.1.1.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit čija je pH vrednost dva nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h; b) 1 mesec, 3 meseca, 6 meseci, 9 meseci i 12 meseci od sinteze elektrolita.



a)



b)

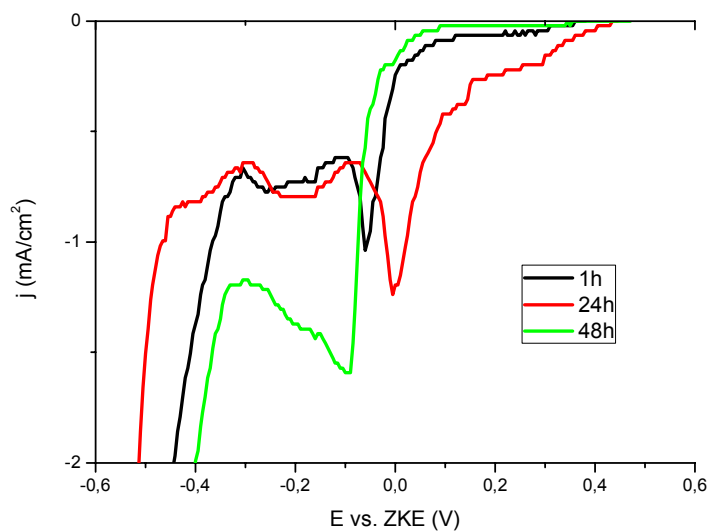
Slika 7.5.1.1.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=2 za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

a) 1 h, 24 h, 48 h; b) 1 mesec, 3 meseca, 6 meseci, 9 meseci i 12 meseci

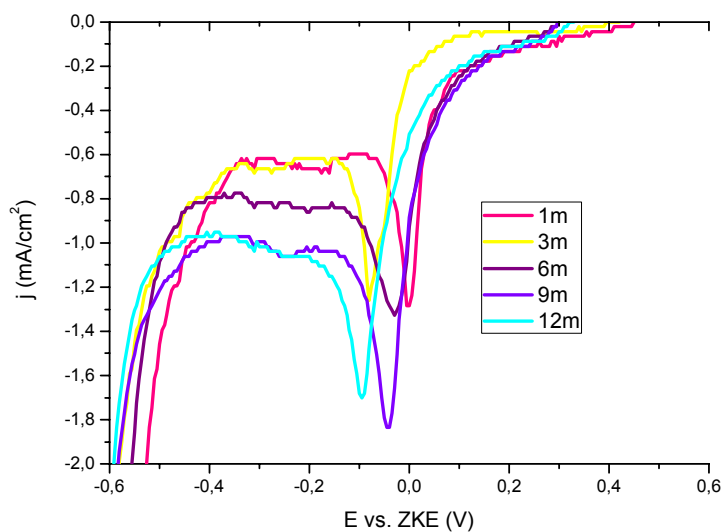
Sa slike 7.5.1.1.1. na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma za kompleks na pH=2 može se videti da su voltamogrami snimljeni nakon 1 h, 24 h i 48 h sličnog oblika. Na svim voltamogramima se pojavljuju oštri strujni pikovi. Na voltamogramu snimljenom nakon 1 h strujni pik se pojavljuje pri vrednosti potencijala od -0,15 V vs. ZKE. Na ostalim voltamogramima strujni pikovi se pojavljuju pri nešto negativnijim vrednostima potencijala. Na voltamogramu snimljenom nakon 24 h pik se pojavljuje pri vrednosti potencijala od -0,18 V vs. ZKE. Strujni pik na voltamogramu snimljenom nakon 48 h pojavljuje se pri vrednosti potencijala od -0,25 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje koji ukazuje na početak izdvajanja vodonika počinje na svim krivama pri vrednosti potencijala od -0,35 V vs. ZKE. Voltamogram snimljen nakon mesec dana se razlikuje od prethodno snimljenih voltamograma. Na ovom voltamogramu pojavljuju se dva strujna pika, jedan pri vrednosti potencijala od +0,78 V vs. ZKE a drugi pri potencijalu od -0,16 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje počinje od vrednosti potencijala od -0,50 V vs. ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon mesec dana pored pikova uočavaju i dva prevoja, prvi pri vrednosti potencijala od +0,48 V vs. ZKE i drugi pri vrednostii od -0,45 V vs. ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon tri meseca takođe se pojavljuju dva strujna pika. Prvi pik se pojavljuje pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom na mesec dana i izraženiji je u odnosu na njega. Drugi pik na ovom voltamogramu se pojavljuje pri nešto pozitivnijem potencijalu (-0,12 V vs. ZKE) u odnosu na prethodno snimljen voltamogram i manjeg je intenziteta. Nagli porast katodne gustine struje počinje od vrednosti potencijala -0,50 V vs. ZKE. Na voltamogramima snimljenim nakon 6 i 9 meseci pojavljuju se prevoji pri istoj vrednosti potencijala (+0,43 V vs. ZKE). Strujni pik na voltamogramu snimljenom nakon 6 meseci pojavljuje se pri vrednosti potencijala od -0,15 V vs. ZKE a nakon 9 meseci pri negativnijoj vrednosti potencijala -0,26 V vs. ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon 6 meseci nagli porast katodne gustine struje počinje pri vrednosti potencijala od -0,50 V vs. ZKE, a na voltamogramu snimljenom nakon 9 meseci na -0,55 V vs. ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon 12 meseci ponovo se pojavljuju dva strujna pika. Prvi, pri vrednosti potencijala od +0,72 V vs. ZKE a drugi na -0,31 V vs. ZKE uz pojavu dva prevoja pri vrednosti potencijala od +0,40 V vs. ZKE i -0,02 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje počinje pri vrednosti potencijala od -0,40 V vs. ZKE.

d) Polarizacione krive

Na slici 7.5.1.1.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit na pH=2 snimljene nakon: a) 1 h, 24 h i 48 h; b) 1 mesec, 3 meseca, 6 meseci, 9 meseci i 12 meseci.



a)



b)

Slika 7.5.1.1.2 Polarizacione krive snimljene za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=2 za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

a) 1 h, 24 h, 48 h; b) 1 mesec, 3 meseca, 6 meseci, 9 meseci i 12 meseci

Sa slike 7.5.1.1.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive može se videti da se na krivama snimljenim nakon 1 h, 24 h i 48 h pojavljuju po dva široka platoa i strujni pikovi. Na polarizacionim krivama snimljenim nakon 1 h i 24 h platoi se pojavljuju pri istim vrednostima gustine struje i pri istim vrednostima potencijala. Prvi platoi se pojavljuju pri gustini struje od $0,02 \text{ mA/cm}^2$ a drugi na $0,80 \text{ mA/cm}^2$. Prvi plato na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon 48 h pojavljuje se pri gustini struje od $0,02 \text{ mA/cm}^2$, a drugi pri gustini struje od $1,37 \text{ mA/cm}^2$. Na polarizacionim krivama snimljenim nakon mesec dana i tri meseca pojavljuju sa dva platoa pri istim gustinama struje, prvi pri gustini struje od $0,04 \text{ mA/cm}^2$ i drugi $0,64 \text{ mA/cm}^2$. Na polarizacionim krivama snimljenim nakon 6, 9 i 12 meseci prvi plato se pojavljuju pri istoj gustini struje od $0,08 \text{ mA/cm}^2$ dok se drugi plato na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon 6 meseci pojavljuje pri gustini struje od $0,82 \text{ mA/cm}^2$. Drugi plato na polarizacionim krivama snimljenim nakon 9 i 12 meseci pojavljuju pri gustini struje od $1,06 \text{ mA/cm}^2$.

7.5.1.2 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=4

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=4 je skoro bezbojan. Nakon mesec dana stajanja na sobnoj temperaturi (25°) u elektrolitu na pH=4 primećena je pojava žutog pahuljičastog taloga. Nakon dva meseca stajanja, pored žutog pahuljičastog taloga primećene su i male količine elementarnog zlata koje se izredukovalo. Nakon tri meseca stajanja rastvor se raspao. Rastvor je bio skoro bezbojan i u njemu su bile prisutne znatne količine žutih igličastih kristala koji su bili pomešani sa većom količinom elementarnog zlata.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.1.2.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja na 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa pH=4.

Potencijal otvorenog kola elektrolita sa pH=4 praćen je u vremenu od 1 h do 3 meseca.

Nakon 1 h od sinteze elektrolita izmerena je najpozitivnija vrednost potencijala otvorenog kola od $-0,028 \text{ V}$ vs. ZKE. Nakon 24 h od sinteze elektrolita izmerena je

znatno negativnija vrednost potencijala otvorenog kola od -0,179 V vs. ZKE što ukazuje na činjenicu da se u prvih 24 h od sinteze elektrolita uspostavlja stabilna struktura. Dalje promene potencijala otvorenog kola su zanemarljive.

Tabela 7.5.1.2.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle eletrohemijskih merenja nakon 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 7 d, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa pH=4

Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,028	4,20	4,40
24 h	-0,179	4,30	4,35
48 h	-0,187	4,32	4,35
7 dana	-0,175	4,34	4,36
1 mesec	-0,173	4,35	4,37
2 meseca	-0,180	4,35	4,40
3 meseca	-0,179	4,38	4,45

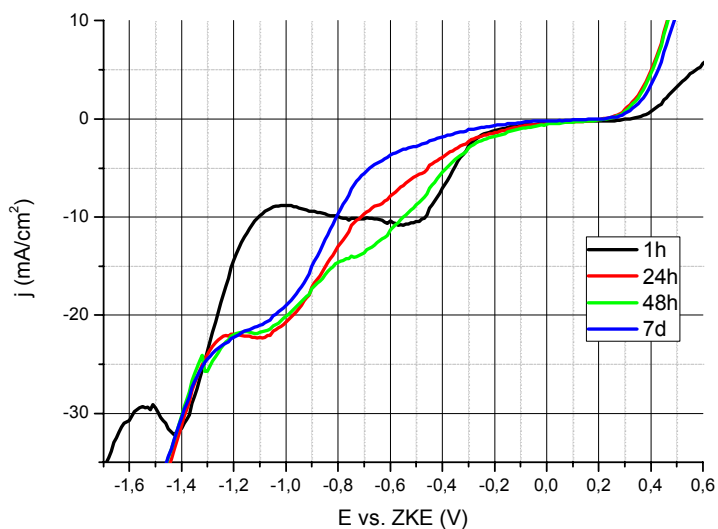
pH vrednost elektrolita se, kao i kod elektrolita sa pH=2 posle svakog elektrohemijskog merenja povećeva ukazujući na izdvajanje gasovitog vodonika i smanjeno iskorišćenje struje. Pri ovoj pH vrednosti elektrolita primećene su najveće promene pH vrednosti pre i posle svakog elektrohemijskog merenja što takođe može da ukaže na činjenicu da je kompleks sa ovom pH vrednošću najnestabilniji.

c) Ciklična voltometrija

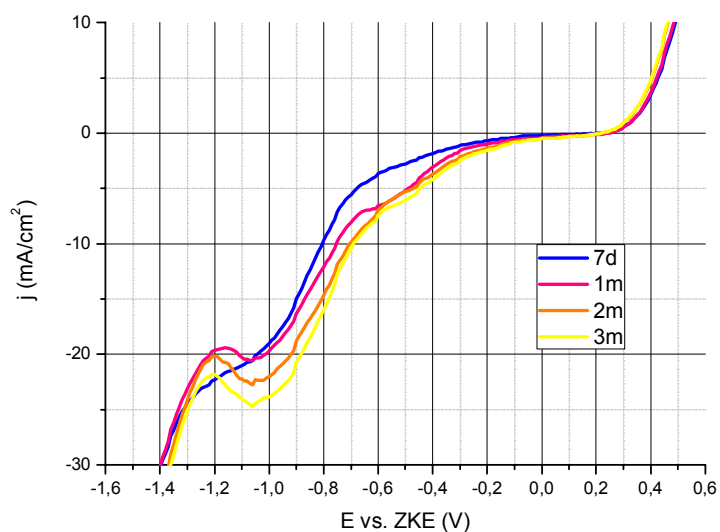
Na slici 7.5.1.2.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit sa pH=4: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca.

Sa slike 7.5.1.2.1. na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma za kompleks na pH=4 može se videti da se voltamogram snimljen nakon 1 h razlikuje od ostalih po tome što se na njemu pojavljuju dva pika, prvi pri vrednosti potencijala od -0,58 V vs. ZKE a drugi na -1,48 V vs. ZKE, dok od vrednosti potencijala -1,55 V vs. ZKE katodna gustina struje počinje naglo da raste ukazujući na početak izdvajanja vodonika i nagli pad iskorišćenja struje. Na voltamogramu snimljenom nakon 24 h

pojavljuje se prevoj pri vrednosti potencijala od -1,08 V vs. ZKE i nagli porast katodne gustine struje od -1,25 V vs. ZKE.



a)



b)

Slika 7.5.1.2.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na $pH=4$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca

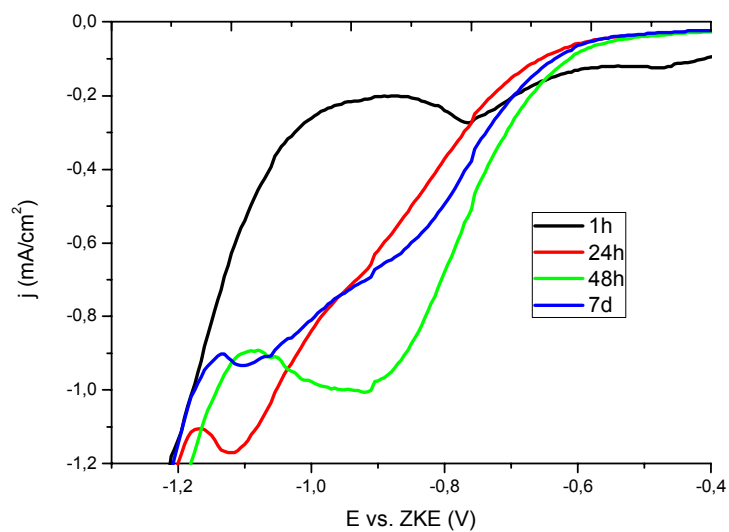
Pri vrednosti potencijala od -1,33 V vs. ZKE na voltamogramu snimljenom nakon 48 pojavljuje se strujni pik a pri nešto pozitivnijoj vrednosti potencijala (-1,06 V vs. ZKE)

pojavljuje se prevoj. Od vrednosti potencijala od -1,35 V vs. ZKE katodna gustina struje počinje naglo da raste. Na voltamogramu snimljenom nakon 7 dana, pri vrednosti potencijala od -0,94 V vs. ZKE pojavljuje se prevoj, dok nagli porast katodne gustine struje počinje od -1,25 V vs. ZKE. Na voltamogramima snimljenim nakon mesec dana, 2 meseca i 3 meseca stujni pikovi se pojavljuju pri istoj vrednosti potencijala (-1,05 V vs. ZKE) kao i nagli porast katodne gustine struje (-1,2 V vs. ZKE).

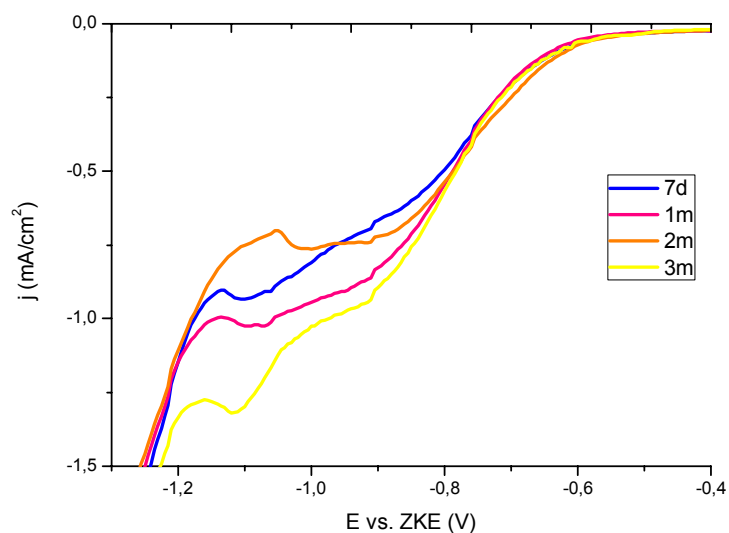
d) Polarizacione krive

Na slici 7.5.1.2.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit na pH=4 snimljene nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca.

Sa slike 7.5.2.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive snimljene za elektrolit na pH=4 može se videti da se na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon 1 h prvi plato pojavljuje pri gustini struje od $0,12 \text{ mA/cm}^2$ dok se platoi za polarizacione krive snimljene na 24 h, 48 h i 7 dana ne mogu prepoznati. Prvi platoi za polarizacione krive snimljene nakon mesec dana, 2 meseca i 3 meseca se pojavljuju pri istim gustinama struja, dok se drugi platoi na ovim krivama se pojavljuju pri različitim gustinama struja, nakon mesec dana na $1,03 \text{ mA/cm}^2$, nakon 2 meseca na $0,75 \text{ mA/cm}^2$ i nakon 3 meseca na $1,27 \text{ mA/cm}^2$.



a)



b)

Slika 7.5.1.2.2 Polarizacione krive za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na $pH=4$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca

7.5.1.3 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=7

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=7 je bledo žute boje (žuta boja intezivnija u odnosu na kompleks sa pH=4). Nakon mesec dana stajanja na sobnoj temperaturi (25°C) primećeno je da je kompleks zlata pri ovoj pH vrednosti blago замуćen sa pojavom belog taloga. Nakon dva meseca od sinteze elektrolit se izbistrio, a na dnu je primećena pojava taloga blede ljubičaste boje. Elektrolit nakon tri meseca stajanja je skoro bezbojan sa znatnim količinama ljubičastog taloga pomešanog sa elementarnim, izredukovanim zlatom.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.1.3.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa pH=7.

Tabela 7.5.1.3.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa pH=7

Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,029	7,10	7,05
24 h	-0,030	7,08	7,06
48 h	-0,022	7,12	7,09
7 dana	-0,027	7,15	7,10
1 mesec	-0,022	7,14	7,12
2 meseca	-0,023	7,20	7,15
3 meseca	-0,026	7,25	7,18

Nakon 1 h i 24 h od sinteze elektrolita izmerena je najnegativnija vrednost potencijala otvorenog kola od -0,029 V vs. ZKE odnosno -0,030 V vs. ZKE. Nakon 48 h od sinteze elektrolita izmerena je nešto pozitivnija vrednost potencijala otvorenog kola od -0,022 V vs. ZKE. Promene potencijala otvorenog kola, u intervalu 1 h - 3 meseca su jako

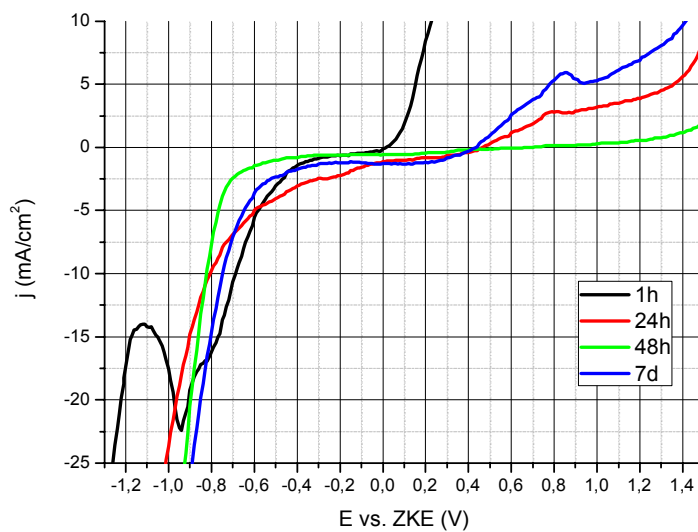
male. Ovo može da ukaže na činjenicu da se stabilna struktura uspostavlja već u prvih sat vremena od sinteze.

pH vrednost elektrolita se posle svakog elektrohemijskog merenja smanjuje ukazujući na izdvajanje kiseonika kao primarne reakcije na račun trošenja OH^- jona (Dimitrijević S. i dr. 2013).

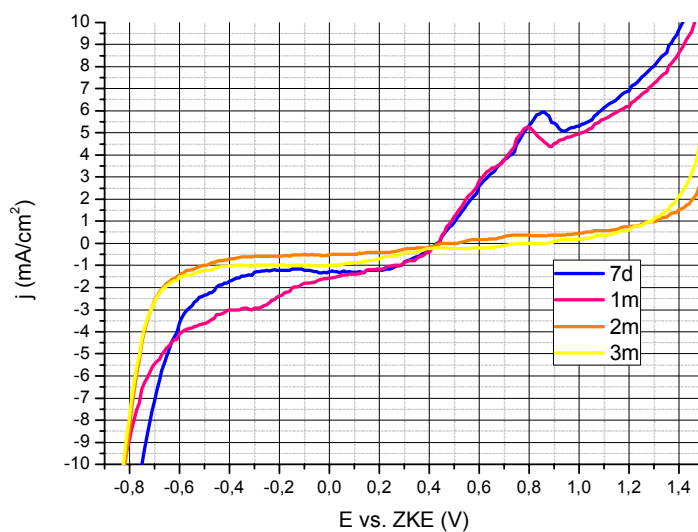
c) Ciklična voltimetrija

Na slici 7.5.1.3.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit sa pH vrednošću sedam nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca.

Sa slike 7.5.1.3.1. na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma za kompleks na $\text{pH}=7$ može se videti da se voltamogram snimljen nakon 1 h znatno razlikuje u odnosu na ostale voltamograme. Na ovom voltamogramu se pri vrednosti potencijala od $-0,78 \text{ V vs. ZKE}$ pojavljuje prevoj a pri negativnijoj vrednosti potencijala $-0,95 \text{ V vs. ZKE}$ oštar strujni pik. Nagli porast katodne gustine struje počinje od $-1,15 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramu snimljenom nakon 24 h prevoj se pojavljuje pri vrednosti potencijala od $-0,21 \text{ V vs. ZKE}$ dok nagli porast katodne gustine struje počinje od vrednosti potencijala $-0,70 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramu snimljenom nakon 48 h nema ni pika ni prevoja, već se na krivoj pojavljuje samo nagli pad od vrednosti potencijala $-0,7 \text{ V vs. ZKE}$ ukazujući na nagli porast katodne gustine struje. Voltamogram snimljen nakon sedam dana ima prevoj pri vrednosti potencijala od $+0,33 \text{ V vs. ZKE}$. Nagli porast katodne gustine struje počinje od vrednosti potencijala $-0,56 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramu snimljenom nakon mesec dana prevoj se pojavljuje pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom na sedam dana.



a)



b)

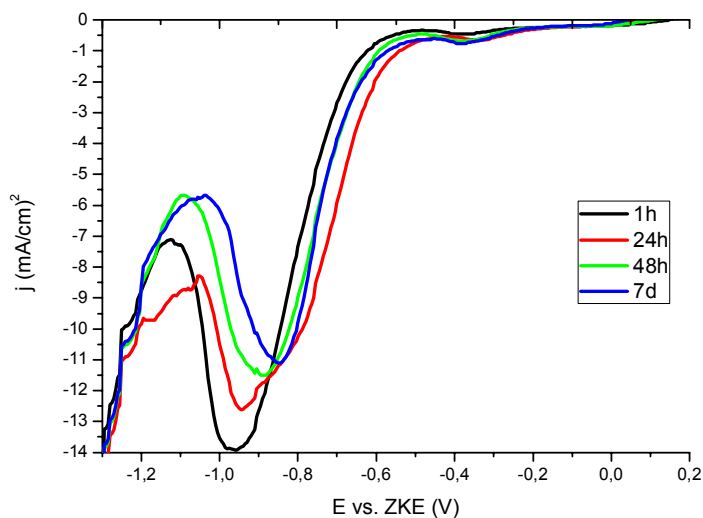
Slika 7.5.1.3.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=7 za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca

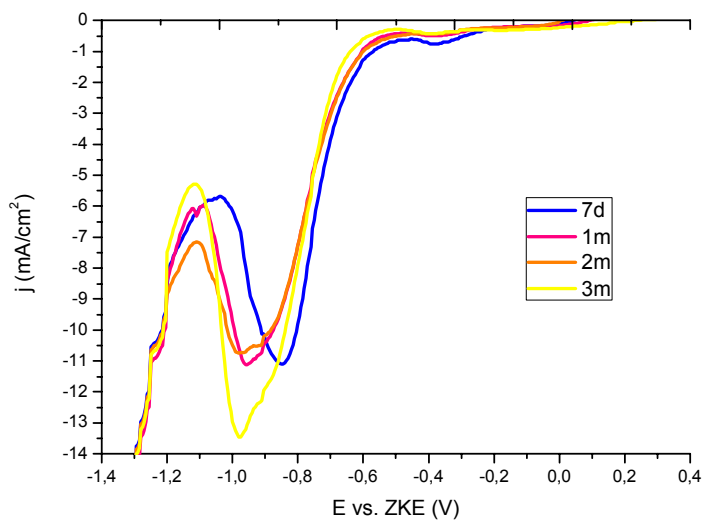
Voltamogrami snimljeni nakon dva i tri meseca su sličnog oblika, bez prevoja i pika. Nagli porast katodne gustine struje na voltamogramima snimljenim nakon mesec dana, dva i tri meseca počinje od iste vrednosti potencijala -0,60 V vs. ZKE.

d) Polarizacione krive

Na slici 7.5.1.3.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit na pH=7 snimljene nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca.



a)



b)

Slika 7.5.1.3.2 Polarizacione krive za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=7 za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca

Sa slike 7.5.1.3.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive snimljene za elektrolit na pH=7 može se videti da su polarizacione krive snimljene nakon 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana sličnog oblika. Na svim krivama se pojavljuju široki platoi od vrednosti potencijala bliskim potencijalu otvorenog kola pa sve do vrednosti potencijala od -0,6 V vs. ZKE. Na svim polarizacionim krivama pojavljuju se oštri strujni pikovi pri bliskim vrednostima potencijala. Na voltamogramu snimljenom nakon 1 h strujni pik se pojavljuje pri vrednosti potencijala od -0,97 V vs. ZKE. Nakon 24 h od sinteze elektrolita strujni pik se pojavljuje pri nešto pozitivnijoj vrednosti potencijala (-0,95 V vs. ZKE). Strujni pikovi na voltamogramima snimljenim nakon 48 h i 7 dana se pojavljuju pri vrednostima potencijala od -0,90 V vs. ZKE odnosno -0,85 V vs. ZKE. Na polarizacionim krivama snimljenim nakon mesec dana, dva meseca i tri meseca pojavljuje se širok plato pri gustini struje od 0,33 mA/cm² i u oblasti potencijala od potencijala otvorenog kola do -0,5 V vs. ZKE. Sve polarizacione krive imaju oštre strujne pikove pri vrednostima potencijala od oko -0,95 V vs. ZKE.

7.5.1.4 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=9

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Sveže sintetizovan elektrolit sa koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³ na pH=9 je žute boje (žuta boja elektrolita sa ovom pH vrednošću je najintenzivnija). Na elektrolitu sa ovom pH vrednošću nisu primećene nikakve vizuelne promene u periodu od godinu dana.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.1.4.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 24 h, 48 h, 1 mesec i potom na svakih mesec dana do 12 meseci od trenutka sinteze elektrolita sa pH=9.

Potencijal otvorenog kola elektrolita sa pH=9 praćen u vremenu od 1 h do 12 meseci od trenutka sinteze kreće se u granicama -0,199 V vs. ZKE do -0,161 V vs. ZKE. Nakon 1 h od trenutka sinteze elektrolita izmerena je vrednost potencijala otvorenog kola (-0,197 V vs. ZKE) koja je vrlo bliska najnegativnijoj vrednosti. Promene potencijala otvorenog kola u periodu od godinu dana nisu velike što ukazuje na to da, stabilna struktura koja

se formira neposredno posle sinteze elektrolita ostaje stabilna u periodu od godinu dana. U prilog ovome ide i činjenica da nema vizuelnih promena.

Tabela 7.5.1.4.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle eletrohemijskih merenja za različita vremena stajanja od trenutka sinteze elektrolita sa $pH=9$

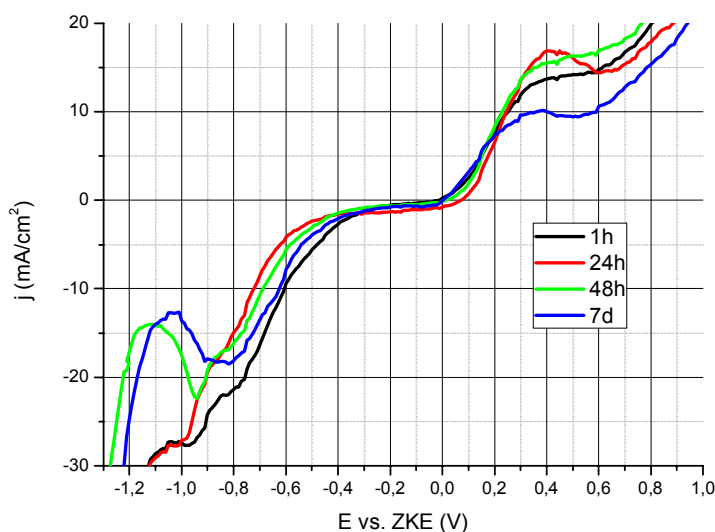
Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,197	8,96	8,85
24 h	-0,184	8,80	8,70
48 h	-0,171	8,70	8,65
7 dana	-0,172	8,70	8,60
1 mesec	-0,170	8,80	8,65
2 meseca	-0,169	8,60	8,55
3 meseca	-0,162	8,87	8,79
4 meseca	-0,161	8,84	8,80
5 meseci	-0,163	8,83	8,80
6 meseci	-0,195	8,82	8,79
7 meseci	-0,199	8,81	8,77
8 meseci	-0,185	8,80	8,75
9 meseci	-0,196	8,78	8,74
10 meseci	-0,184	8,78	8,75
11 meseci	-0,189	8,77	8,74
12 meseci	-0,185	8,75	8,70

pH vrednost elektrolita se posle svakog elektrohemijskog merenja smanjuje ukazujući na izdvajanje kiseonika kao primarne reakcije na račun trošenja OH^- jona (Dimitrijević S. i dr., 2013b).

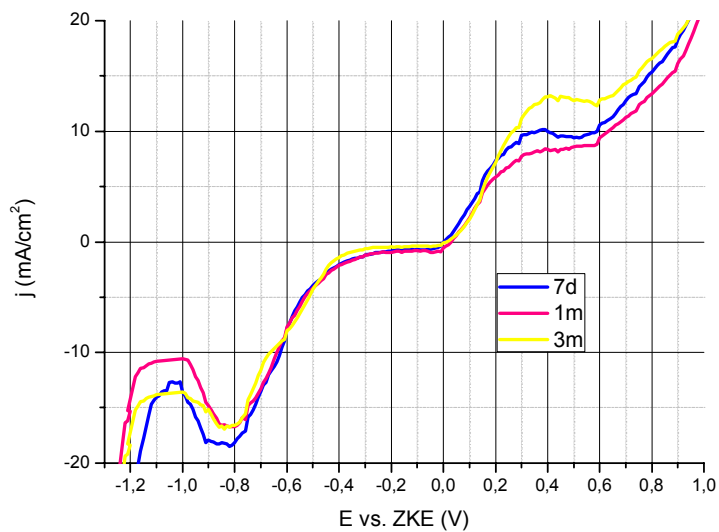
c) Ciklična voltametrija

Na slici 7.5.1.4.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit sa $\text{pH}=9$ nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec i 3 meseca; c) 1 mesec, 3 meseca, 6 meseci, 9 meseci i 12 meseci.

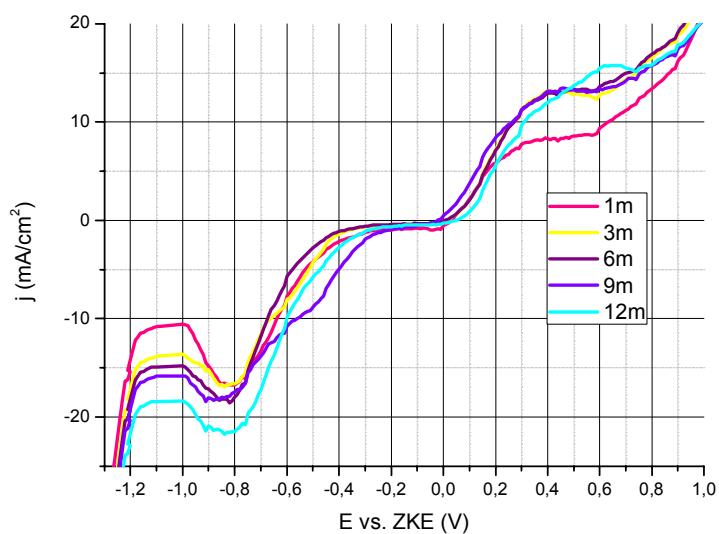
Sa slike 7.5.1.4.1 na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma snimljeni za kompleks zlata sa $\text{pH}=9$ može se videti da su voltamogrami snimljeni nakon 1 h i 24 h sličnog oblika. Ova dva voltamograma nemaju izražene pikove već se na njima pojavljuju prevoji pri potencijalima na mestima koji odgovaraju reakciji elektrodepozicije zlata. Prevoj na voltamogramu snimljenom nakon 1 h se pojavljuje pri vrednosti potencijala od $-0,80$ V vs. ZKE a na onom snimljenom nakon 24 h na $-0,90$ V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje počinje na oba voltamograma od vrednosti potencijala od $-1,0$ V vs. ZKE.



a)



b)



c)

Slika 7.5.1.4.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=9 za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec i 3 meseca; c) 3 meseca, 6 meseci, 9 meseci i 12 meseci

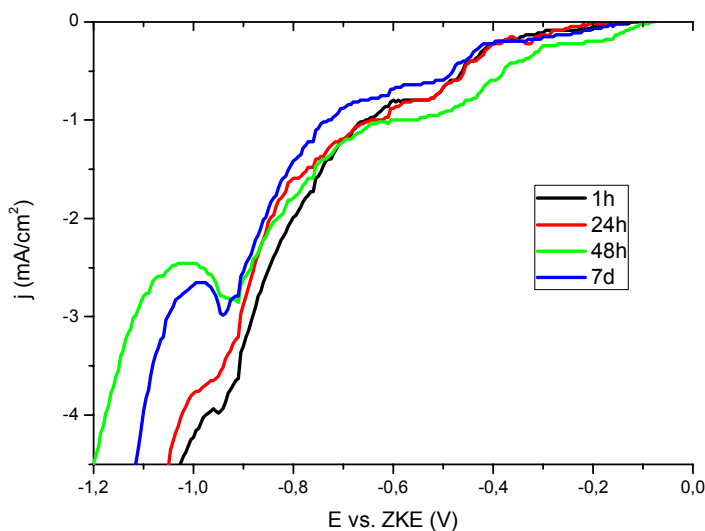
Na voltamogramu snimljenom nakon 48 h pojavljuje se oštar strujni pik pri vrednosti potencijala od -0,95 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje počinje pri vrednosti potencijala od -1,15 V vs. ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon 7 dana pojavljuje se širok pik pri vrednostima potencijala od -0,80 do -0,90 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje na ovom voltamogramu počinje od vrednosti potencijala od -1,15 V vs. ZKE.

Voltamogrami snimljeni nakon mesec dana i 3 meseca imaju široke strujne pikove pri istoj vrednosti potencijala (-0,8 do -0,9 V vs. ZKE). Nagli porast katodne gustine struje počinje na oba voltamograma od vrednosti potencijala od -1,1 V vs. ZKE.

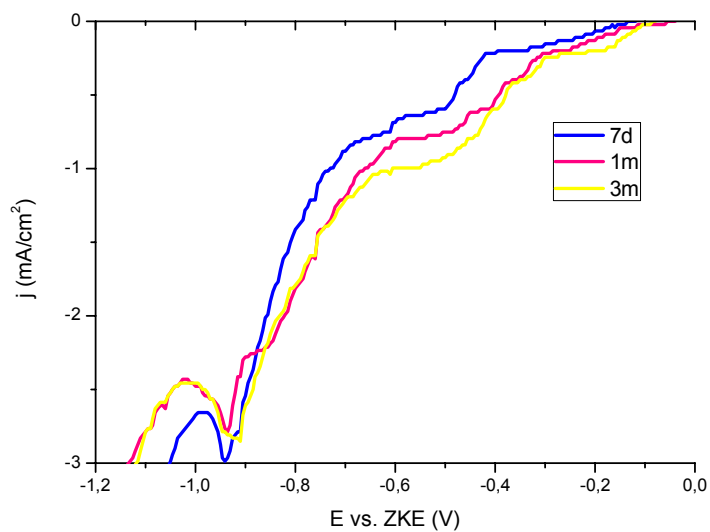
Voltamogrami snimljeni na 6, 9 i 12 meseci su sličnog oblika sa katodnim pikovima koji se pojavljuju pri istoj vrednosti potencijala (-0,82 V vs. ZKE). Nagli porast katodne gustine struje na ova tri voltamograma počinje od vrednosti potencijala od -1,1 V vs. ZKE.

d) Polarizacione krive

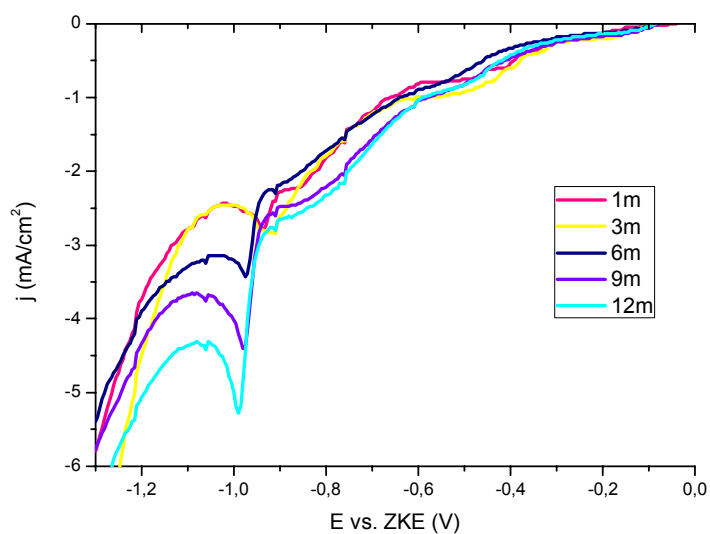
Na slici 7.5.1.4.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit na pH=9 snimljene nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec i 3 meseca; c) 3 meseca, 6 meseci, 9 meseci i 12 meseci.



a)



b)



c)

Slika 7.5.1.4.2 Polarizacione krive za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na pH=9 za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec i 3 meseca; c) 3 meseca, 6 meseci, 9 meseci i 12 meseci

Na polarizacionim krivama snimljenim nakon 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana pojavljuju se po dva platoa. Platoi se pojavljuju pri istim vrednostima potencijala. Na polarizacionim

krivama snimljenim nakon 1 h i 24 h platoi se pojavljuju pri istim gustinama struja, prvi pri gustini struje od $0,18 \text{ mA/cm}^2$ a drugi na $0,80 \text{ mA/cm}^2$. Nakon 48 h prvi platoi se pojavljuju pri nešto većim gustinama struje, prvi pri gustini struje od $0,22 \text{ mA/cm}^2$ a drugi pri gustini od $1,00 \text{ mA/cm}^2$. Prvi plato na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon 7 dana poklapa se sa prvim platom na krivama snimljenim nakon 1 h i 24 h, dok se drugi plato pojavljuje pri gustini struje od $0,64 \text{ mA/cm}^2$. Prvi platoi na polarizacionim krivama snimljenim nakon mesec dana i 3 meseca pojavljuju se pri istoj gustini struje ($0,15 \text{ mA/cm}^2$) dok se drugi platoi pojavljuju pri različitim gustinama struja $0,80 \text{ mA/cm}^2$ odnosno $1,00 \text{ mA/cm}^2$. Prvi platoi na polarizacionim krivama snimljenim nakon 6, 9 i 12 meseci se pojavljuju pri istoj gustini struje ($0,12 \text{ mA/cm}^2$) dok se drugi platoi pojavljuju pri gustini struje od oko $0,9 \text{ mA/cm}^2$.

7.5.1.5 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa pH=12

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Kompleks zlata sa merkaptototriazolom na pH=12 je skoro bezbojan (boja elektrolita bleđa u odnosu na kompleks na pH=4). Nakon mesec dana stajanja na sobnoj temperaturi (25°C) u elektrolitu je primećena pojava pahuljičastog taloga braon boje koji se rastvorio zagrevanjem rastvora do radne temperature. Nakon dva meseca stajanja pored pahuljičastog taloga braon boje primećena je i pojava male količine elementarnog zlata koje se izredukovalo stajanjem. Nakon tri meseca stajanja elektrolit se raspao.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.1.5.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa pH=12.

Potencijal otvorenog kola elektrolita sa pH=12 praćen je u vremenu od 1 h do 3 meseca.

Nakon 1 h izmerena je vrednost potencijala otvorenog kola od $-0,194 \text{ V}$ vs. ZKE. Najnegativnija vrednost potencijala otvorenog kola izmerena je nakon 24 h od trenutka sinteze elektrolita i iznosi $-0,199 \text{ V}$ vs. ZKE. S obzirom na to da se radi o maloj promeni potencijala otvorenog kola u odnosu na svež rastvor može se zaključiti da se stabilna struktura elektrolita pri ovoj pH vrednosti uspostavlja vrlo brzo nakon sinteze.

Tabela 7.5.1.5.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa pH=12

Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,194	11,80	11,35
24 h	-0,199	11,50	11,34
48 h	-0,195	11,45	11,32
7 dana	-0,181	11,44	11,32
1 mesec	-0,192	11,44	11,30
2 meseca	-0,190	11,40	11,28
3 meseca	-0,188	11,39	11,38

Dalje promene potencijala otvorenog kola su zanemarljive što ukazuje na stabilnu strukturu kompleksa zlata pri ovoj pH vrednosti. pH vrednost elektrolita se posle svakog elektrohemijskog merenja smanjuje ukazujući na izdvajanje kiseonika kao primarne reakcije na račun trošenja OH⁻ jona (Dimitrijević S. i dr., 2013b).

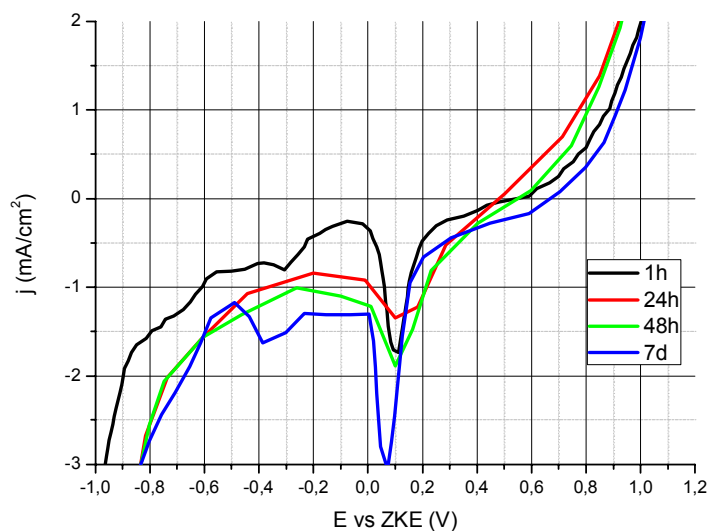
c) Ciklična voltimetrija

Na slici 7.5.1.5.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit sa pH=12 nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca.

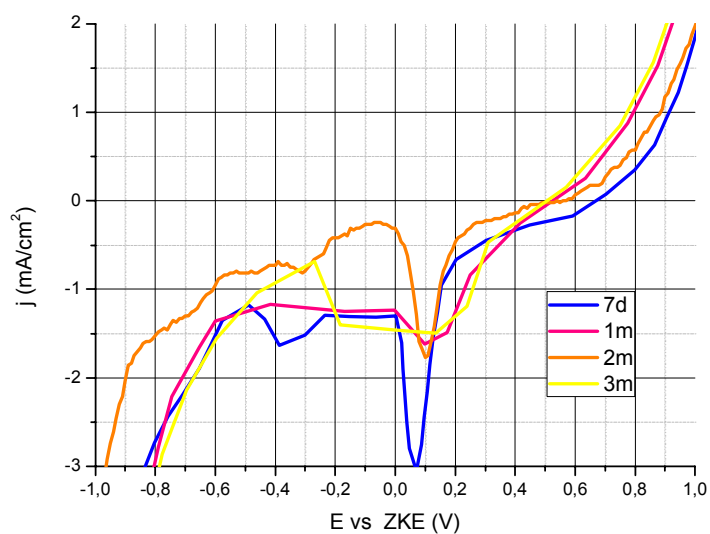
Sa slike 7.5.1.5.2. na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma za kompleks na pH=12 može se videti da se cikličnim voltamogramima snimljenim nakon 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana pojavljuju strujni pikovi pri pozitivnoj vrednosti potencijala od oko +0,1 V vs. ZKE: Na voltamogramu snimljenom nakon 1 h pojavljuje se prevoj pri vrednosti potencijala od -0,31 V vs. ZKE.

Voltamogrami snimljeni nakon 48 h i 7 dana nemaju prevoje. Na sva četiri voltamograma nagli porast katodne gustine struje počinje od vrednosti potencijala od -0,6 V vs. ZKE. Voltamogrami snimljeni nakon meseca dana i dva meseca imaju pikove pri istoj vrednosti potencijala (+0,1 V vs. ZKE), dok se na voltamogramu snimljenom nakon tri meseca pojavljuje širok strujni pik u oblasti potencijala +0,1 do -0,2 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje počinje na voltamogramu snimljenom nakon

meseć dana od vrednosti potencijala od $-0,6$ V vs. ZKE a na voltamogramima snimljenim nakon dva i tri meseca pri nešto pozitivnijoj vrednosti potencijala ($-0,4$ V vs. ZKE):



a)



b)

Slika 7.5.1.5.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na $pH=12$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

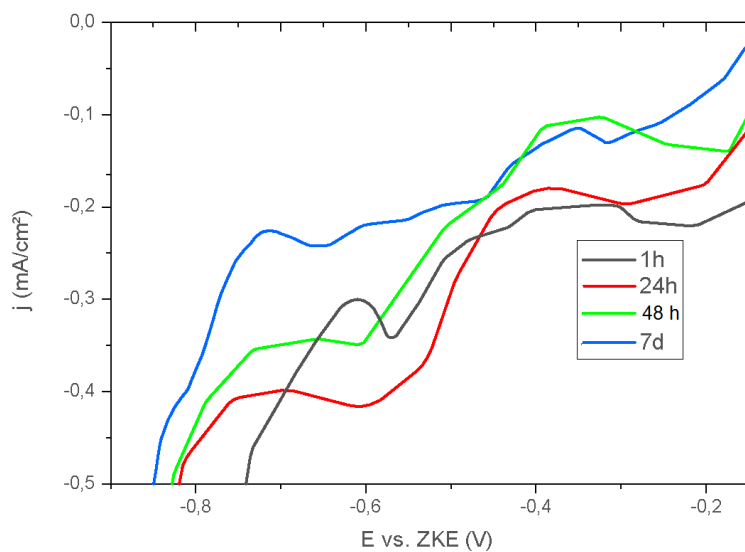
a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca

d) Polarizacione krive

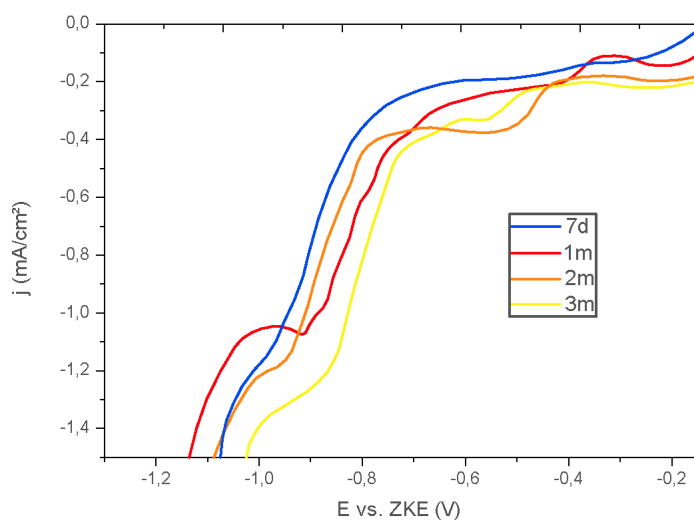
Na slici 7.5.1.2.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit na pH=12 snimljene na: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca.

Sa slike 7.5.1.5.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive snimljene za elektrolit na pH=12 može se videti da se polarizacione krive snimljene nakon 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana međusobno razlikuju. Granična gustina struje nakon 1 h iznosi $0,21 \text{ mA/cm}^2$. Nakon 24 h granična gustina struje se povećava na $0,42 \text{ mA/cm}^2$. Daljim stajanjem elektrolita granična gustina struje se smanjuje i nakon 48 h iznosi $0,31 \text{ mA/cm}^2$ a nakon 7 dana $0,25 \text{ mA/cm}^2$. Polarizacione krive snimljene na mesec dana, dva meseca i tri meseca su slične polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon 7 dana. Polarizacione krive snimljene nakon mesec dana, dva meseca i tri meseca imaju po dva platoa. Prvi plato na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon mesec dana pojavljuje se pri gustini struje od $0,22 \text{ mA/cm}^2$ a drugi $1,04 \text{ mA/cm}^2$.

Na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon dva meseca prvi plato je pri gustini struje od $0,54 \text{ mA/cm}^2$ a drugi na $1,20 \text{ mA/cm}^2$. Nakon tri meseca prvi plato na polarizacionoj krivoj pojavljuje se pri gustini struje od $0,20 \text{ mA/cm}^2$ a drugi na $1,32 \text{ mA/cm}^2$.



a)



b)

Slika 7.5.1.5.2 Polarizacione krive za kompleks zlata sa merkaptotriazolom na $pH=12$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca i 3 meseca

7.5.2 Ispitivanje uticaja koncentracije zlata na stabilnosti elektrolita na pH=9

U ovom delu eksperimentalnog rada ispitivan je uticaj koncentracije zlata u elektrolitu na stabilnost kompleksa pri optimalnoj pH vrednosti elektrolita (pH=9). Ispitivani su elektroliti sa koncentracijama zlata od: 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i 3,5 g/dm³ u periodu od četiri meseca od trenutka sinteze.

Ispitivanje uticaja koncentracije zlata na stabilnost kompleksa pri optimalnoj pH vrednosti urađena je merenjem provodljivosti elektrolita, merenjem potencijala otvorenog kola, metodom ciklične voltametrije i snimanjem polarizacionih krivih pri različitim koncentracijama zlata u elektrolitu u periodu od četiri meseca.

pH vrednost elektrolita merena je pre i posle svakog elektrohemijškog merenja. Promena potencijala otvorenog kola praćena je u vremenu od 60 s.

Ciklična voltametrija je rađena pri brzini promene potencijala od 100 mV/s u oblasti promene potencijala od: (-0,1 ÷ -1,6) V vs. ZKE

Polarizacione krive su snimane pri brzini promene potencijala od 5 mV/s u oblasti promene potencijala od: (-0,1 ÷ -1,2) V vs. ZKE

Izabrane granice potencijala su uslovljene početkom izdvajanja gasovitog vodonika (donja) i potencijalom otvorenog kola (gornja granica).

7.5.2.1 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=1,5$ g/dm³

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Sveže sintetizovan elektrolit sa ovom koncentracijom zlata je bledo žute boje (skoro providan). Prve vizuelne promene na elektrolitu primećene su nakon mesec dana u vidu pojave male količine mrko-braon taloga koji se rastvorio zagrevanjem elektrolita do 25°C (temperatura na kojoj su rađeni svi elektrohemijški eksperimenti). Nakon dva meseca od sinteze nije bilo taloga. Talog koji se ponovo pojavio nakon tri meseca se takođe rastvorio zagrevanjem elektrolita do radne temperature. Nakon četiri meseca od sinteze u rastvoru su primećene veće količine mrko-braon taloga koji je ostao nerastvoran i nakon dostizanja radne temperature, pa su iz tog razloga prekinuta dalja elektrohemijška ispitivanja ovog elektrolita.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.2.1.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja na 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa koncentracijom zlata od $1,5 \text{ g/dm}^3$ i $\text{pH}=9$.

Tabela 7.5.2.1.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon: 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa koncentracijom zlata od $1,5 \text{ g/dm}^3$

Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,205	9,10	9,03
24 h	-0,169	9,05	9,01
48 h	-0,168	9,04	9,00
7 dana	-0,169	9,02	8,97
1 mesec	-0,167	8,99	8,96
2 meseca	-0,168	8,97	8,93
3 meseca	-0,169	8,95	8,90
4 meseca	-0,162	8,92	8,87

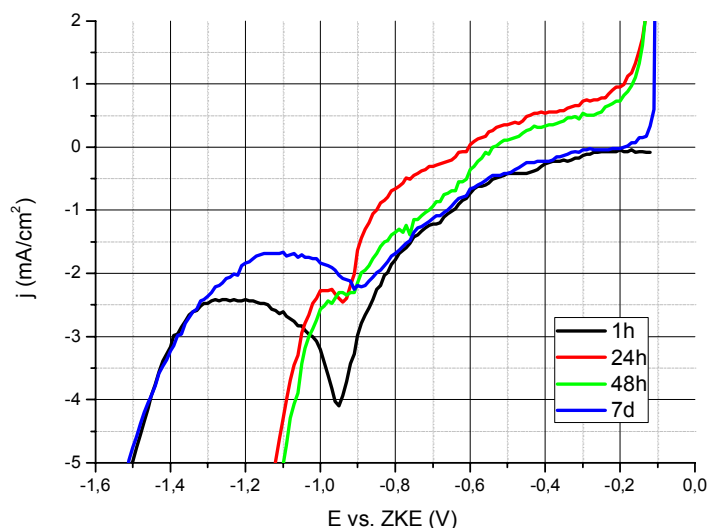
Potencijal otvorenog kola elektrolita sa koncentracijom zlata od $1,5 \text{ g/dm}^3$ praćen u vremenu od 1 h do 4 meseca od trenutka sinteze kreće se u granicama $-0,205 \text{ V vs. ZKE}$ do $-0,162 \text{ V vs. ZKE}$. Najnegativnija vrednost potencijala otvorenog kola izmerena je 1 h nakon sinteze elektrolita i iznosi $-0,205 \text{ V vs. ZKE}$, a najpozitivnija vrednost od $-0,162 \text{ V vs. ZKE}$ izmerena je 4 meseca od sinteze elektrolita. Najveće promene potencijala otvorenog kola dešavaju se u prvih 24 h od sinteze elektrolita kada se verovatno uspostavlja stabilna struktura u kompleksu zlata. Dalje promene potencijala otvorenog kola su zanemarljive, od $-0,169 \text{ V vs. ZKE}$ na 24 h do $-0,162 \text{ V vs. ZKE}$ četiri meseca nakon sinteze elektrolita. pH vrednost elektrolita se posle svakog elektrohemijskog merenja smanjuje na račun OH^- jona koji se troše pri čemu se izdvaja kiseonik kao primarna reakcija a vodonik u manjoj meri kao sekundarna reakcija, pri čemu se odvijaju sledeće reakcije:



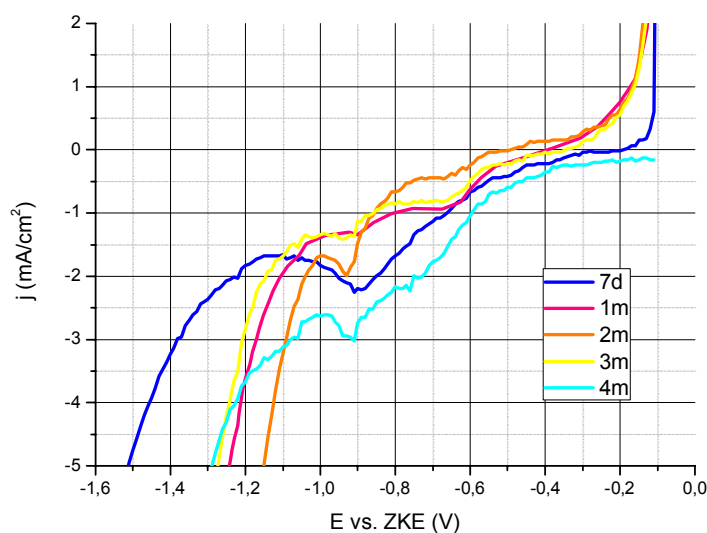
c) Ciklična voltametrija

Na slici 7.5.2.1.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit sa koncentracijom zlata od 1,5 g/dm³ na: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Sa slike 7.5.2.1.1. na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma za kompleks sa koncentracijom zlata od 1,5 g/dm³ može se videti da se na voltamogramu snimljenom 1 h nakon sinteze elektrolita pojavljuje oštar strujni pik na potencijalu od -0,95 V vs. ZKE a od vrednost potencijala od -1,30 V vs. ZKE katodna struja počinje naglo da raste ukazujući na početak izdvajanja gasovitog vodonika. Na voltamogramu snimljenom 24 h nakon sinteze pojavljuje se slabo izražen strujni pik pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 1h, dok nagli porast katodne gustine struje počinje pri nešto pozitivnijoj vrednosti potencijala (-1,10 V vs. ZKE). Na voltamogramu nakon 48 h nema strujnog pika već se pojavljuje prevoj na mestu gde se očekuje pik koji odgovara reakciji elektrodepozicije zlata pri vrednosti potencijala od -0,90 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje pojavljuje se pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 24 h. Na voltamogramu snimljenom nakon 7 dana pojavljuje se pik pri vrednosti potencijala od -0,90 V vs. ZKE dok nagli porast katodne gustine struje počinje od potencijala -1,20 V vs ZKE. Pri vrednosti potencijala od -0,9 V vs. ZKE pojavljuje se prevoj na voltamogramu snimljenom nakon mesec dana a od vrednosti potencijala od oko 1,00 V vs. ZKE počinje nagli porast katodne struje. Na voltamogramu snimljenom nakon dva meseca pojavljuje se strujni pik a na onom snimljenom na tri meseca pojavljuje se prevoj pri vrednosti potencijala od -0,95 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje počinje na oba voltamograma pri vrednosti potencijala od -1,00 V vs. ZKE. Voltamogram snimljen četiri meseca nakon sinteze ima strujni pik pri vrednosti potencijala od -0,92 V vs. ZKE a od vrednosti potencijala od -1,10 V vs. ZKE počinje nagli porast katodne gustine struje.



a)



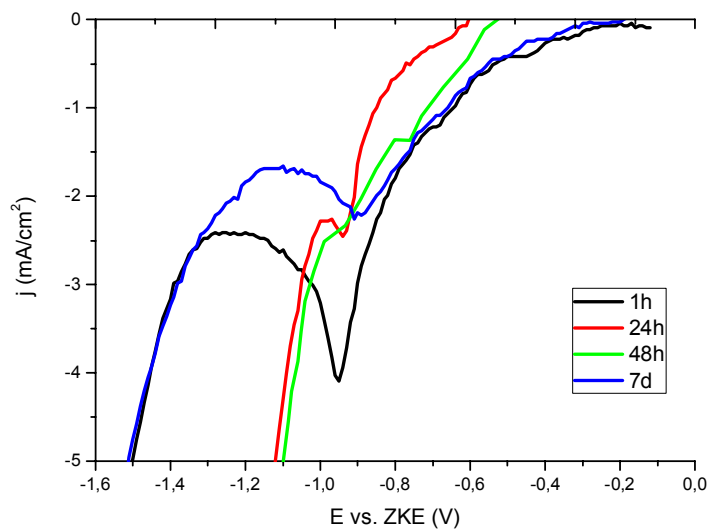
b)

Slika 7.5.2.1.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom sa koncentracijom zlata od $1,5 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca

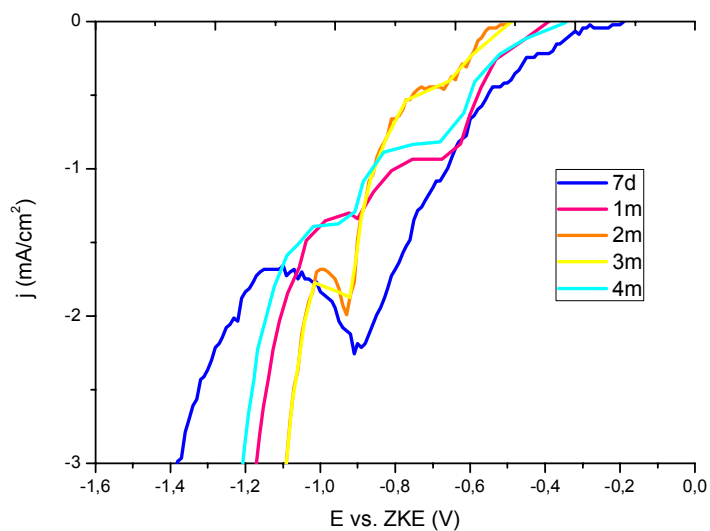
d) Polarizacione krive

Na slici 7.5.2.1.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od $1,5 \text{ g/dm}^3$ snimljene na: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Sa slike 7.5.2.1.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive snimljene za elektrolit sa koncentracijom zlata od $1,5 \text{ g/dm}^3$ može se videti da sa na polarizacionoj krivoj snimljenoj 1 h nakon sinteze elektrolita pojavljujuju dva platoa, jedan uži pri gustini struje od $0,3 \text{ mA/cm}^2$ i drugu širi pri gustini struje od $2,4 \text{ mA/cm}^2$.



a)



b)

Slika 7.5.2.1.2 Polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od $1,5 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita:

a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca

Na polarizacionim krivama snimljenim nakon 24 h i 48 h granične gustine struja su 2,27 mA/cm² odnosno 1,35 mA/cm². Na voltamogramu snimljenom nakon sedam dana pojavljuju se dva platoa. Prvi, uži pri gustini struje od 0,3 mA/cm² i drugi pri vrednosti gustine struje od 1,68 mA/cm². Na polarizacionim krivama snimljenim nakon mesec dana, dva, tri i četiri meseca pojavljuju se po dva platoa. Na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon mesec dana prvi plato se pojavljuje pri vrednosti gustine struje od 0,93 mA/cm² a drugi na 1,35 mA/cm². Nakon dva meseca platoi se pojavljuju pri vrednostima gustina struje od 0,40 i 1,70 mA/cm². Nakon tri meseca se prvi plato poklapa sa prvim platoom nakon dva meseca dok se drugi plato pojavljuje pri nešto većim gustinama struje od 1,80 mA/cm². Prvi plato na polarizacionoj krivoj snimljenoj na četiri meseca pojavljuje se pri gustini struje od 0,83 mA/cm² dok se drugi poklapa sa drugim platoom polarizacione krive snimljene na mesec dana.

Ispitivanja stabilnosti kompleksa zlata sa koncentracijom 1,5 g/cm³ pokazuju da ne postoji pravilna zavisnost elektrohemijskih karakteristika od vremena verovatno zbog isuviše male koncentracije za ovaj kompleks (Dimitrijević S. i dr. 2008).

7.5.2.2 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=2,0 \text{ g/dm}^3$

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Sveže sintetizovan elektrolit sa ovom koncentracijom zlata je bledo žute boje (intenzitet žute boje nešto veći u odnosu na elektrolit sa koncentracijom zlata od 1,5 g/dm³). Prve vizuelne promene primećene nakon mesec dana u vidu pojave belog zamućenja po celoj zapremini rastvora. Rastvor je ostao zamućen i nakon zagrevanja do radne temperature.

Rastvor je zadržao ovo zamućenje sve do četiri meseca kada se pojavio beli pahuljičast talog koji je ostao nerastvoran nakon zagrevanja do radne temperature, pa su iz tog razloga prekinuta dalja elektrohemijska ispitivanja ovog elektrolita.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.2.2.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa koncentracijom zlata od 2,0 g/dm³ i pH=9.

Potencijal otvorenog kola elektrolita sa koncentracijom zlata od $2,0 \text{ g/dm}^3$ praćen u vremenu od 1 h do 4 meseca od trenutka sinteze kreće se u granicama $-0,206 \text{ V vs. ZKE}$ do $-0,174 \text{ V vs. ZKE}$. Najnegativnija vrednost potencijala otvorenog kola izmerena je 1 h nakon sinteze elektrolita i iznosi $-0,206 \text{ V vs. ZKE}$, a najpozitivnija vrednost od $-0,174 \text{ V vs. ZKE}$ izmerena je na mesec dana od sinteze elektrolita.

Tabela 7.5.2.2.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle eletrohemijskih merenja nakon 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa koncentracijom zlata od $2,0 \text{ g/dm}^3$

Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,206	9,05	8,85
24 h	-0,189	8,95	8,78
48 h	-0,180	8,80	8,75
7 dana	-0,176	8,75	8,72
1 mesec	-0,174	8,76	8,73
2 meseca	-0,178	8,75	8,70
3 meseca	-0,178	8,74	8,71
4 meseca	-0,177	8,73	8,70

Najveće promene potencijala otvorenog kola dešavaju se u prvih 24 h od sinteze elektrolita (kada je izmerena vrednost potencijala od $-0,189 \text{ V vs. ZKE}$) kada se verovatno uspostavlja stabilna struktura u kompleksu zlata. Dalje promene potencijala otvorenog kola su zanemarljive ($-0,180 \text{ V vs. ZKE}$ nakon 48 h i $-0,176 \text{ V vs. ZKE}$ nakon sedam dana). Nakon dva i tri meseca izmerene su iste vrednosti potencijala otvorenog kola ($-0,178 \text{ V vs. ZKE}$), dok je nakon četiri meseca izmerena vrednost od $-0,177 \text{ V vs. ZKE}$.

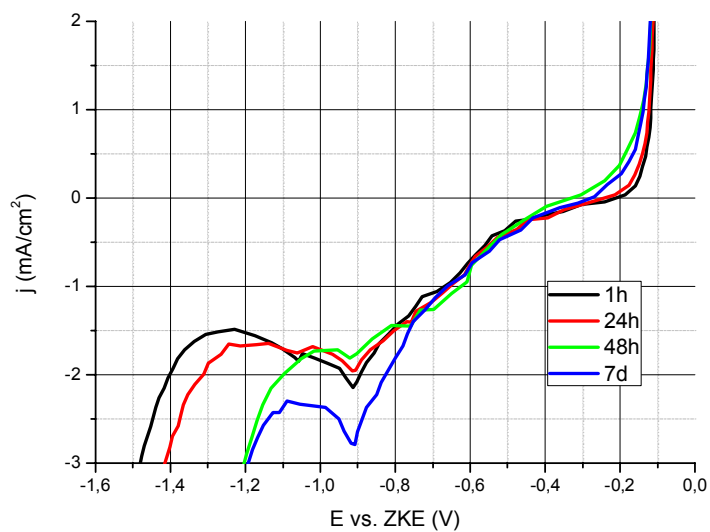
pH vrednost elektrolita se kao i pri koncentraciji zlata od $1,5 \text{ g/dm}^3$ smanjuje posle svakog elektrohemijskog merenja. Ovo smanjenje pH vrednosti elektrolita je posledica trošenja OH^- jona i izdvajanja kiseonika kao primarne anodne reakcije.

c) Ciklična voltametrija

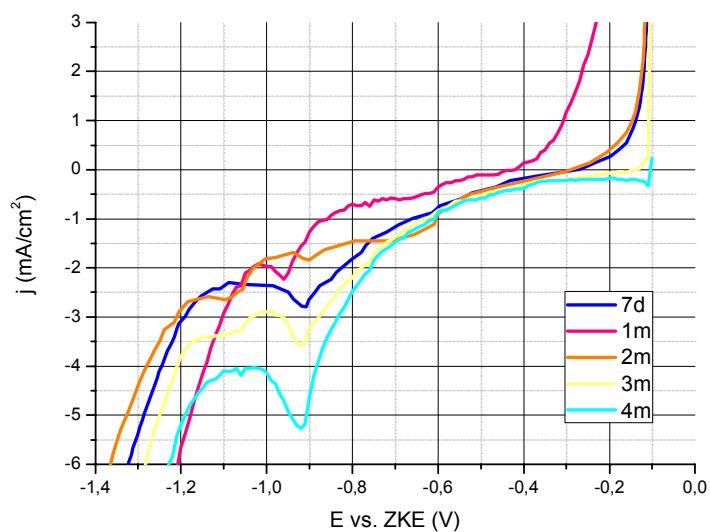
Na slici 7.5.2.2.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit sa koncentracijom zlata od $2,0 \text{ g/dm}^3$ na: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana i b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Sa slike 7.5.2.2.1 na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma za kompleks sa koncentracijom zlata od $2,0 \text{ g/dm}^3$ može se videti da na voltamogramu snimljenom 1 h nakon sinteze elektrolita pojavljuje oštar strujni pik na potencijalu od $-0,90 \text{ V vs. ZKE}$ a od vrednosti potencijala od $-1,30 \text{ V vs. ZKE}$ katodna struja počinje naglo da raste ukazujući na početak izdvajanja gasovitog vodonika.

Na voltamogramu snimljenom 24 h nakon sinteze pojavljuje se pik pri istoj vrednosti potencijala dok nagli porast katodne gustine struje počinje pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 1 h. Na voltamogramu nakon 48 h nema strujnog pika već se pojavljuje prevoj na mestu gde se očekuje pik koji odgovara reakciji elektrodepozicije zlata pri vrednosti potencijala od $-0,90 \text{ V vs. ZKE}$ uz nagli porast katodne gustine struje od vrednosti potencijala od $-1,10 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramu snimljenom nakon 7 dana pojavljuje se oštar strujni pik na potencijalu od $-0,9 \text{ V vs. ZKE}$ dok nagli porast katodne gustine struje počinje od potencijala od $-1,1 \text{ V vs. ZKE}$. Pri vrednosti potencijala od $-0,95 \text{ V vs. ZKE}$ pojavljuje se pik na voltamogramu snimljenom nakon mesec dana a od vrednosti potencijala od $-1,10 \text{ V vs. ZKE}$ počinje nagli porast katodne gustine struje. Na voltamogramu snimljenom nakon dva meseca pojavljuje se pik pri vrednosti potencijala od $-0,90 \text{ V vs. ZKE}$ i prevoj pri vrednosti potencijala od $-1,1 \text{ V vs. ZKE}$. Nagli porast katodne gustine struje počinje od vrednosti potencijala od $-1,2 \text{ V vs. ZKE}$. Voltamogrami snimljeni nakon tri i četiri meseca nakon sinteze imaju strujne pikove pri istoj vrednosti potencijala od $-0,92 \text{ V vs. ZKE}$. Voltamogram snimljen nakon tri meseca ima prevoj pri vrednosti potencijala od $-1,10 \text{ V vs. ZKE}$. Nagli porast katodne gustine struje počinje pri vrednosti potencijala od $-1,20 \text{ V vs. ZKE}$ za elektrolit nakon tri meseca odnosno $-1,10 \text{ V vs. ZKE}$ za voltamogram snimljen na četiri meseca.



a)

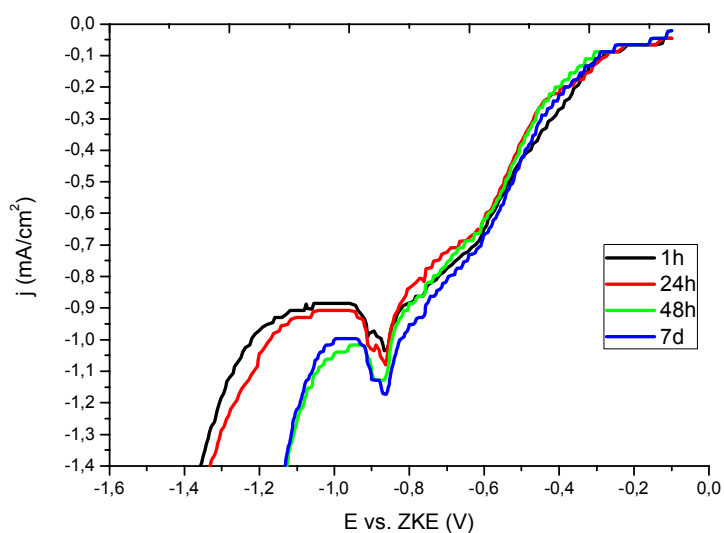


b)

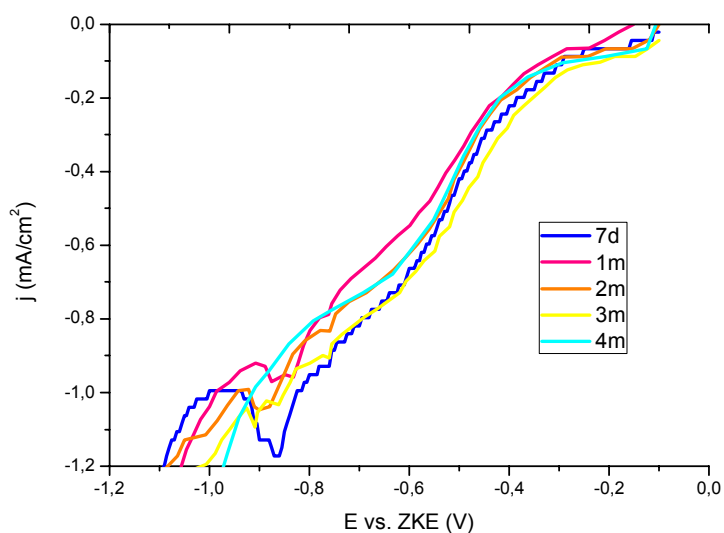
Slika 7.5.2.2.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom sa koncentracijom zlata od $2,0 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca

d) Polarizacione krive

Na slici 7.5.2.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od $2,0 \text{ g/dm}^3$ na: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.



a)



b)

Slika 7.5.2.2 Polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od $2,0 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Sa slike 7.5.2.2.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive snimljne za elektrolit sa koncentracijom zlata od $2,0 \text{ g/dm}^3$ može se videti da sa prvi platoi na polarizacionim krivama snimljenim nakon 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana pojavljuju pri istim vrednostima gustine struje ($0,07 \text{ mA/cm}^2$). Drugi platoi na ovim polarizacionim krivama pojavljuju se pri različitim gustinama struje. Za elektolit nakon 1 h od sinteze granična gustina struje iznosi $0,88 \text{ mA/cm}^2$. Nakon 24 h granična gustina struje se povećava i iznosi $0,90 \text{ mA/cm}^2$. Nakon 48 h granična gustina struje je još veća i dostiže vrednost od $0,99 \text{ mA/cm}^2$. Nakon sedam dana od sinteze elektrolita granična gustina struje je $1,05 \text{ mA/cm}^2$. Vrednosti graničnih gustina struja su: nakon mesec dana $0,90 \text{ mA/cm}^2$, nakon dva meseca $1,00 \text{ mA/cm}^2$, nakon tri meseca $1,10 \text{ mA/cm}^2$. Na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon četiri meseca plato se ne može prepoznati.

7.5.2.3 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{\text{Au}} = 2,5 \text{ g/dm}^3$

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Sveže sintetizovan elektrolit sa ovom koncentracijom zlata je žute boje (intenzitet žute boje veći u odnosu na elektrolite sa koncentracijama zlata od $1,5$ i $2,0 \text{ g/dm}^3$). Na elektrolitu sa ovom koncentracijom zlata nisu primećene nikakve vizuelne promene u periodu od četiri meseca.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.2.3.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ i $\text{pH}=9$.

Potencijal otvorenog kola elektrolita sa koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ praćen u vremenu od 1 h do 4 meseca od trenutka sinteze kreće se u granicama $-0,221 \text{ V vs. ZKE}$ do $-0,181 \text{ V vs. ZKE}$. Najnegativnija vrednost potencijala otvorenog kola izmerena je 1 h nakon sinteze elektrolita i iznosi $-0,221 \text{ V vs. ZKE}$, a najpozitivnija vrednost od $-0,181 \text{ vs. ZKE}$ izmerena je nakon 4 meseca od sinteze elektrolita. Najveće promene potencijala otvorenog kola dešavaju se, za razliku od elektrolita sa koncentracijama zlata od $1,5$ i $2,0 \text{ g/dm}^3$ u prvih 48 h od sinteze elektrolita što ukazuje na veću stabilnost

elektrolita sa ovom koncentracijom zlata. Dalje promene potencijala otvorenog kola su zanemarljive, od -0,198 V vs. ZKE nakon 48 h do -0,181 V vs. ZKE nakon četiri meseca od sinteze elektrolita. pH vrednost elektrolita se, kao i kod prethodno ispitivanih koncentracija smanjuje nakon svakog elektrohemijskog merenja.

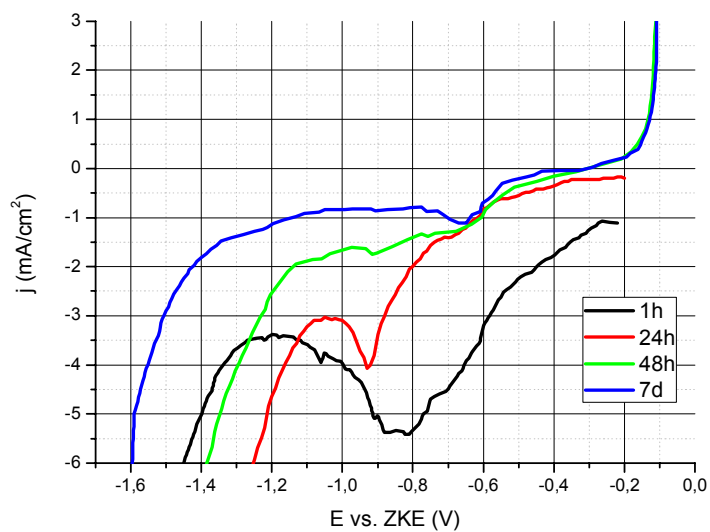
Tabela 7.5.2.3.1. Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle eletrohemijskih merenja nakon 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³

Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,221	9,05	9,01
24 h	-0,208	9,03	8,99
48 h	-0,198	9,03	9,00
7 dana	-0,190	9,02	8,98
1 mesec	-0,186	9,01	8,97
2 meseca	-0,186	9,01	8,97
3 meseca	-0,182	9,00	8,98
4 meseca	-0,181	8,99	8,86

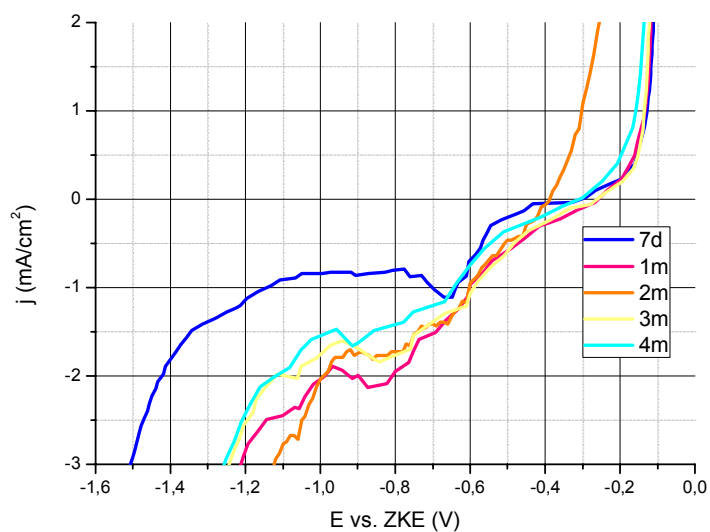
c) Ciklična voltometrija

Na slici 7.5.2.3.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltagrama za elektrolit sa koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³ nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Sa slike 7.5.2.3.1. na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltagrama za kompleks sa koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³ može se videti da na voltagramu snimljenom 1 h nakon sinteze elektrolita pojavljuje širok strujni pik na potencijalima od -0,80 do -0,90 V vs. ZKE a od vrednost potencijala od -1,30 V vs. ZKE katodna struja počinje naglo da raste ukazujući na početak izdvajanja gasovitog vodonika. Na voltagramu snimljenom 24 h nakon sinteze pojavljuje se oštro izražen strujni pik pri vrednosti potencijala 0,92 V vs. ZKE a nagli porast katodne gustine struje počinje pri nešto pozitivnijoj vrednosti potencijala (-1,10 V vs. ZKE).



a)



b)

Slika 7.5.2.3.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom za koncentraciju zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca

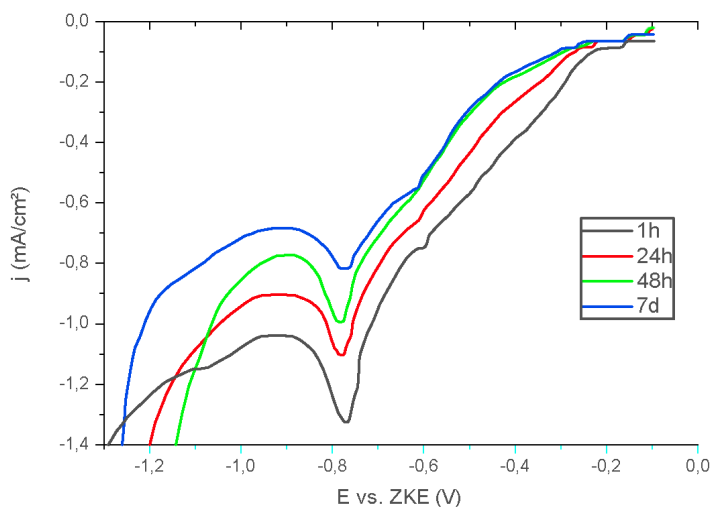
Na voltamogramu snimljenom nakon 48 h nema strujnog pika već se pojavljuje prevoj na mestu gde se očekuje pik koji odgovara reakciji elektrodepozicije zlata pri istoj

vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 24 h (-0,90 V vs. ZKE). Nagli porast katodne gustine struje pojavljuje se pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 24 h. Na voltamogramu snimljenom nakon 7 dana strujni pik se pojavljuje pri vrednosti potencijala od -0,65 V vs. ZKE dok nagli porast katodne gustine struje počinje od potencijala od -1,30 V vs ZKE. Na voltamogramima snimljenim nakon mesec, dva i tri meseca pojavljuju se prevoji pri istoj vrednosti potencijala od -0,85 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine struje pojavljuje se na sva tri voltagrama od vrednosti potencijala od -1,00 V vs. ZKE. Prevoj na voltamogramu snimljenom nakon četiri meseca nakon sinteze pojavljuje se pri vrednosti potencijala od -0,90 V vs. ZKE a od vrednosti potencijala od -1,00 V vs. ZKE počinje nagli porast katodne gustine struje.

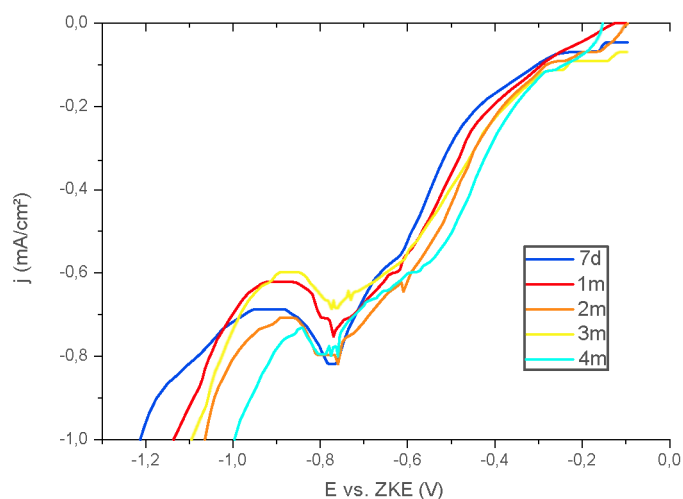
d) Polarizacione krive

Na slici 7.5.2.3.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³ na: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Sa slike 7.5.2.3.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive snimljne za elektrolit sa koncentracijom zlata od 2,5 g/dm³ može se zaključiti da se na polarizacionim krivama snimljenim nakon 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana od trenutka sinteze elektrolta pojavljuje oštar strujni pik pri istim vrednostima potencijala od -0,75 V vs. ZKE. Na polarizacionim krivama pojavljuju se dva platoa. Prvi platoi se na svim krivama pojavljuju pri potencijalu nešto negativnijem od potencijala otvorenog kola. Vrednosti gustina struja pri kojima se pojavljuju prvi platoi na polarizacionim krivama su skoro iste i kreću se u granicama od 0,08 nakon 1 h do 0,07 mA/cm² na sedam dana od trenutka sinteze elektrolita. Na kon24 h i 48 h vrednosti gustina struja pri kojima se pojavljuju prvi platoi su iste i iznose 0,075 mA/cm². Vrednosti graničnih gustina struja pri kojima se pojavljuju drugi platoi na polarizacionim krivama se pojavljuju pri istim vrednostima potencijala od -0,9 V vs. ZKE razlikuju se i kreću se u granicama od 1,04 za elektrolit na 1 h do 0,69 mA/cm² na 7 dana. Nakon 24 h vrednost granične gustine struje pri kojoj se pojavljuje drugi plato iznosi 0,90 mA/cm² a nakon 48 h 0,77 mA/cm².



a)



b)

Slika 7.5.2.3.2 Polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita : a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Na polarizacionim krivama snimljenim nakon mesec dana, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca platoi se pojavljuju pri različitim vrednostima gustina struja. Vrednosti graničnih gustina struje kreće se od $0,62 \text{ mA/cm}^2$ nakon mesec dana, $0,70 \text{ mA/cm}^2$ nakon dva meseca, $0,60 \text{ mA/cm}^2$ nakon tri meseca do $0,75$ nakon četiri meseca.

7.5.2.4 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=3,0 \text{ g/dm}^3$

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Sveže sintetizovan elektrolit sa ovom koncentracijom zlata je žute boje (intenzitet žute boje je izraženiji u odnosu na elektrolit sa koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$). Na elektrolitu sa ovom koncentracijom zlata nisu primećene nikakve vizuelne promene u periodu od četiri meseca.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.2.4.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita za rastvor sa koncentracijom zlata od $3,0 \text{ g/dm}^3$ i $\text{pH}=9$.

Potencijal otvorenog kola elektrolita sa koncentracijom zlata od $3,0 \text{ g/dm}^3$ praćen u vremenu od 1 h do 4 meseca od trenutka sinteze kreće se u granicama $-0,204 \text{ V vs. ZKE}$ do $-0,170 \text{ V vs. ZKE}$ kao i kod prethodnih koncentracija. Najnegativnija vrednost potencijala otvorenog kola izmerena je 1 h nakon sinteze elektrolita i iznosi $-0,204 \text{ V vs. ZKE}$, a najpozitivnija vrednost od $-0,170 \text{ V vs. ZKE}$ izmerena je 4 meseca od sinteze elektrolita. Najveće promene potencijala otvorenog kola dešavaju se u prvih 24 h od sinteze elektrolita kada se verovatno uspostavlja stabilna struktura u kompleksu zlata. Dalje promene potencijala otvorenog kola su: od $-0,180 \text{ V vs. ZKE}$ na 24 h do $-0,170 \text{ V vs. ZKE}$ na četiri meseca nakon sinteze elektrolita.

7.5.2.4.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa koncentracijom zlata od 3,0 g/dm³

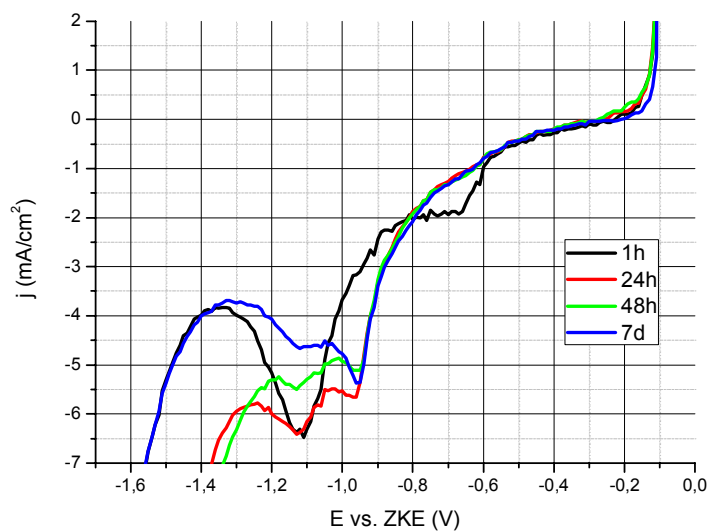
Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,204	9,10	9,05
24 h	-0,180	9,08	9,04
48 h	-0,178	9,06	9,03
7 dana	-0,176	9,05	9,03
1 mesec	-0,173	9,06	9,04
2 meseca	-0,172	9,05	9,02
3 meseca	-0,171	9,02	8,98
4 meseca	-0,170	9,01	8,97

pH vrednost elektrolita se kao i kod prethodno ispitivanih koncentracija zlata smanjuje nakon svakog elektrohemijskog merenja.

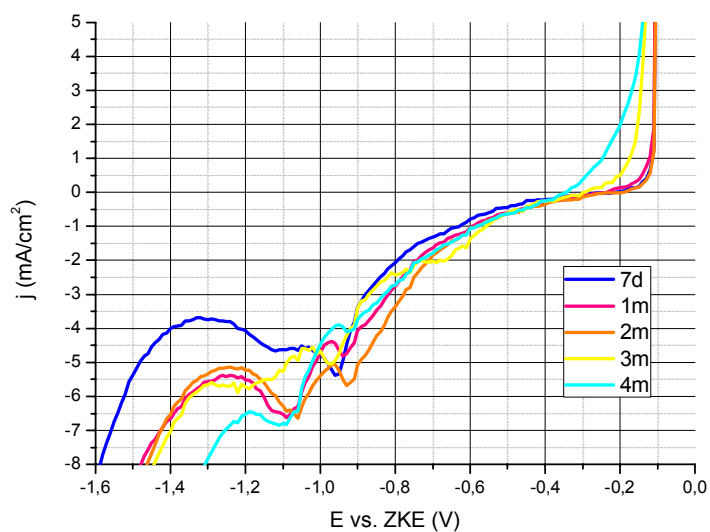
c) Ciklična voltametrija

Na slici 7.5.2.4.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit sa koncentracijom zlata od 3,0 g/dm³ nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Sa slike 7.5.2.4.1. na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma za kompleks sa koncentracijom zlata od 3,0 g/dm³ u funkciji od vremena može se videti da se oni razlikuju od voltamograma snimljenih za niže koncentracije. Na voltamogramu snimljenom 1 h nakon sinteze elektrolita pojavljuje se prevoj na potencijalu od -0,67 V vs. ZKE i oštar strujni pik na potencijalu od -1,12 V vs. ZKE a od vrednosti potencijala od -1,40 V vs. ZKE katodna struja počinje naglo da raste ukazujući na početak izdvajanja gasovitog vodonika.



a)



b)

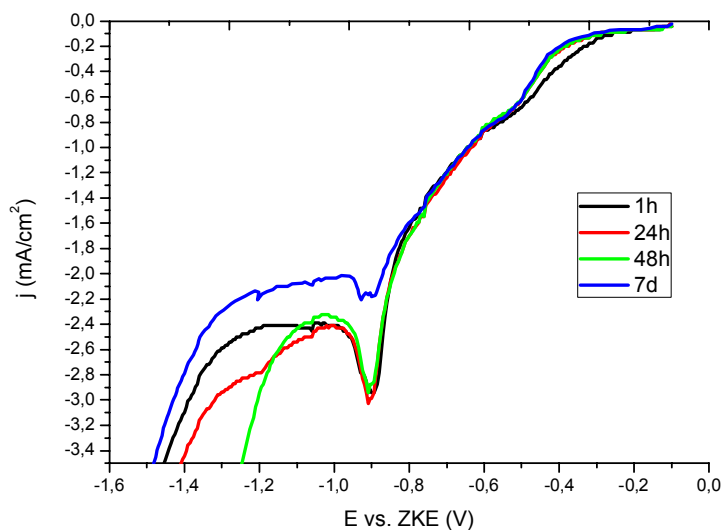
Slika 7.5.2.4.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom za koncentraciju zlata od $3,0 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4meseca

Na voltamogramu snimljenom 24 h nakon sinteze pojavljuju se dva strujna pika pri vrednostima potencijala od -0,97 i -1,12 V vs. ZKE i nagli porast katodne gustine struje počinje pri nešto pozitivnijoj vrednosti potencijala (-1,30 V vs. ZKE). Na voltamogramu snimljenom nakon 48 h od trenutka sinteze pojavljuju se dva slabo izražena strujna pika pri istim vrednostima potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 24 h. Nagli porast katodne gustine struje pojavljuje se pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 24 h. Na voltamogramu snimljenom nakon 7 dana pojavljuje se pik na potencijalu od -0,97 V vs. ZKE i prevoj pri vrednosti potencijala od 1,12 V vs ZKE dok nagli porast katodne gustine struje počinje od vrednosti potencijala od -1,4 V vs ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon mesec dana pojavljuju se dva izražena strujna pika pri vrednostima potencijala od -0,95 i -1,1 V vs. ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon dva meseca prvi pik se pojavljuje pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon mesec dana a drugi pik se pojavljuje pri nešto pozitivnijoj vrednosti potencijala od -1,06 V vs. ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon tri meseca strujni pik se pojavljuje pri vrednosti potencijala od -0,98 V vs. ZKE i prevoj na -1,20 V vs. ZKE. Na voltamogramima snimljenim nakon mesec dana, 2 meseca i 3 meseca katodna gustina struje počinje naglo da raste od vrednosti potencijala od -1,30 V vs. ZKE. Na voltamogramu snimljenom nakon 4 meseca pojavljuju se strujni pikovi na -0,93 V vs. ZKE i -1,1 V vs. ZKE. Nagli porast katodne gustine počinje od -1,20 V vs. ZKE.

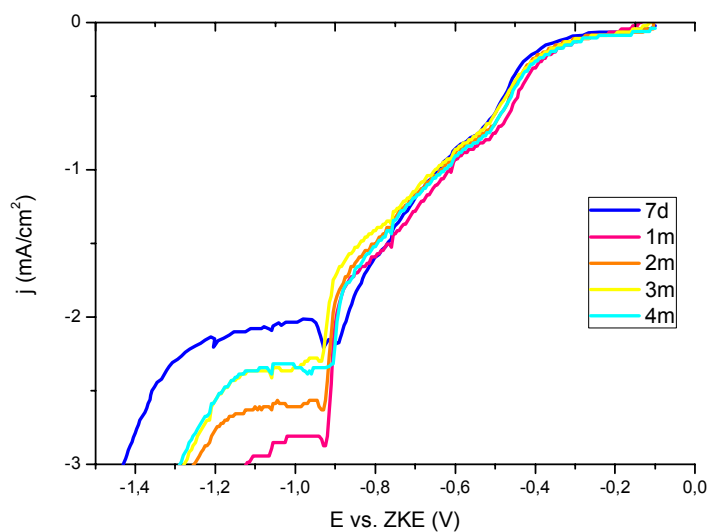
Pri ovoj koncentraciji zlata prvi put se na cikličnim voltamogramima pojavljuju dva katodna pika. Prvi pik se pojavljuje pri vrednosti potencijala od -0,90 V vs. ZKE a drugi na oko -1,10 V vs. ZKE. Osim ove pojave pri ovoj koncentraciji zlata primećeno je da je prevlaka na radnoj elektrodi posle elektrohemijskih eksperimenata tamna (boja starog zlata).

d) Polarizacione krive

Na slici 7.5.2.4.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od 3,0 g/dm³ snimljene nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.



a)



b)

Slika 7.5.2.4.2 Polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,0 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.

Sa slike 7.5.4.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive snimljene za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,0 \text{ g/dm}^3$ može se videti da sa na polarizacionim krivama

snimljenim nakon 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana od sinteze elektrolita pojavljuju po dva platoa i strujni pik pri vrednosti potencijala od $-0,91$ V vs. ZKE. Prvi plato se na svim polarizacionim krivama pojavljuje pri vrednostima potencijala bliskim potencijalu otvorenog kola pri gustini struje od $0,07$ mA/cm². Granične gustine struja pri kojima se pojavljuju drugi platoi su $2,41$ mA/cm² nakon 1 h i 24 h. Nakon 48 h granična gustina struje je skoro ista i iznosi $2,42$ mA/cm² a nakon 7 dana je $2,03$ mA/cm². Na polarizacionim krivama snimljenim nakon mesec dana, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca takođe se pojavljuju dva platoa. Prvi platoi na svim krivama se pojavljuju pri vrednosti gustine struje od $0,08$ mA/cm² pri istim vrednostima potencijala. Vrednosti graničnih gustina struja pri kojima se pojavljuju drugi platoi se razlikuju. Drugi plato na polarizacionoj krivoj snimljenoj nakon mesec dana javlja se pri vrednosti gustine struje od $2,81$ mA/cm² a na onoj nakon dva meseca na $2,61$ mA/cm². Nakon tri meseca drugi plato se pojavljuje pri gustini struje od $2,27$ mA/cm², dok se nakon četiri meseca pojavljuje pri nešto manjoj gustini struje od $2,34$ mA/cm².

7.5.2.5 Ispitivanje stabilnosti elektrolita sa $C_{Au}=3,5$ g/dm³

a) Vizuelno praćenje elektrolita

Sveže sintetizovan elektrolit sa ovom koncentracijom zlata je žute boje (intenzitet žute boje je izraženiji u odnosu na elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,0$ g/dm³). Na elektrolitu sa ovom koncentracijom zlata nisu primećene nikakve vizuelne promene u periodu od četiri meseca.

b) Potencijal otvorenog kola

U tabeli 7.5.2.5.1 prikazane su izmerene vrednosti potencijala otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle elektrohemijskih merenja nakon 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita za rastvor sa koncentracijom zlata od $3,5$ g/dm³ i pH=9.

Potencijal otvorenog kola elektrolita sa koncentracijom zlata od $3,5$ g/dm³ praćen u vremenu od 1 h do 4 meseca od trenutka sinteze ponaša se na sličan način kao i kod prethodno ispitivanih koncentracija i kreće se u granicama $-0,201$ V vs. ZKE do $-0,176$ V vs. ZKE.

Tabela 7.5.2.5.1 Potencijal otvorenog kola i pH vrednost elektrolita pre i posle eletrohemijskih merenja nakon 1 h, 4 h, 24 h, 48 h, 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca od trenutka sinteze elektrolita sa koncentracijom zlata od 3,5 g/dm³

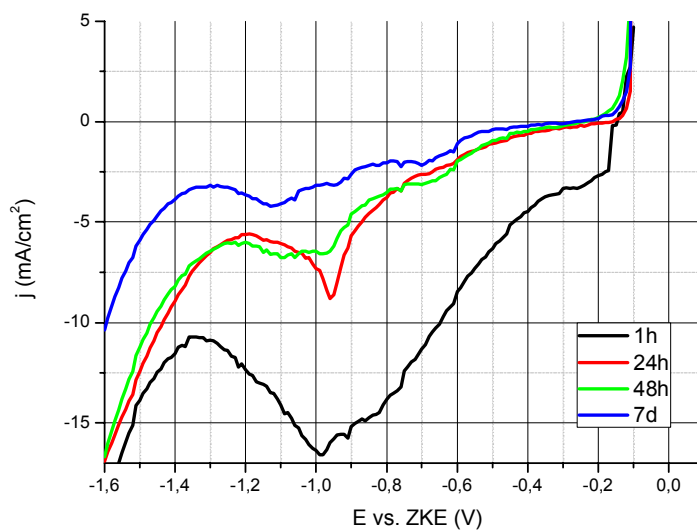
Vreme	E vs. ZKE (V)	pH (pre)	pH (posle)
1 h	-0,201	9,07	9,03
24 h	-0,186	9,05	9,04
48 h	-0,182	9,06	9,01
7 dana	-0,182	9,03	8,99
1 mesec	-0,189	9,03	8,97
2 meseca	-0,176	9,01	8,96
3 meseca	-0,177	9,00	8,99
4 meseca	-0,179	9,02	9,00

Najnegativnija vrednost potencijala otvorenog kola iznerena je 1 h nakon sinteze elektrolita i iznosi -0,204 V vs. ZKE, a najpozitivnija vrednost od -0,174 V vs. ZKE izmerena je 2 meseca od sinteze elektrolita. Najveće promene potencijala otvorenog kola dešavaju se u prvih 24 h od sinteze elektrolita kada se verovatno uspostavlja stabilna struktura u kompleksu zlata. Dalje promene potencijala otvorenog kola su: od -0,186 V vs. ZKE nakon 24 h do -0,170 V vs. ZKE nakon četiri meseca nakon sinteze elektrolita.

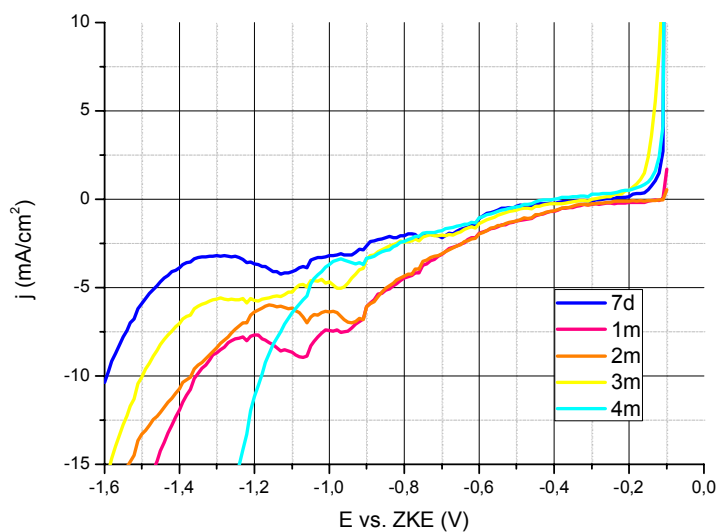
pH vrednost elektrolita se kao i kod prethodno ispitivanih koncentracija zlata smanjuje nakon svakog elektrohemijskog eksperimenta.

c) Ciklična voltimetrija

Na slici 7.5.2.5.1 prikazani su katodni delovi cikličnih voltamograma za elektrolit sa koncentracijom zlata od 3,5 g/dm³ na: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.



a)



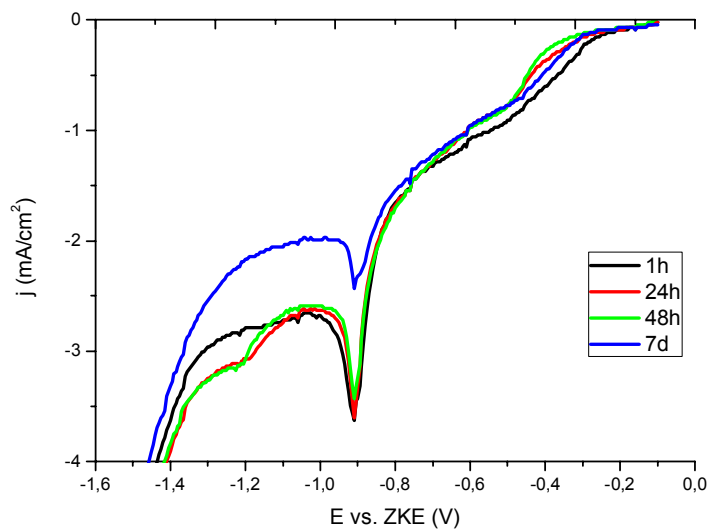
b)

Slika 7.5.2.5.1 Ciklični voltamogrami (katodni deo) snimljeni za kompleks zlata sa merkaptotriazolom za koncentraciju zlata od $3,5 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita : a) 1 h, 24 h, 48 h, 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4meseca

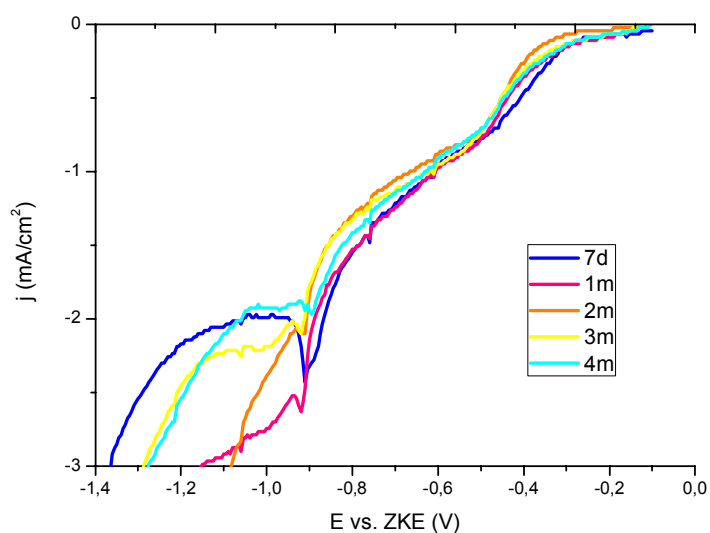
Sa slike 7.5.2.5.1. na kojoj su prikazani katodni delovi cikličnih voltamograma za kompleks sa koncentracijom zlata od $3,5 \text{ g/dm}^3$ u funkciji od vremena može se videti da se oni razlikuju od voltamograma snimljenih za prethodno ispitivane koncentracije. Na voltamogramu snimljenom 1 h nakon sinteze elektrolita pojavljuje oštar strujni pik na potencijalu od $-1,00 \text{ V vs. ZKE}$ a od vrednost potencijala od $-1,40 \text{ V vs. ZKE}$ katodna struja počinje naglo da raste ukazujući na početak izdvajanja gasovitog vodonika. Na voltamogramu snimljenom 24 h nakon sinteze pojavljuje se strujni pik pri vrednostima potencijala od $-0,96 \text{ V vs. ZKE}$ dok nagli porast katodne gustine struje počinje pri pozitivnijoj vrednosti potencijala ($-1,2 \text{ V vs. ZKE}$). Na voltamogramu snimljenom nakon 48 h od trenutka sinteze pojavljuje se prevoj pri istim vrednostima potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 24 h. Nagli porast katodne gustine struje pojavljuje se pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon 24 h. Na voltamogramu snimljenom nakon 7 dana pojavljuje se prevoj na potencijalu od $-1,1 \text{ V vs. ZKE}$ dok nagli porast katodne gustine struje počinje od vrednosti potencijala od $-1,4 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramu snimljenom nakon mesec dana pojavljuje se prevoj pri vrednosti potencijala od $-0,97 \text{ V vs. ZKE}$ i strujni pik pri vrednosti potencijala od $-1,07 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramu snimljenom nakon dva meseca prevoj se pojavljuje pri istoj vrednosti potencijala kao i na voltamogramu snimljenom nakon mesec dana a pik se pojavljuje pri nešto pozitivnijoj vrednosti potencijala od $-1,06 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramu snimljenom na tri meseca strujni pik se pojavljuje pri vrednosti potencijala od $-0,98 \text{ V vs. ZKE}$ i prevoj na $-1,15 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramima snimljenim nakon mesec dana i 2 meseca katodna gustina struje počinje naglo da raste od vrednosti potencijala od $-1,30 \text{ V vs. ZKE}$ a na voltamogramu snimljenom nakon tri meseca od vrednosti potencijala od $-1,40 \text{ V vs. ZKE}$. Na voltamogramu snimljenom nakon 4 meseca pojavljuje se strujni pik na $-0,93 \text{ V vs. ZKE}$ dok nagli porast katodne gustine počinje od $-1,00 \text{ V vs. ZKE}$.

d) Polarizacione krive

Na slici 7.5.2.5.2 prikazane su polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,5 \text{ g/dm}^3$ snimljene nakon: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 7 dana, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca.



a)



b)

Slika 7.5.2.5.2 Polarizacione krive za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,5 \text{ g/dm}^3$ za različito proteklo vreme nakon sinteze elektrolita: a) 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana; b) 1 h, 1 mesec, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca

Sa slike 7.5.2.5.2 na kojoj su prikazane polarizacione krive snimljne za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,5 \text{ g/dm}^3$ može se videti da sa na polarizacionim krivama snimljenim nakon 1 h, 24 h, 48 h i 7 dana nakon sinteze elektrolita pojavljuju po dva platoa i strujni pik pri vrednosti potencijala od $-0,91 \text{ V vs. ZKE}$. Prvi plato se na svim

polarizacionim krivama pojavljuje pri vrednostima potencijala bliskim potencijalu otvorenog kola pri gustini struje od $0,07 \text{ mA/cm}^2$. Granične gustine struja pri kojima se pojavljuju drugi platoi su $2,76 \text{ mA/cm}^2$ nakon 1 h i $2,63$ nakon 24 h. Nakon 48 h granična gustina struje je nešto manja i iznosi $2,58 \text{ mA/cm}^2$ a nakon 7 dana je $1,99 \text{ mA/cm}^2$. Na polarizacionim krivama snimljenim nakon mesec dana, 2 meseca, 3 meseca i 4 meseca takođe se pojavljuju dva platoa. Prvi platoi na svim krivama se pojavljuju pri vrednosti gustine struje od $0,08 \text{ mA/cm}^2$ pri istim vrednostima potencijala. Vrednosti graničnih gustina struja pri kojima se pojavljuju drugi platoi se razlikuju osim za krive snimljene nakon 3 meseca i 4 meseca kada su iste (oko 2 mA/cm^2). Drugi plato na polarizacionoj krivoj snimljenoj na mesec dana javlja se pri vrednosti gustine struje od oko $2,8 \text{ mA/cm}^2$ a na onoj na dva meseca na oko $2,6 \text{ mA/cm}^2$.

Pri ovoj koncentraciji zlata, kao i na cikličnim voltamogramima snimljenim za elektrolit sa koncentracijom zlata od $3,0 \text{ g/dm}^3$ pojavljuju dva katodna pika. Prvi pik se pojavljuje pri vrednosti potencijala od $-0,90 \text{ V vs. ZKE}$ a drugi na oko $-1,10 \text{ V vs. ZKE}$. Osim ove pojave pri ovoj koncentraciji zlata primećeno je da je prevlaka na radnoj elektrodi posle elektrohemijskih eksperimenata tamna (boja starog zlata).

7.6 Ispitivanje uticaja elektrolita na fotoosetljive slojeve (Fotorezist efekat)

Ispitivanje uticaja organskog kompleksa zlata sa merkaptotriazolom na fotoosetljive slojeve koji se koriste pri izradi štampanih ploča urađeno je na prethodno pripremljenim štampanim pločama. Štampane ploče sa razvijenom mrežom od $1,3 \times 1,3 \text{ mm}$ (sa ivicama - linijama od $0,7 \times 0,7 \text{ mm}$ na koje je nanešen lak) sečene su na dimenzije od $15 \times 15 \text{ mm}$.

U eksperimentalnom radu ispitivan je uticaj:

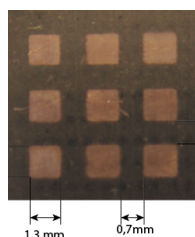
- a) pH vredosti elektrolita u opsegu njegove stabilnosti (2-12) pri optimalnoj koncentraciji zlata u elektrolitu od $C_{\text{Au}}=2,5 \text{ g/dm}^3$
- b) koncentracije zlata ($1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ i $3,5 \text{ g/dm}^3$) pri otimalnoj pH vrednosti elektrolita od $\text{pH}=9$ na fotoosetljive slojeve.

Za elektronsku industriju najviše se koriste prevlake debljine $0,1 \text{ }\mu\text{m}$. S obzirom na to da je vreme potrebno za nanošenje prevlaka ove debljine iz organskog kompleksa zlata

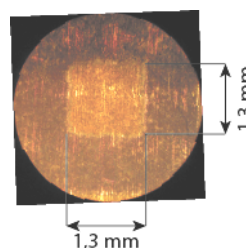
sa merkaptotriazolom 105 s, vršena su ispitivanja do tri minuta (180 s). Ispitivanja su vršena jednostavnim uranjanjem pločica u radni elektrolit u trajanju od 30, 60, 90, 120, 150 i 180 s.

Rezultati ovih ispitivanja su prikazani na: makrofotografijama i mikrofotografijama površina pločica.

Na slici 7.6.1 prikazana je makrofotografija a na slici 7.6.2 mikrofotografija površine pločice pre tretiranja elektrolitima.



Slika 7.6.1 Makrofotografija površine pločice snimljena pre tretiranja elektrolitima



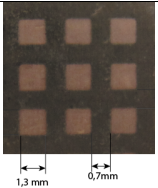
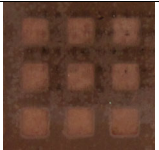
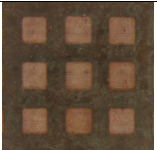
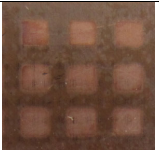
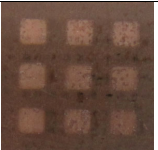
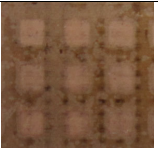
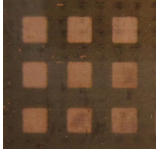




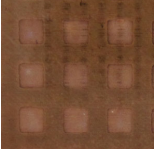
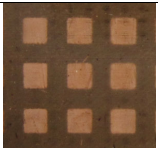
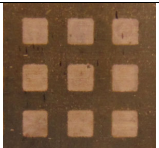
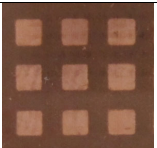
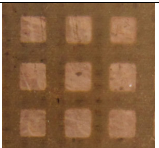
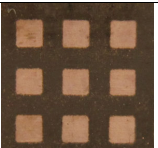
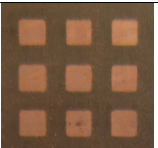
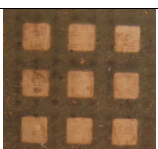
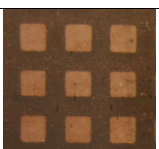
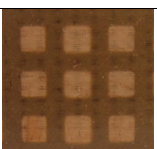


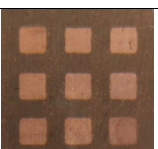
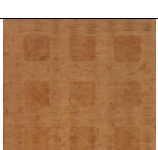
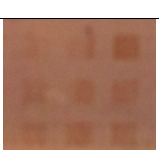
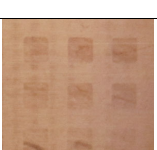
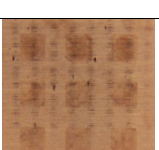
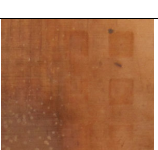
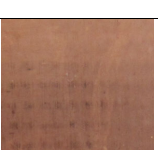
Slika 7.6.2 Mikrofotografija površine pločice snimljena pre tretiranja elektrolitima

7.6.1 Ispitivanje uticaja pH vredosti elektrolita u opsegu njegove stabilnosti (2-12) pri optimalnoj koncentraciji zlata od $C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$ na fotosetljive slojeve

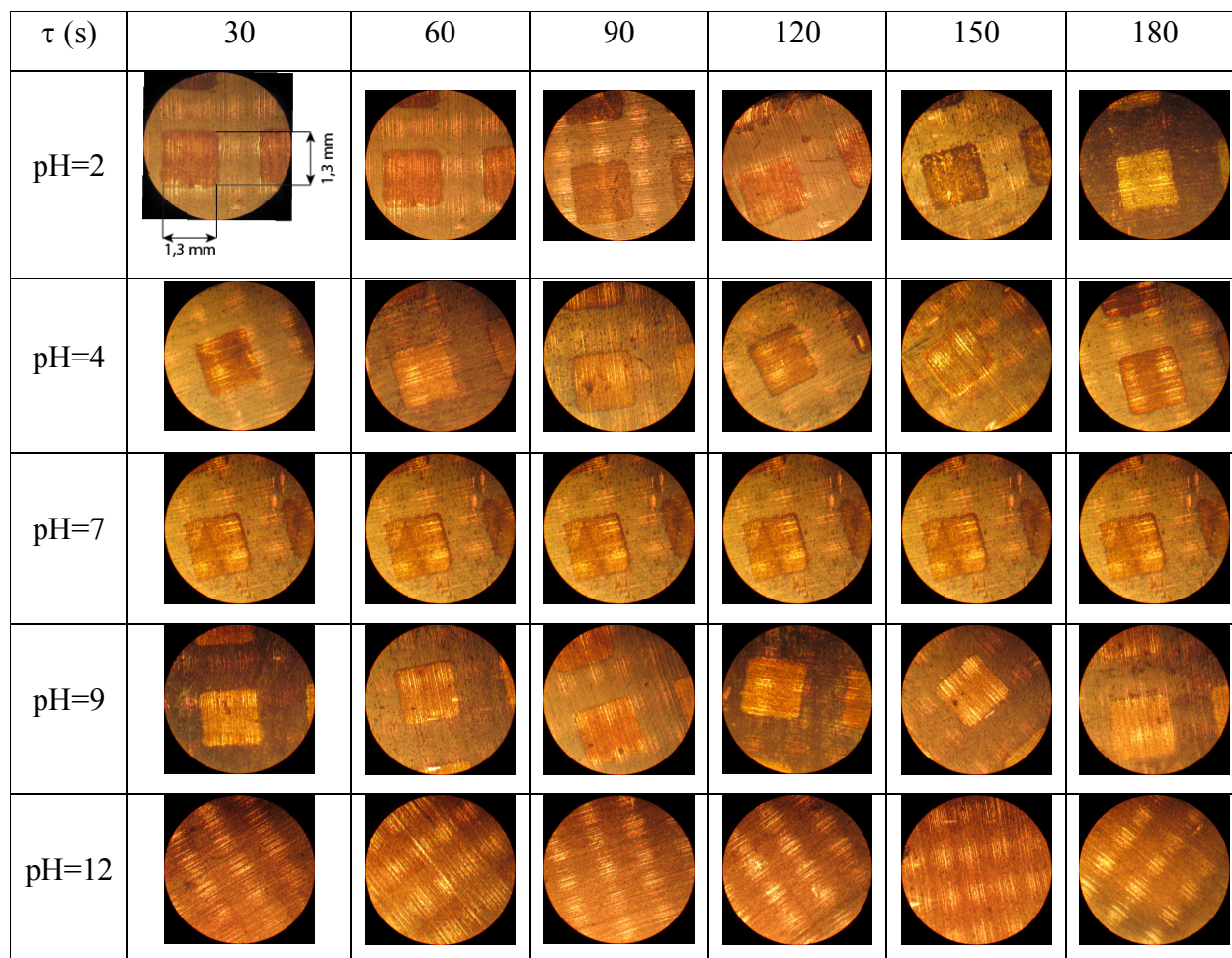
U ovoj seriji eksperimenata ispitivan je uticaj elektrolita različitih pH vrednosti na fotosetljive slojeve.

Makrofotografije pločica prikazane su na slici 7.6.1.1 a mikrofotografije (snimljene pri uvećanju od 64 puta) su prikazane na slici 7.6.1.2.

Sa slike 7.6.1.1 na kojoj su prikazane makrofotografije pločica koje su različito vreme tretirane elektrolitom pri različitim pH vrednostima (pH=2, 4, 7, 9 i 12) može se videti da su fotosetljivi slojevi na pločicama otporni na dejstvo elektrolita pri pH vrednostima od 2, 7 i 9. Pri pH=4 prve vizuelne promene se zapažaju nakon 150 s dok se na pH=12 prve promene pojavljuju već nakon 30 s. Sa mikrofotografija površina pločica (slika 7.6.1.2) može se takođe videti da su fotosetljivi slojevi pločica najotporniji na dejstvu elektrolita na pH=2 i pH=9.

τ (s)	30	60	90	120	150	180
pH=2						
pH=4						
pH=7						
pH=9						
pH=12						

Slika 7.6.1.1 Makrofotografije pločica snimljene na 30, 60, 90, 120, 150 i 180 s na pH=2, 4, 7, 9 i 12



Slika 7.6.1.2 Mikrofotografije pločica snimljene na 30, 60, 90, 120, 150 i 180 s na pH=2, 4, 7, 9 i 12

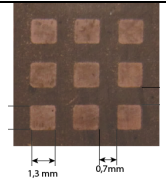
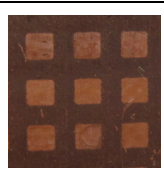
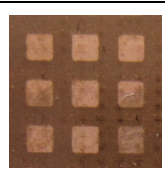
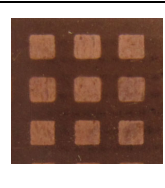
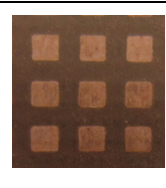
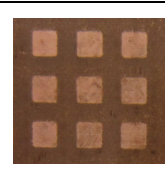
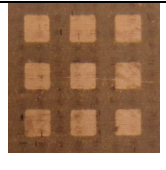
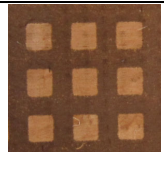
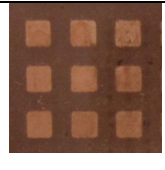
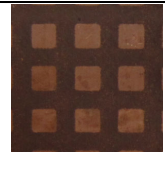
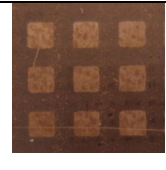
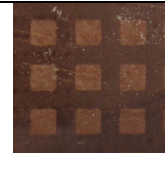
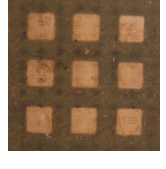
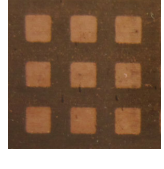
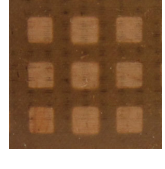
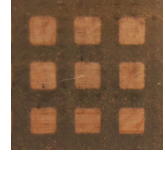
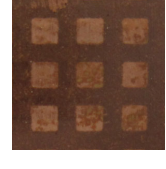
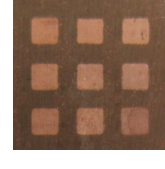
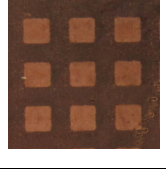
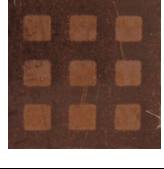
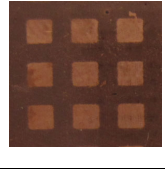
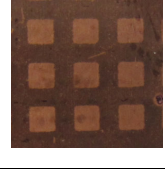
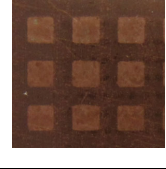
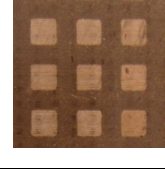
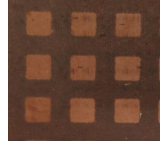
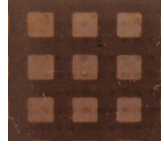
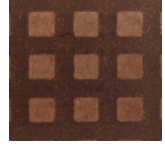

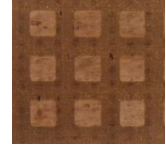
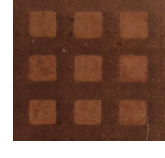
7.6.2 Ispitivanje uticaja koncentracije zlata u elektrolitu (1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i 3,5 g/dm³) pri optimalnoj pH vrednosti elektrolita od pH=9 na fotosetljive slojeve

U ovoj seriji eksperimenata ispitivan je uticaj koncentracije zlata u elektrolitu na fotosetljive slojeve pri optimalnoj pH vrednosti elektrolita (pH=9).

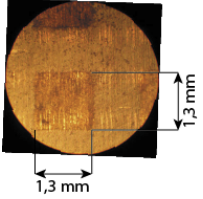
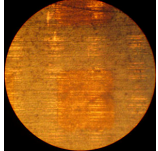
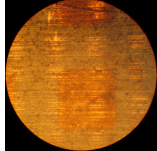
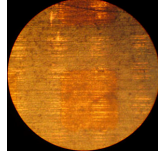
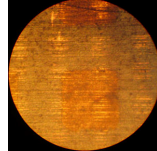
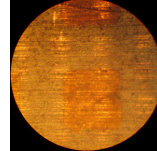
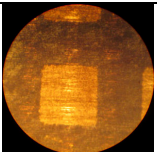
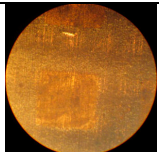
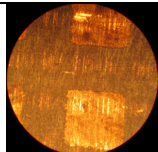
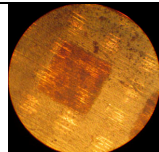
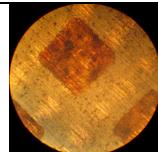
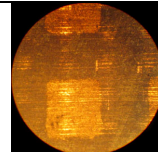
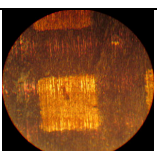
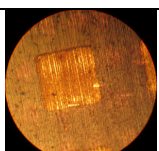
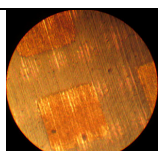
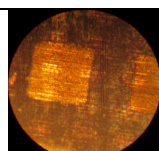
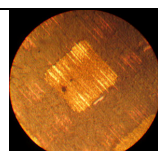
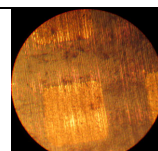
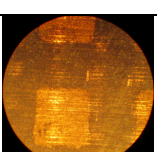
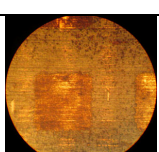
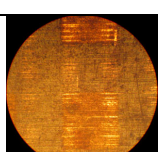
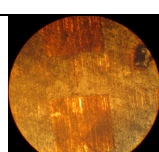
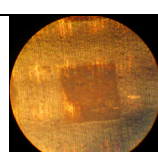
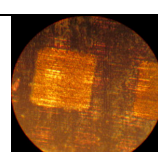
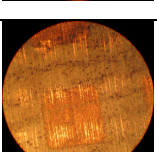
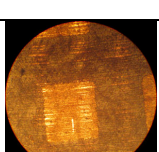
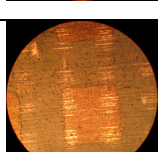
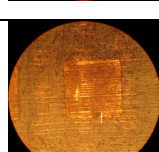
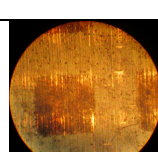
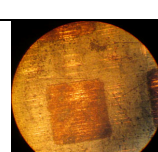
Makrofotografije pločica prikazane su na slici 7.6.2.1 a mikrofotografije (snimljene pri uvećanju od 64 puta) su prikazane na slici 7.6.2.2.

Sa slike 7.6.2.1 na kojoj su prikazane makrofotografije pločica koje su različito vreme tretirane elektrolitom pri različitim koncentracijama zlata ($C_{Au}=1,5; 2,0; 2,5; 3,0$ i $3,5$ g/dm³) na pH=9 može se videti da su fotosetljivi slojevi na pločicama otporni na dejstvo elektrolita pri svim koncentracijama zlata.

Sa makro i mikro fotografija može se videti da su pločice najotpornije na dejstvo elektrolita čija je pH=9, što je od velikog značaja s obzirom na to da su prethodna istraživanja pokazala da se najbolje prevlake dobijaju pri pH=9 (Dimitrijević S. i dr. 2013b).

τ (s)	30	60	90	120	150	180
$C_{Au}=1,5$ g/dm^3						
$C_{Au}=2,0$ g/dm^3						
$C_{Au}=2,5$ g/dm^3						
$C_{Au}=3,0$ g/dm^3						
$C_{Au}=3,5$ g/dm^3						

Slika 7.6.2.1 Makrofotografije pločica snimljene na 30, 60, 90, 120, 150 i 180 s na $pH=9$ i koncentracijama zlata od 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i $3,5 g/dm^3$

τ (s)	30	60	90	120	150	180
$C_{Au}=1,5 \text{ g/dm}^3$						
$C_{Au}=2,0 \text{ g/dm}^3$						
$C_{Au}=2,5 \text{ g/dm}^3$						
$C_{Au}=3,0 \text{ g/dm}^3$						
$C_{Au}=3,5 \text{ g/dm}^3$						

Slika 7.6.2.2 Mikrofotografije pločica snimljene na 30, 60, 90, 120, 150 i 180 s na $\text{pH}=9$ i koncentracijama zlata od 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i 3,5 g/dm^3

7.7 Dobijanje i karakterizacija kompleksa zlata u kristalnom obliku

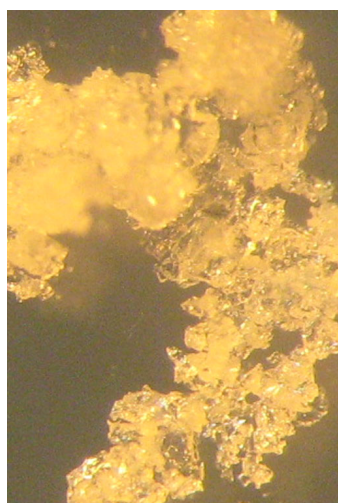
Sintetizovani rastvori kompleksa zlata sa merkaptotriazolom uparavani su sobnoj temperaturi do suva u cilju dobijanja kompleksa zlata sa merkaptotriazolom u kristalnom obliku. Karakterizacija kompleksa zlata sa merkaptotriazolom u kristalnom obliku urađena je sledećim metodama:

- a) Kontrola spoljnog izgleda kristala optičkom mikroskopijom
- b) Infra crvena spektroskopija (IC)
- c) Ramanova spektroskopija
- d) Masena spektrometrija
- e) X-ray analiza
- f) DSC-TG analiza
- g) Skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (SEM sa EDS-om)

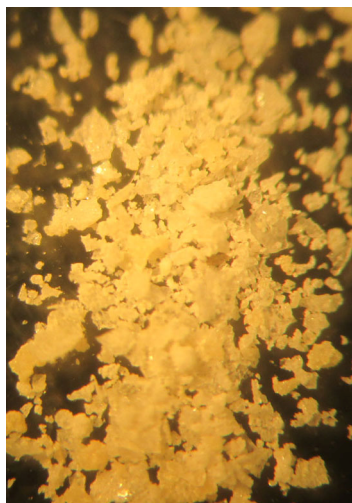
7.7.1 Optička mikroskopija

Na slici 7.7.1.1 prikazane su slike kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=2, 4, 7, 9 i 12 snimljene na optičkom mikroskopu EPY TIP 2, pri uvećenju od 200 puta.

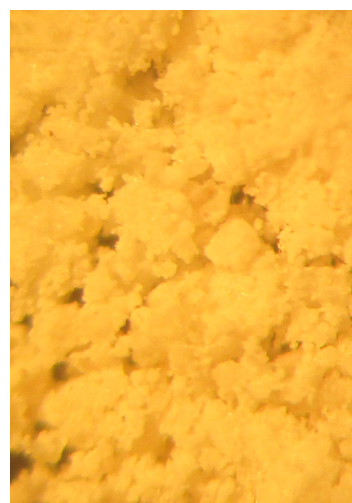
Sa slike 7.7.1.1 na kojoj su prikazane slike kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijene pri različitim pH vrednostima može se videti da se dobijeni kristali međusobno razlikuju po boji, krupnoći i obliku kristala. Najhomogeniji i istovremeno najsitniji kristali su dobijeni iz elektrolita na pH=9.



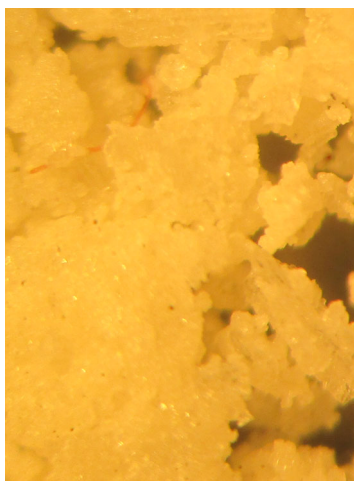
pH=2



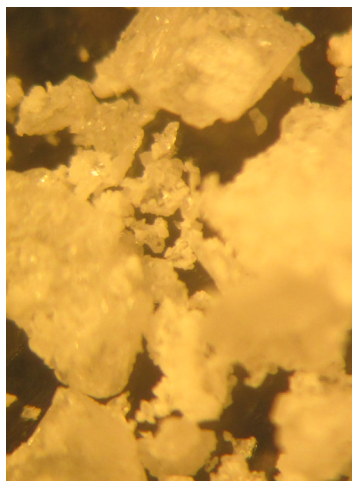
pH=4



pH=7



pH=9



pH=12

Slika 7.7.1.1 Kristali Au-MT dobijeni iz elektrolita na pH=2, 4, 7 9 i 12

7.7.2 Infra crvena i Raman spektroskopija

Kako bi se uočile nastale promene u strukturi formiranog Au-MT jedinjenja u odnosu na čist MT, uzorci jedinjenja dobijeni na različitim pH vrednostima su snimljeni IC i Raman spektroskopijom. IC spektri su snimani za:

- a) kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=2 (Slika 7.7.2.1)
- b) kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=7 (Slika 7.7.2.2)
- c) kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=9 (Slika 7.7.2.3),

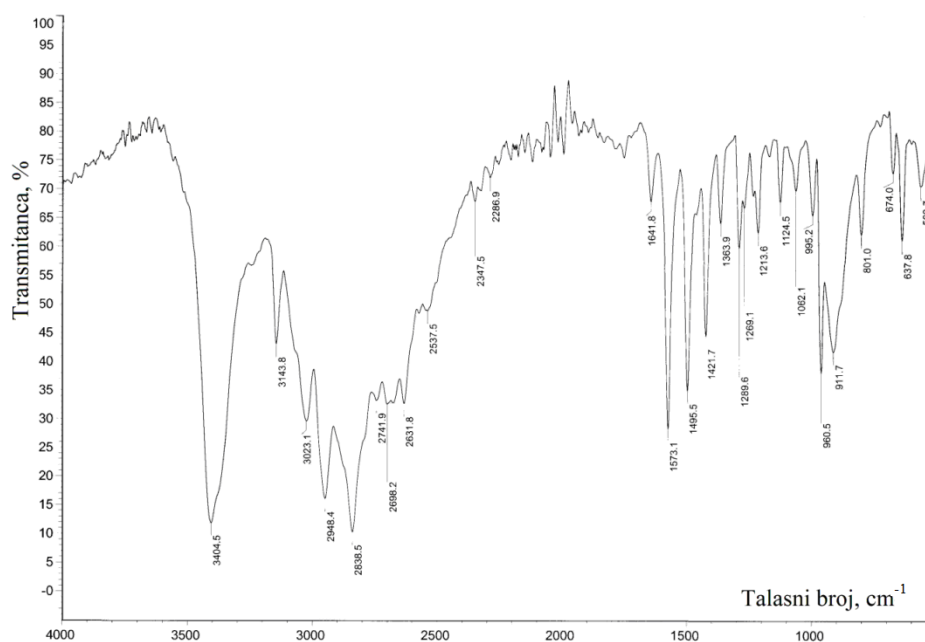
dok su Ramanovi spektri snimljeni za:

- a) kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=2 (Slika 7.7.2.4)
- b) kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=4 (Slika 7.7.2.5)
- c) kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=7 (Slika 7.7.2.6)
- d) kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=9 (Slika 7.7.2.7)
- e) kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=12 (Slika 7.7.2.8)

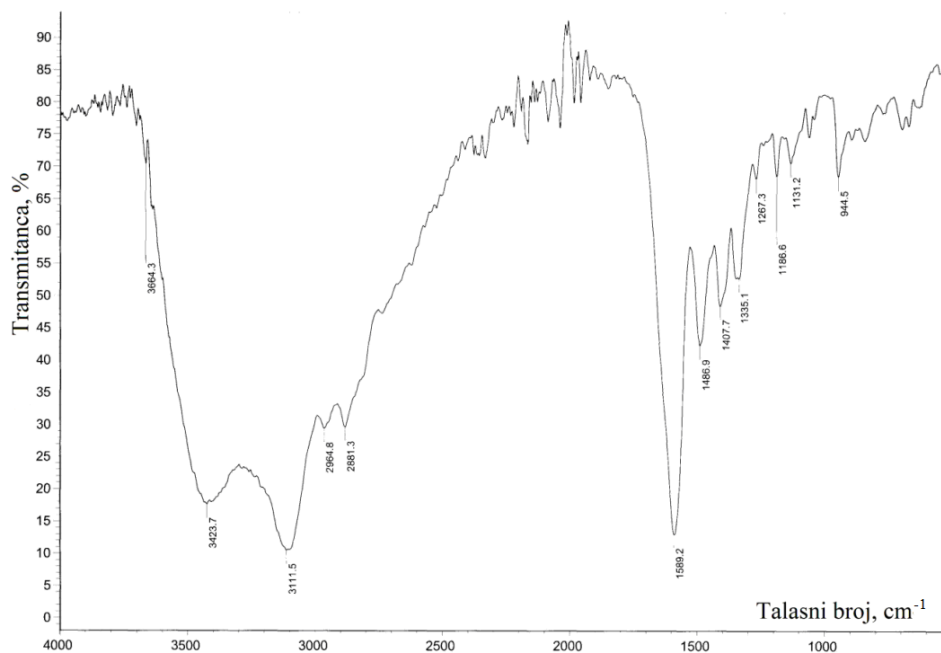
IC spektri jedinjenja Au-MT dobijenog na različitim pH vrednostima, ne pokazuju posebno značajne razlike u odnosu na IC spektar čistog MT. Glavna smernica koja ukazuje na mogućnost građenja veze između sumpora iz molekula MT i metala, prilikom formiranja jedinjenja, leži u činjenici da su C=S trake na vrednostima: 1062 cm^{-1} i 1078 cm^{-1} za pH=2 i pH=9, respektivno, slabijeg intenziteta u odnosu na čist MT, dok je traka koja odražava postojanje C-S-veze najintenzivnija u spektru za Au-MT na pH=9: 699 cm^{-1} . Ova traka je nešto slabije izražena u spektru za Au-MT na pH=2: 674 cm^{-1} , dok za Au-MT na pH=7, ona praktično potpuno izostaje. Interesantna je činjenica da je na ovoj pH vrednosti teško uočljiva i C=S traka. Uopšte, može se konstatovati da spektar jedinjenja Au-MT na pH=7 pokazuje najveće odstupanje u odnosu na spektre koji su dobijeni za pH=2 i 9, odnosno, može se reći da spektri na pH=2 i 9 reflektuju sličnu situaciju, dok spektar na pH=7 odražava mogućnost da su se u toku promene pH od 2 do 9, dešavale i neke promene među prisutnim molekulima.

Da se ovo zaista događalo, dodatno je potvrđeno snimanjem Raman spektara za jedinjenja koji su bila dobijena na pH vrednostima: 2, 4, 7, 9 i 12. Naime, neuobičajeni izgled Raman spektara snimljenih na pH vrednostima 4 i 7, bez izraženih pikova (pH=4), ili sa brojnim "šumovima" (pH=7), pruža očigledan dokaz da su se u toku ovog intervala promene pH, dešavale i promene u, ili među molekulima. Kao i u slučaju IC spektara i Raman spektri na pH=2 i 9 su pokazali najveću međusobnu sličnost, a takođe i spektar na pH=12. U odnosu na Raman spektar čistog MT, ovi spektri daju i konačnu potvrdu da je došlo do formiranja veze između metala i sumpora iz MT, jer se na njima uočava pojava relativno intenzivne trake na 370 cm^{-1} . Naime, trake koje se pojavljuju u oblasti od $370\text{-}390\text{ cm}^{-1}$ upravo potiču od veze M-S (Shalini i Sharma 2011). Može se konstatovati da se, u smislu potvrde stvaranja ove veze, to jest, u smislu potvrde formiranja jedinjenja, metoda Raman spektroskopije, pokazala korisnijom u odnosu na IC spektroskopiju.

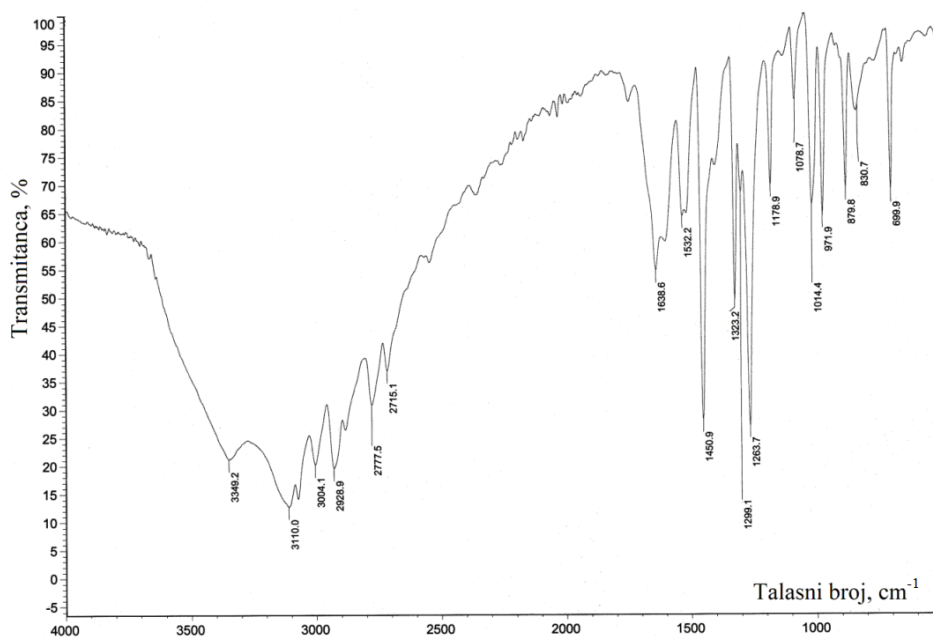
Treba takođe istaći činjenicu da su obe metode ukazale da atom azota u prstenu nagrađenog jedinjenja Au-MT pri vrednostima pH=2 i 9, ostaje protonovan, što ne ide u prilog prvobitnoj pretpostavci proistekloj iz analize UV-spektara, da je na pH=9 moguća koordinacija ne samo atoma sumpora, već i atoma azota sa zlatom. Ovo je očigledno na osnovu prisustva traka izraženog intenziteta u regionu visokih frekvencija, koje potiču od vibracija istežanja NH (iz triazolnog prstena): $2600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$, u IC spektrima i 3120 cm^{-1} u Raman spektrima. Osim toga, pozicije traka iz oblasti $1000\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$, koje mogu da potiču od vibracija prstena i deformacionih vibracija NH, takođe podržavaju zaključak da je atom azota iz prstena triazola protonovan.



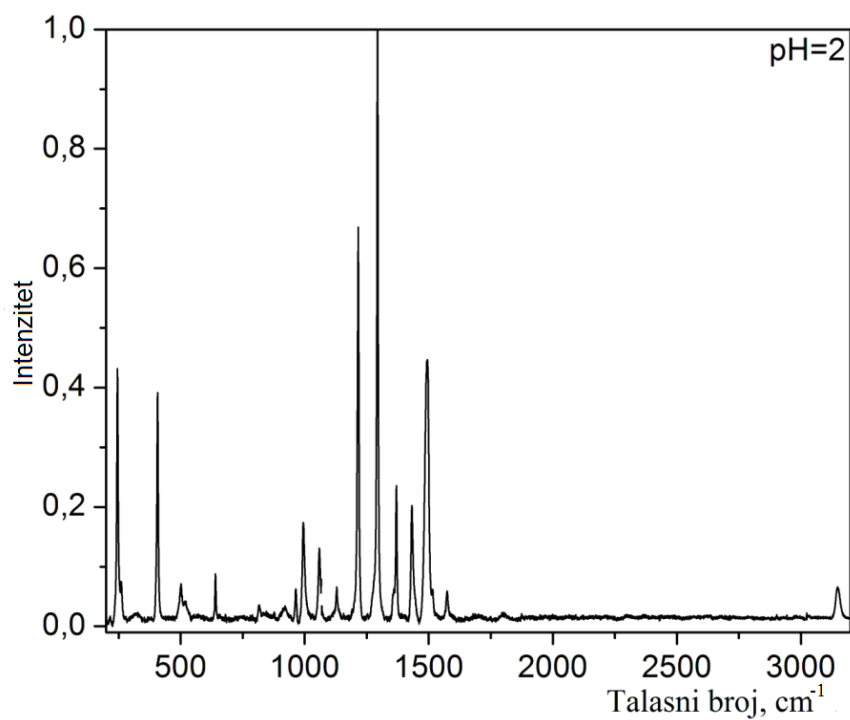
Slika 7.7.2.1 IC spektar za kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na $\text{pH}=2$



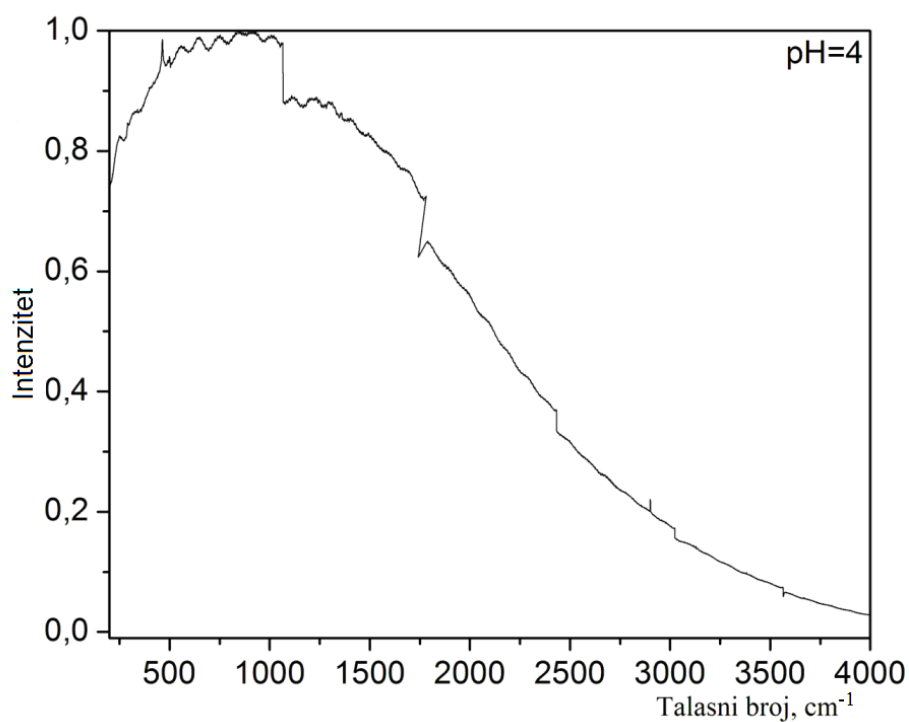
Slika 7.7.2.2 IC spektar za kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na $\text{pH}=7$



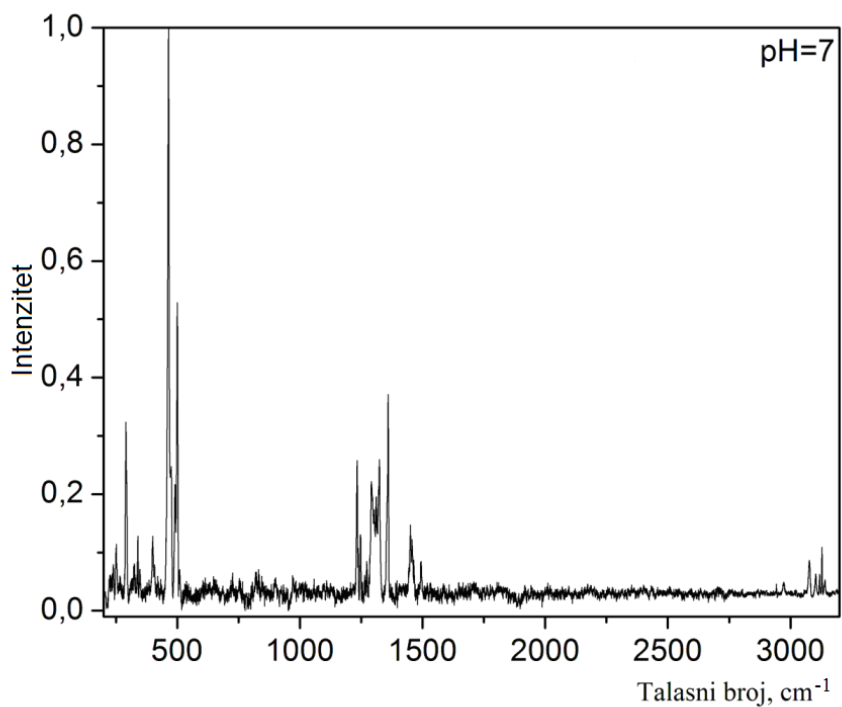
Slika 7.7.2.3 IC spektar za kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na $pH=9$



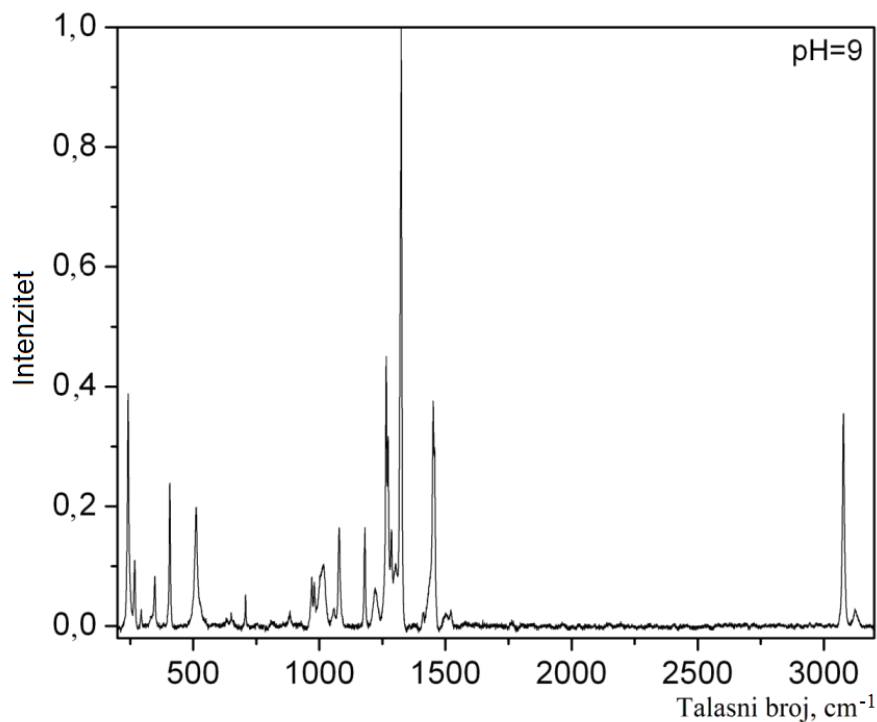
Slika 7.7.2.4 Raman spektar za kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na $pH=2$



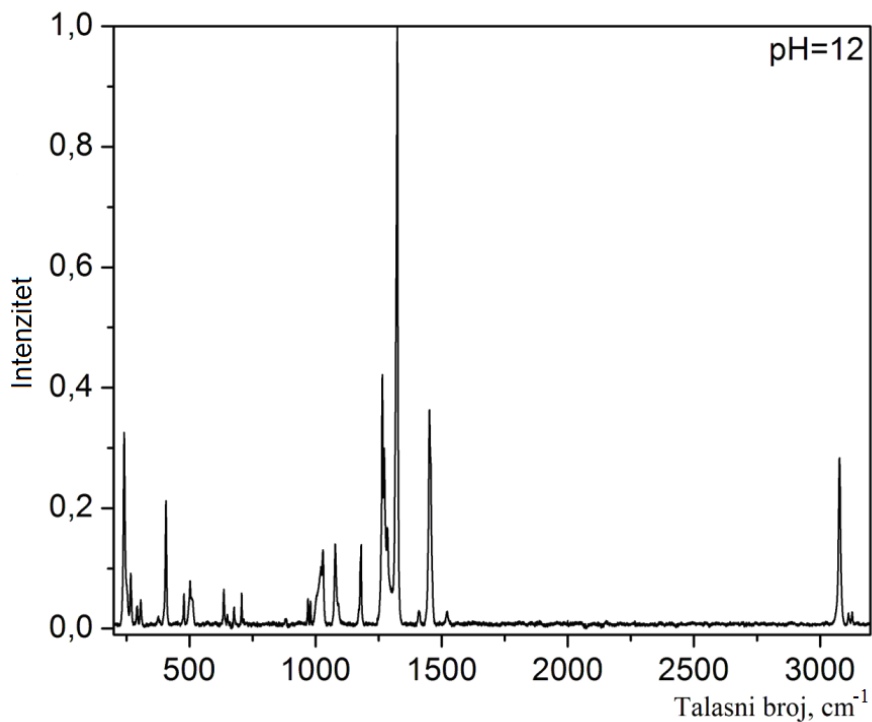
Slika 7.7.2.5 Raman spektar za kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=4



Slika 7.7.2.6 Raman spektar za kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=7



Slika 7.7.2.7 Raman spektar za kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=9



Slika 7.7.2.8 Raman spektar za kompleks zlata sa merkaptotriazolom dobijen iz rastvora na pH=12

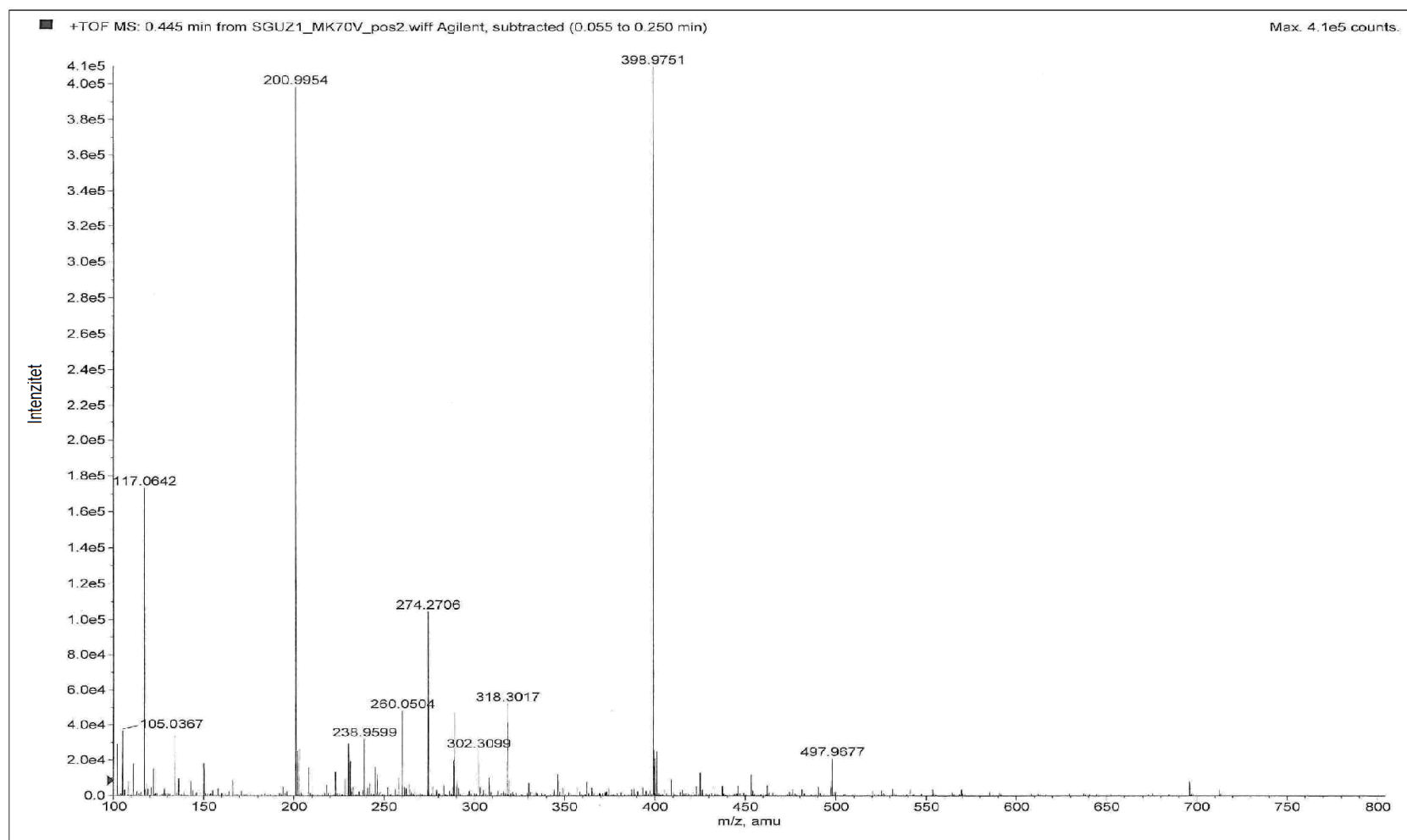
7.7.3 Masena spektrometrija (MS)

Masena spektrometrija je rađena u dve serije eksperimenata. U prvoj seriji snimani su maseni spektri kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom koji su bili dobijeni iz rastvora na različitim pH vrednostima: 2, 4, 7, 9 i 12. Ovi spektri snimani su na Agilent 6210 Time-of-Flight LC/MS u pozitivnom modu sa kolonom za razdvajanje (Poroshell SB 300 C8; 2,1×75 mm; 5 μm). U drugoj seriji eksperimenata, snimani su maseni spektri ne samo kompleksa zlata u kristalnom stanju, dobijenog na pH=9, već i rastvora kompleksa zlata na istoj pH vrednosti. Ova pH vrednost je izabrana zbog toga što su prethodna istraživanja pokazala da su najbolje prevlake zlata dobijene iz elektrolita na ovoj pH vrednosti (Dimitrijević S. i dr., 2008.; Dimitrijević S. i dr., 2009a-b.). Eksperimenti urađeni u drugoj seriji bili su izvedeni na tandem kvadrupol masenom spektrometru (TQD) (Acquity Tandem Quadrupole Detector, Waters, USA) koji poseduje više metoda jonizacije kao što su: elektron-sprej jonizacija (ESI), hemijska jonizacija na atmosferskom pritisku (APCI) i analiza čvrstih uzoraka na atmosferskom pritisku (ASAP). Za snimanje spektara uzoraka na pH=9 korišćena je ASAP tehnika u pozitivnom modu.

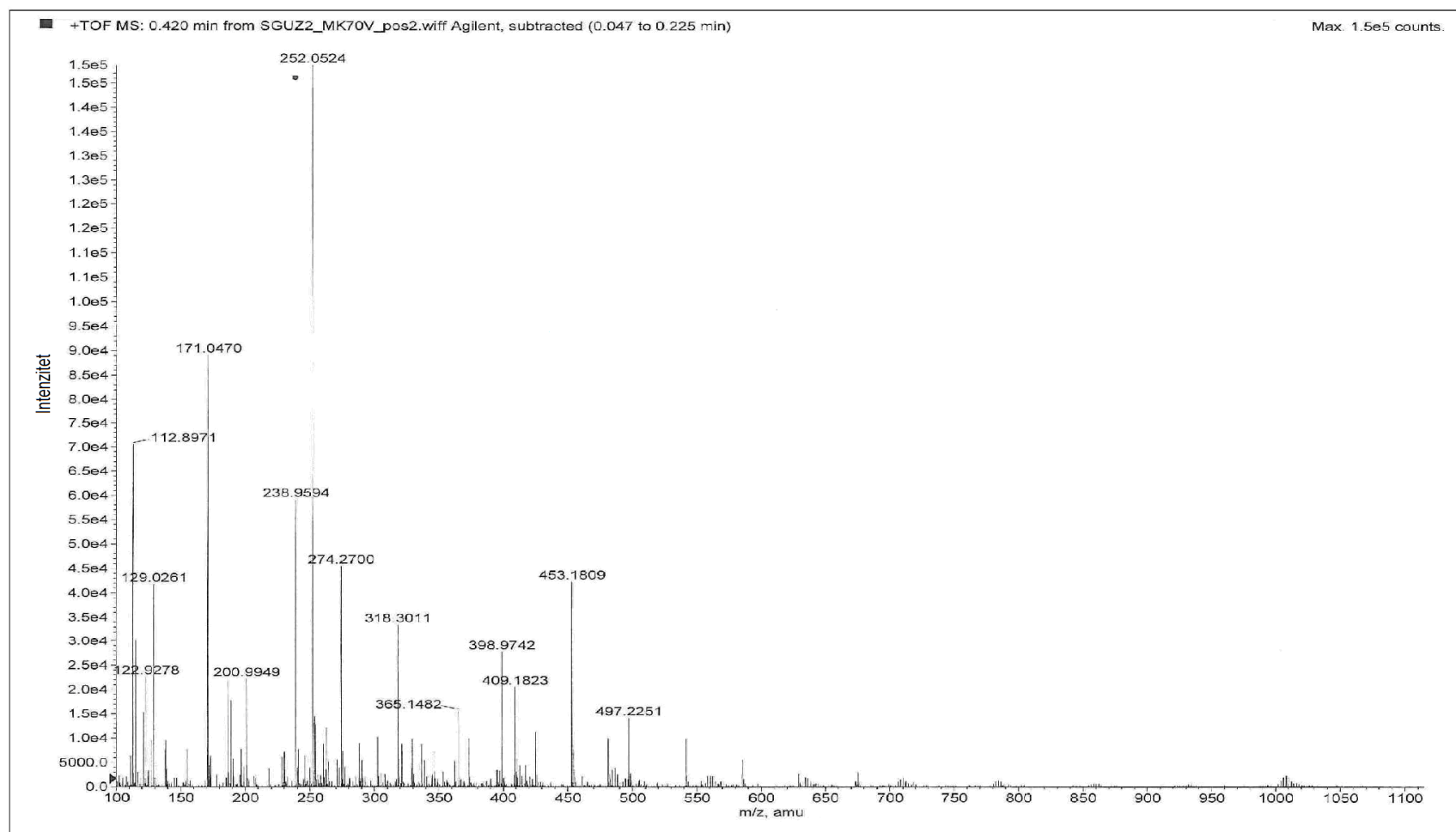
Podaci iz druge serije eksperimenata obrađeni su korišćenjem MassLynx 4.1 paket softvera (Waters Corporation, Mančester, Velika Britanija).

I serija eksperimenata

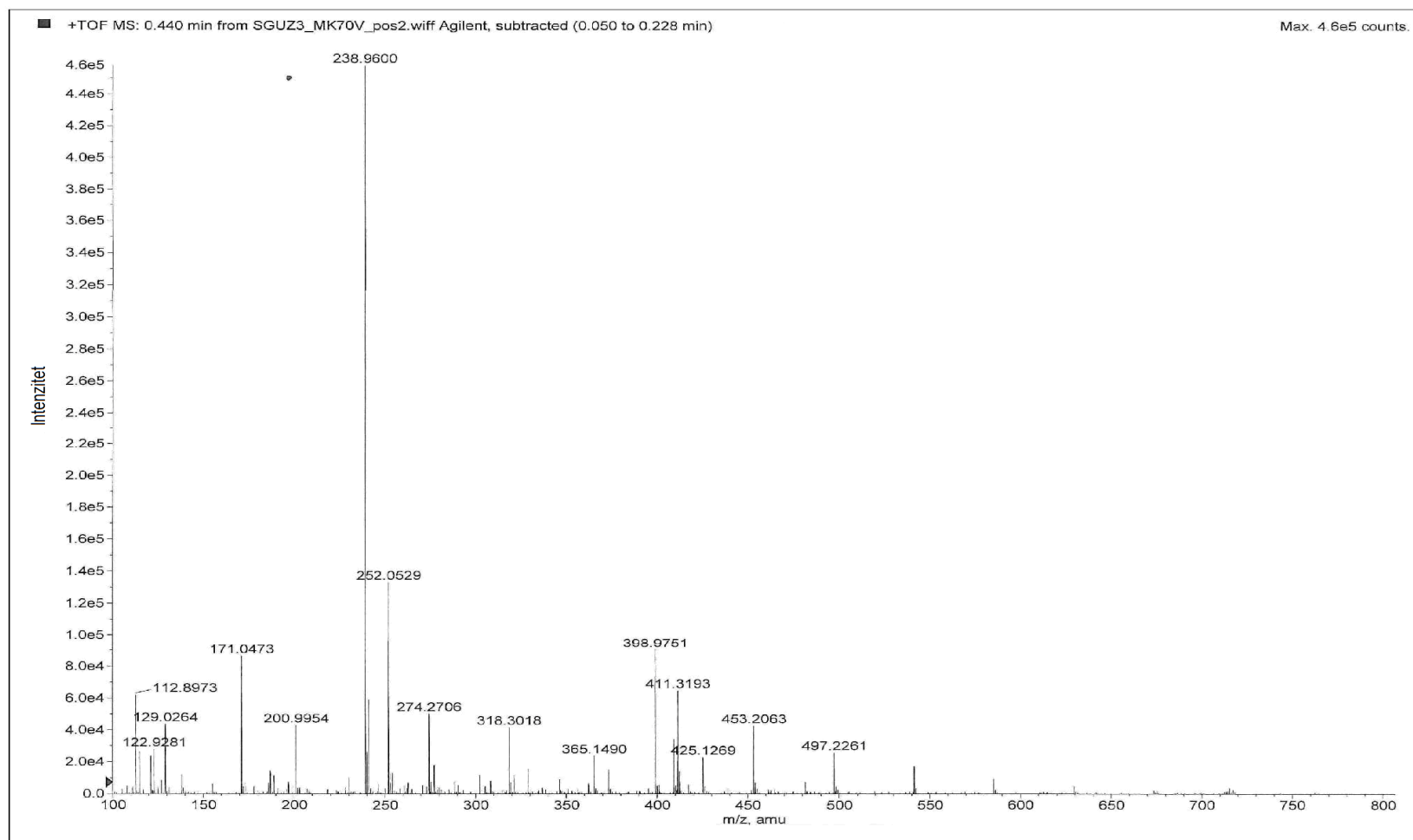
Maseni spektri dobijeni u ESI tehnici za čvrste uzorke na pH=2, 4, 7, 9 i 12 prikazani su na slikama 7.7.3.1-7.7.3.5.



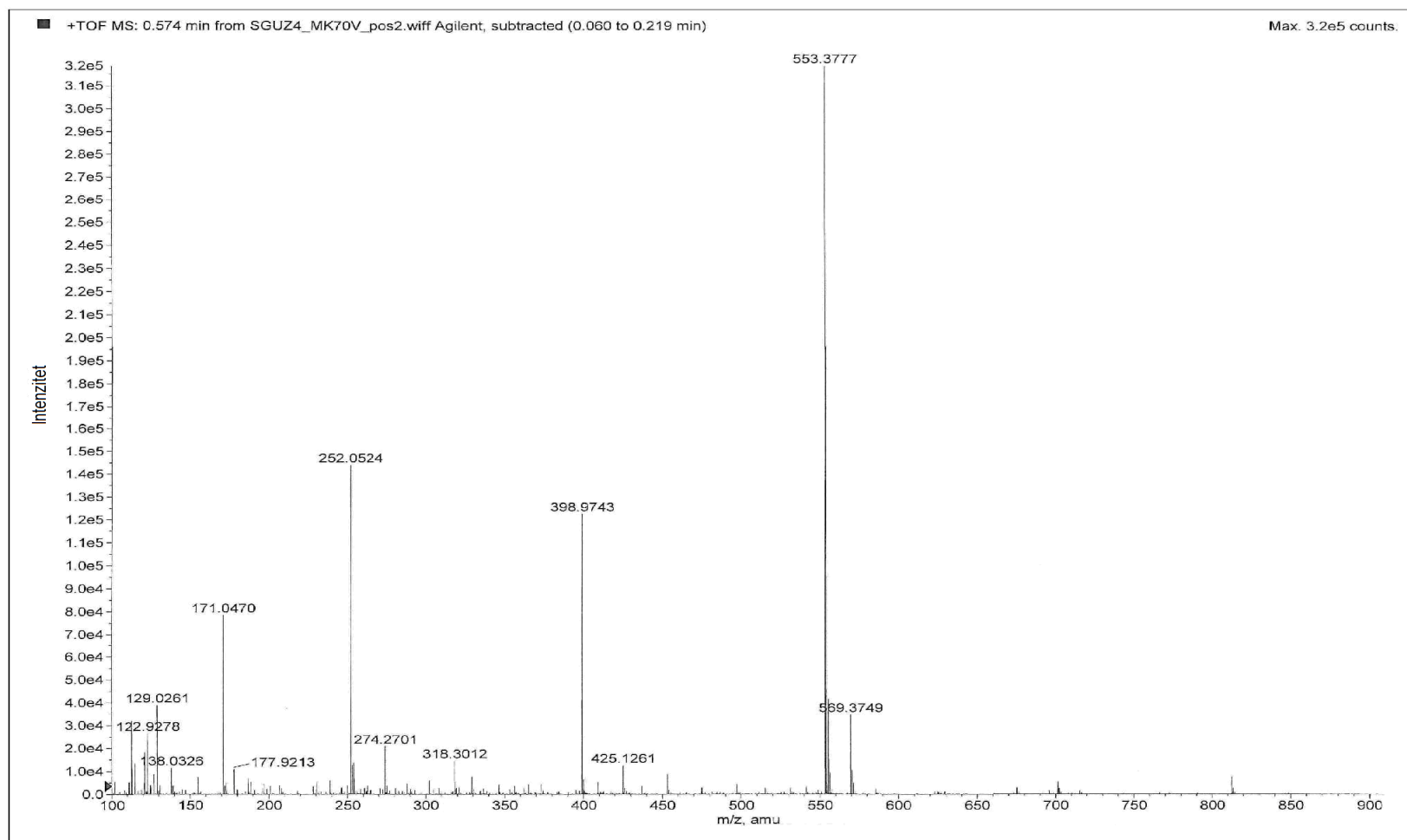
Slika 7.7.3.1 Maseni spektar za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom na pH=2



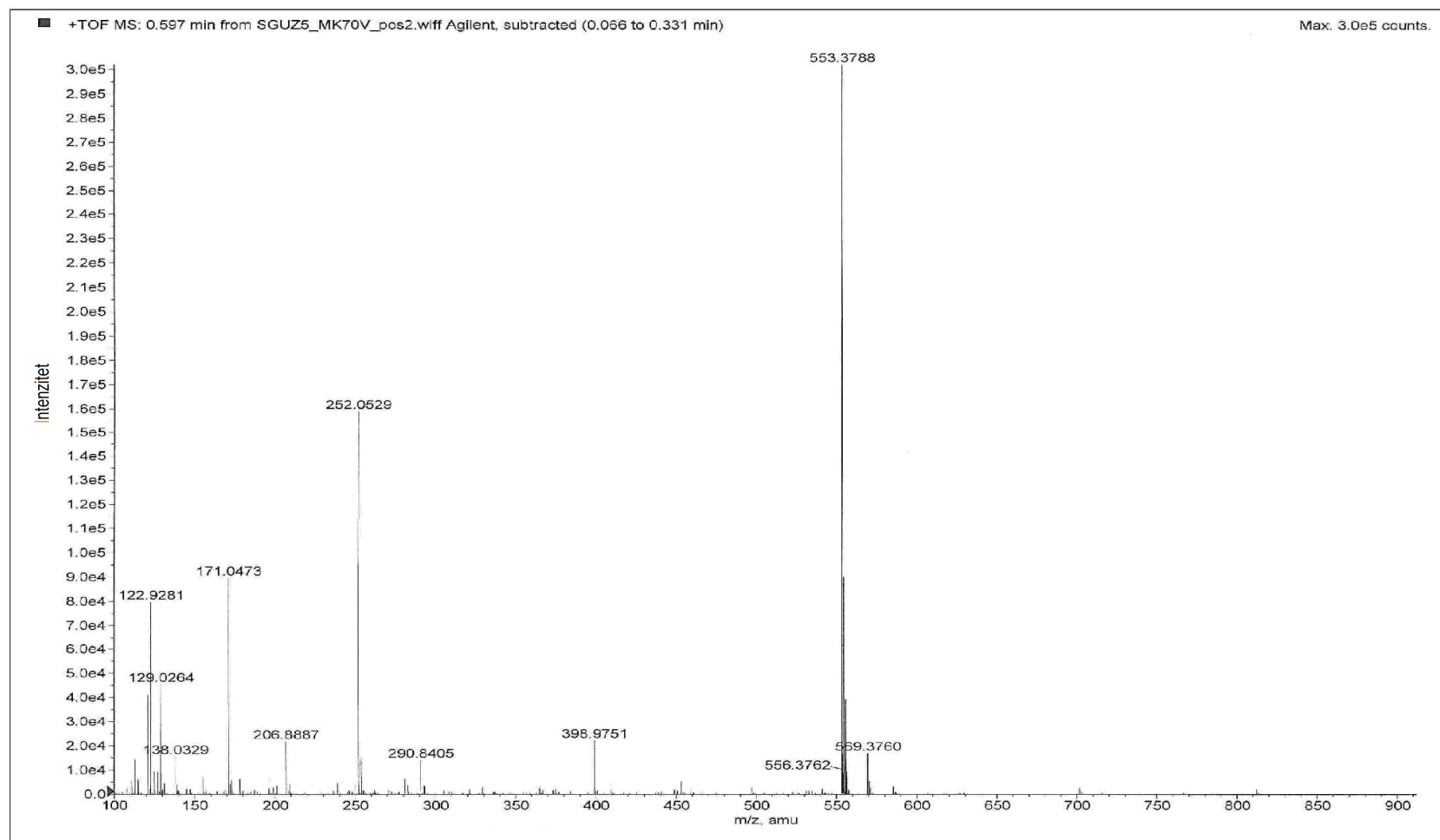
Slika 7.7.3.2 Maseni spektar za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom na pH=4



Slika 7.7.3.3 Maseni spektar za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom na pH=7



Slika 7.7.3.4 Maseni spektar za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom na pH=9



Slika 7.7.3.5 Maseni spektar za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom na pH=12

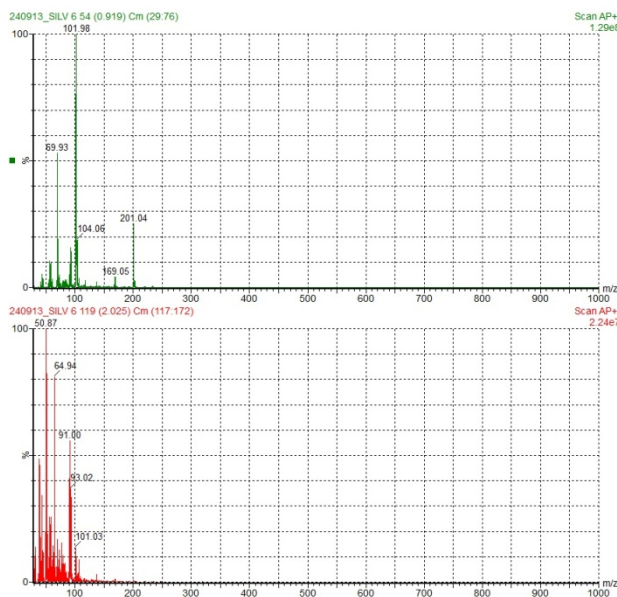
Dva pika izraženog intenziteta dominiraju u spektru uzorka dobijenog na pH=2 (Slika 7.7.4.1): prvi pik se pojavljuje na m/z vrednosti od 398,97, koja je ujedno i najveća vrednost u spektru, a drugi na m/z vrednosti od 201. Može se pretpostaviti da bi najveća zabeležena m/z vrednost u ovom spektru od 398,97 mogla poticati od mase koja je jednaka zbiru masa dva molekula merkaptotriazola i jedne atomske mase zlata (Au-2MT). Druga m/z vrednost od 201, mogla bi da potiče od mase fragmenta koji sadrži dva molekula merkaptotriazola (2MT), što bi dalje moglo da sugeriše mogućnost formiranja disulfidnog mosta između ova dva molekula. Dodatna potvrda ovoj pretpostavci može se naći u Ramanovim spektrima uzoraka dobijenih na pH=2, 9 i 12, gde postoji pojava trake u oblasti $430-550\text{ cm}^{-1}$, karakteristične upravo za $\nu(\text{S-S})$ (<http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>).

Za dominantne pikove koji se pojavljuju među brojnim pikovima u spektrima na pH=4 i 7 (Slike 7.7.4.2 i 7.7.4.3): $m/z=252,05$ i $m/z=238,96$, ne može se pretpostaviti kojoj kombinaciji masa odgovaraju. Ipak, pik koji odgovara masi 2MT ($m/z=201$), kao i pik koji odgovara masi Au-2MT ($m/z=398,97$), postoji i u spektru uzorka na pH=4 i na pH=7.

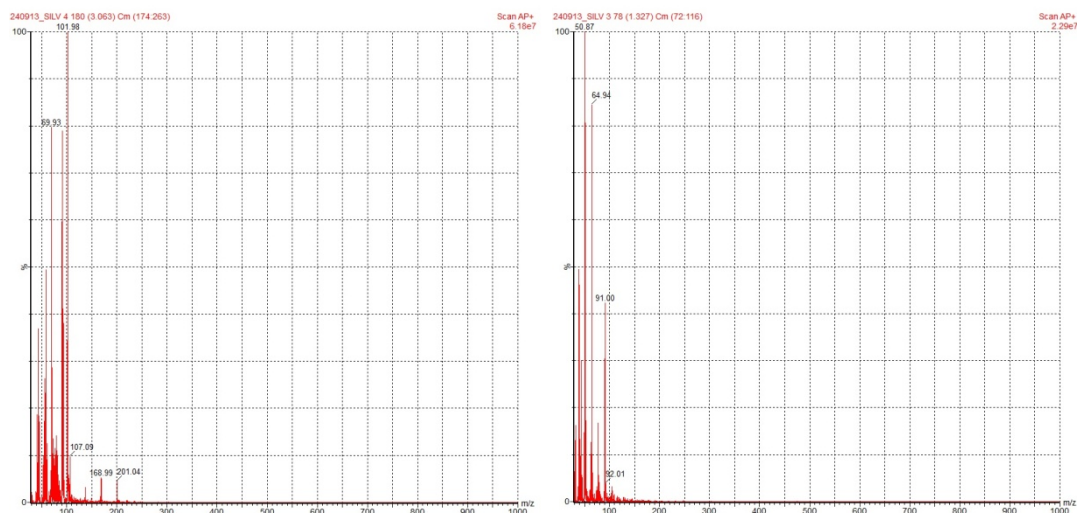
Uočljiva je činjenica da je pik na $m/z=398,97$, jedini koji je prisutan u svim masenim spektrima, dok se pik na $m/z=201$ gubi kod spektara na pH=9 i 12 (Slike 7.7.4.4 i 7.7.4.5). U ovim spektrima gubi se i pik na $m/z=238,96$, dok pik na $m/z=252,05$ opstaje. Međutim, kod ovih spektara (pH=9 i 12), dolazi do pojave i izuzetno intenzivnog pika na veoma visokoj m/z vrednosti od 553,36. Ovaj pik čak ima tipične karakteristike osnovnog molekuskog jona u spektru uzorka na pH=12, pa se, iako ne odgovara u potpunosti zbiru masa koji potiče od kombinacije: Au-2MT-2Gly, ta kombinacija ne može u potpunosti isključiti u konačnoj formulaciji strukture jedinjenja.

II serija eksperimenata

Maseni spektri snimljeni ASAP jonizacijom za kompleks zlata u kristalnom stanju, dobijenog na pH=9 i za rastvor kompleksa zlata na istoj pH vrednosti, dati su na Slici 7.7.3.6 (a i b). Uslovi snimanja masenih spektara ASAP MS-om optimizovani su promenom napona na koroni i konusu.



a)



b)

Slika 7.7.3.6 Maseni spektri snimljeni za kompleks zlata na pH=9 za:

a) kompleks u kristalnom stanju, b) rastvor kompleksa zlata

U spektru snimljenom pri naponu na koroni od 4,4 kV i naponu na konusu od 35 V za kompleks u kristalnom stanju dominantnog intenziteta su pikovi na m/z vrednostima: 101,98 - molekulska masa merkaptotriazola, 201,04 - dva molekula merkaptotriazola (intenzitet je 1.29e8) i na 64,94 (intenzitet 2.24e7). Pojava poslednjeg pika mogla bi biti

dobar putokaz da je zlato u formiranom jedinjenju prisutno u trovalentnom stanju. Pik m/z 64,94 sličnog intenziteta ($2.29e7$), prisutan je i u spektru snimljenom za tečni uzorak pri naponu korone od 34,4 kV i naponu na konusu od 54V. U tečnom uzorku, takođe, dominantni pik je m/z 201,04 (napon na koroni 34,4 kV, napon na konusu 75 V, intenzitet $6.18e7$).

S obzirom na to da se u ASAP masenim spektrima nisu mogli uočiti intenzivni pikovi visokih m/z vrednosti koji su bili dominantni u prvoj seriji eksperimenata (ESI), to su na Slikama 7.7.4.7-7.7.4.9, primenom MassLynx version 4.1 paket softvera, prikazani i maseni spektri znatno manjih intenziteta u oblastima:

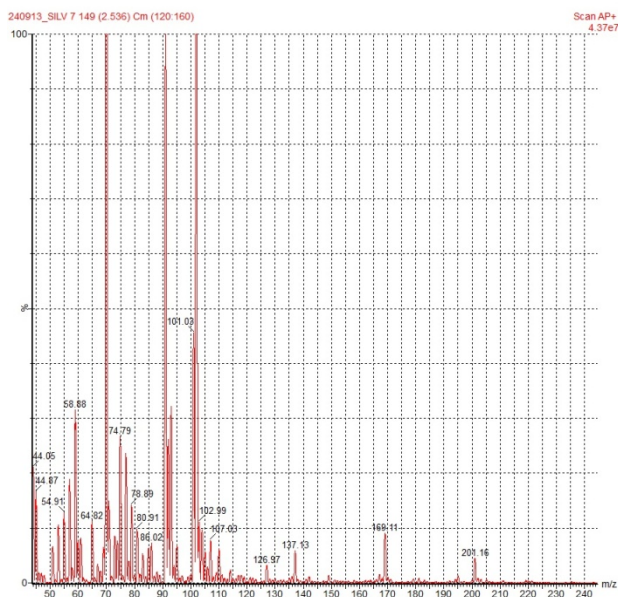
a) malih masa: 1-200 m/z

b) srednjih masa: 100-250 m/z

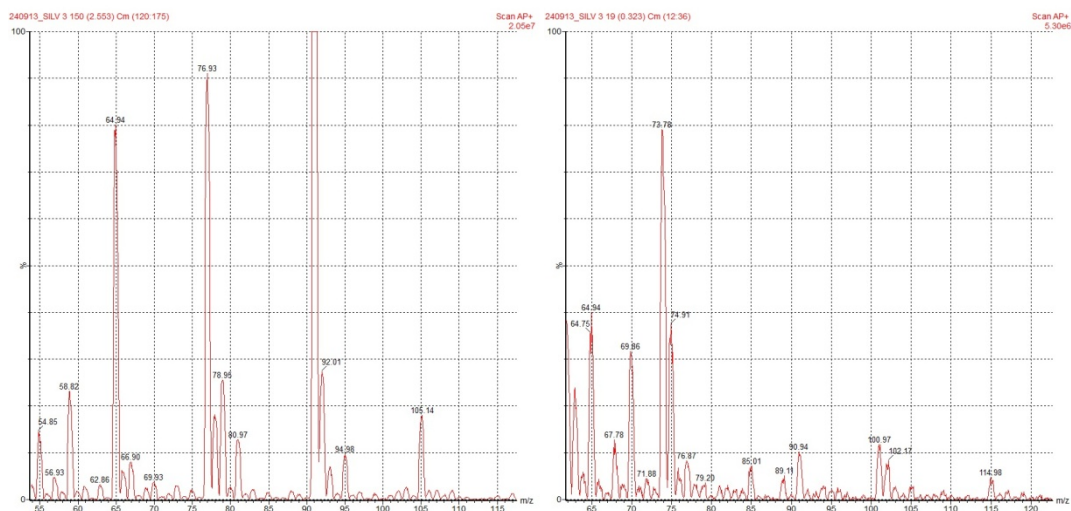
c) velikih masa: 400-500 m/z i 500-600 m/z .

U masenom spektru za uzorak u čvrstom stanju prikazanom na slici Slika 7.7.3.7 (napon na koroni 4,4 kV, napon na konusu 35 V, intenzitet $4.37e7$) u oblasti "malih masa" zapaža se prisustvo intezivnih pikova na 101,03 m/z - merkaptotriazol; 74,79 - glicin i 64,82 - moguće trovalentno zlato. Na spektrima snimljenim za tečan uzorak, Slika 7.7.4.7 b, (pri naponu na konusu 34,4 kV - 35 kV i naponu na koroni 54 V, 80 V pojavljuju se pikovi m/z 76,93 - glicin (intenzitet $2.05e7$) i m/z 73,78 (intenzitet $5.30e6$). Takođe je prisutan i pik m/z 64,94.

Maseni spektar čvrstog uzorka u oblasti "srednjih masa" prikazan na Slici 7.7.3.8 a, (napon korone od 4,4 kV napon konusa 35 V) otkriva i pojavu pika na m/z 197,13 (intenzitet $5.45e6$), koji odgovara masi zlata, tj. može da ukaže na prisustvo jednovalentnog zlata. Pik na $m/z \approx 201$, postoji i u spektru čvrstog i u spektru tečnog uzorka, Slika 7.7.4.8 a) i b), (spektar za tečan uzorak dobijen je pri istim eksperimentalnim uslovima kao i čvrsti uzorak i sličnog je intenziteta: $3.48e6$).

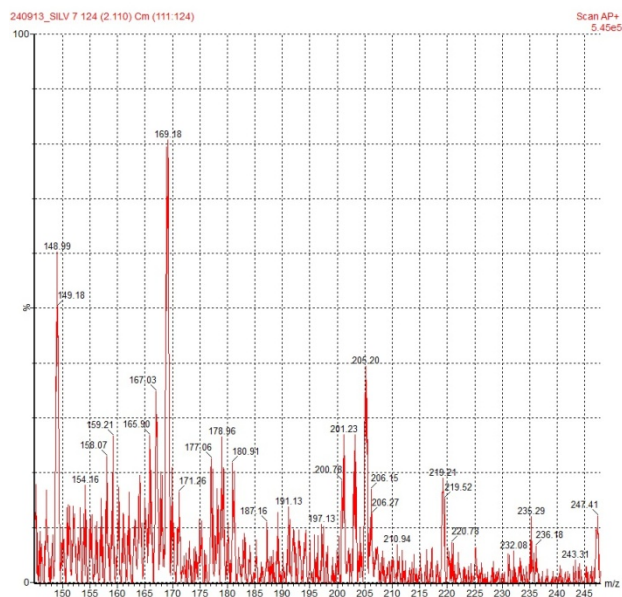


a)

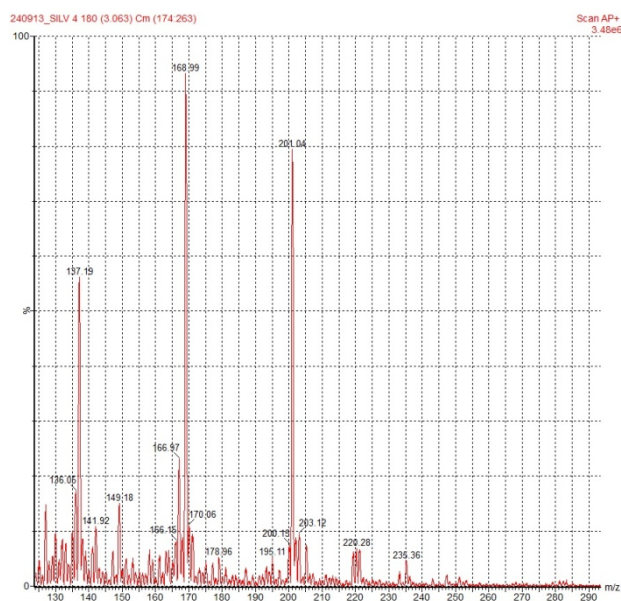


b)

Slika 7.7.3.7 Maseni spektar oblasti "malih masa": a) čvrst uzorak b) tečan uzorak



a)



b)

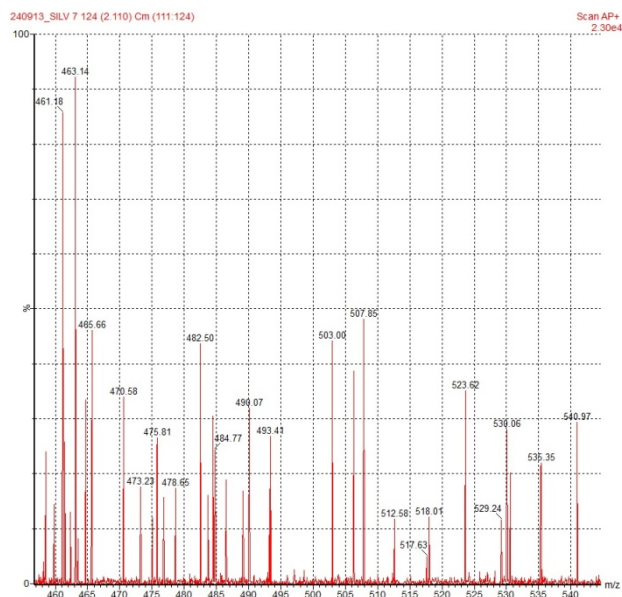
Slika 7.7.3.8 Spektar oblasti "srednjih masa": a) čvrst uzorak b) tečan uzorak

Spektri oblasti "velikih masa" su od posebnog značaja zbog činjenice da su otkrili postojanje pikova m/z 473,23 za čvrst uzorak (Slika 7.7.3.9 a)) i m/z 474,87 za tečan uzorak (Slika 7.7.3.9 b)), koji bi mogli odgovarati fragmentu čija masa potiče od kombinacije: Au-2MT-Gly. Ovi spektri su takođe potvrdili postojanje pikova m/z : 552,07 za uzorak u čvrstom stanju (Slika 7.7.3.9 c)), odnosno m/z 553,58 za uzorak u tečnom stanju (Slika 7.7.3.9 d)), slično kao kod spektara dobijenih iz prve serije eksperimenata (ESI), koji bi mogli da ukažu na formiranje celine kao što je: Au-2MT-2Gly. Dodatno, ovi spektri sadrže i uočljive pikove na "tačnijim" vrednostima od ≈ 549 i kod čvrstog i kod tečnog uzorka (Slika 7.7.3.9 c) i d)).

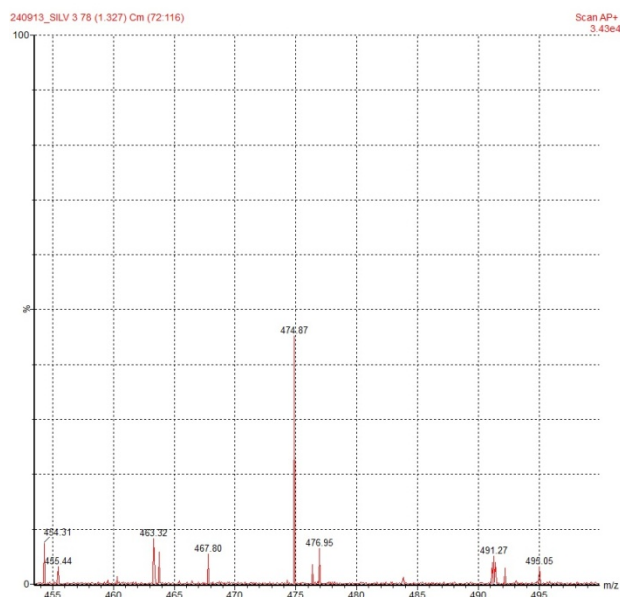
Maseni spektri na slici 7.7.3.9 snimani su na sledećim uslovima:

- a) 4,4 kV; 55 V (intenzitet $2.30e4$)
- b) 34,4 kV; 75 V (intenzitet $3.43e4$)
- c) 4,4 kV; 35 V (intenzitet $6.15e3$)
- d) 4,4 kV; 75 V (intenzitet $3.84e3$)

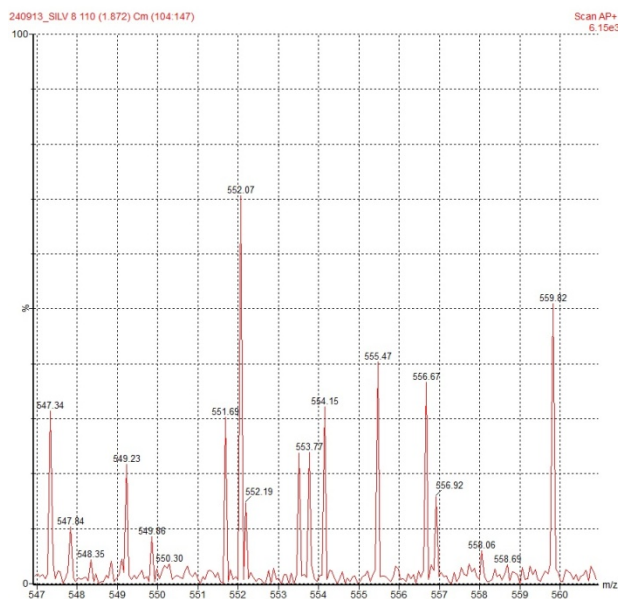
Metoda masene spektrometrije pružila veoma korisne podatke o strukturi nagrađenog jedinjenja (upravo najkorisnije u poređenju sa ostalim metodama organske instrumentalne analize), ali je u cilju konačnog razrešenja, potrebno uraditi dodatne analize.



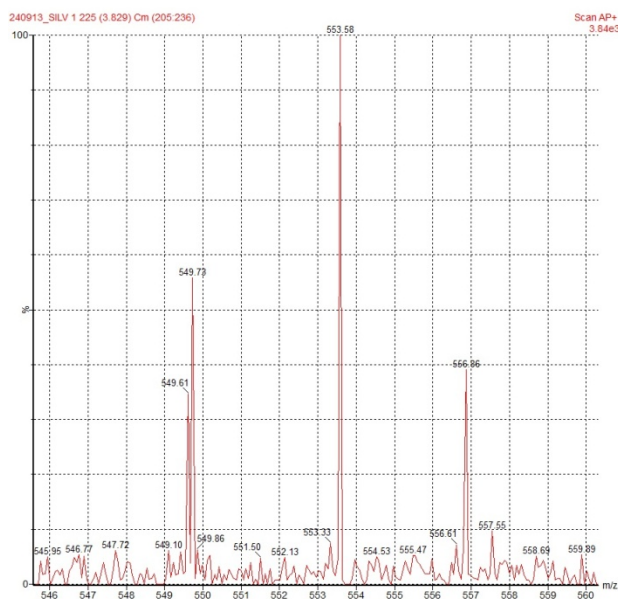
a)



b)



c)

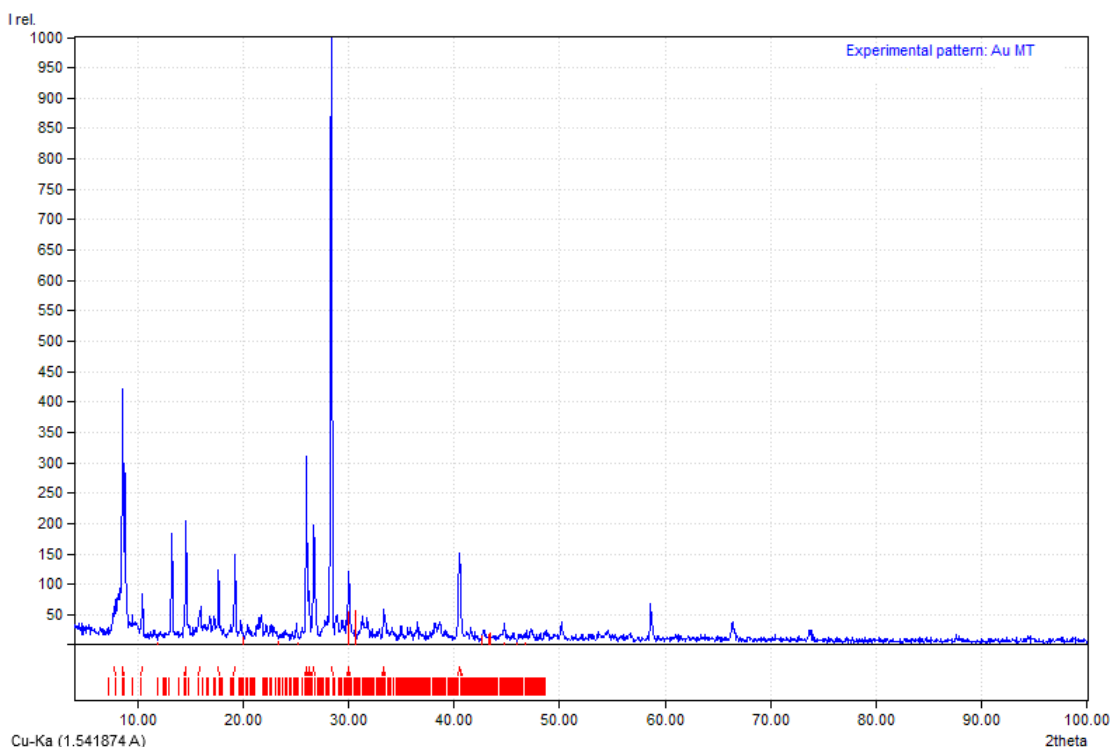


d)

Slika 7.7.3.9 Spektar oblasti "velikih masa": a) i c) čvrst uzorak b) i d) tečan uzorak

7.7.4 X-Ray analiza

Na slici 7.7.4.1 prikazan je X-ray difraktogram za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijene iz elektrolita na pH=9 dobijen snimanjem na uređaju EXPLORER, proizvođač: GNR Analytical Instruments Group, Novara, Italija čiji je princip rada detaljno opisan u poglavlju 6.2.10.



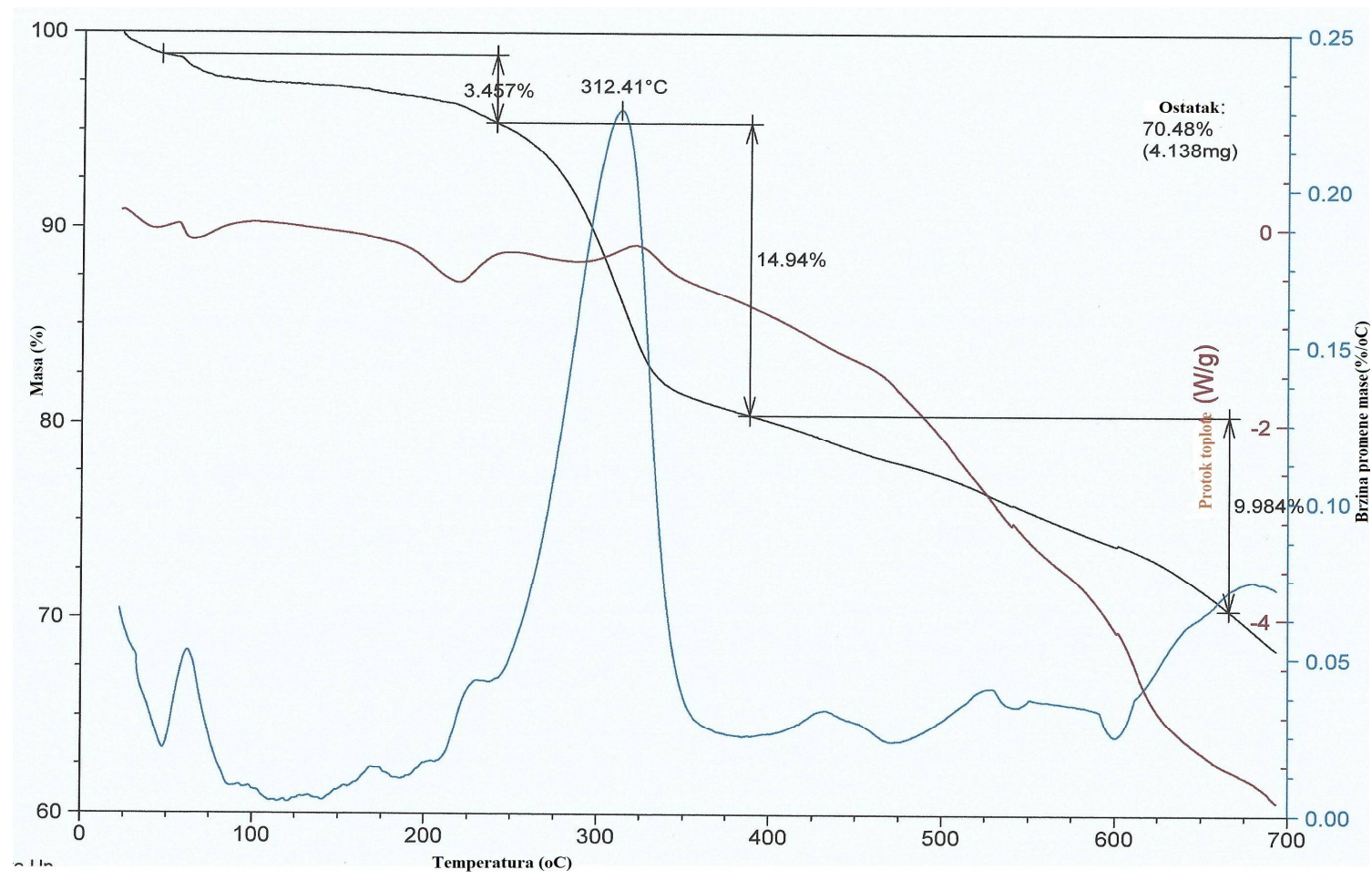
Slika 7.7.4.1 X-ray difraktogram za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom na pH=9

X-ray analizom moguće je utvrditi koja je kristalna faza prisutna u uzorku na osnovu difrakcione slike karakteristične za svaku kristalnu supstancu. Poređenjem difraktograma nepoznatog materijala sa difraktogramom poznatih monofaznih uzoraka (tzv. karticama) moguće je utvrditi o kom jedinjenju je reč. Snimljeni difraktogram nije pokazao slaganje sa karticom zlatne kiseline (HAuCl_4) koja je poslužila kao osnova za formiranje ovog kompleksa. X-ray difraktogram snimljen za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijene iz elektrolita na pH=9, prikazan na slici 7.7.4.1 ne pokazuje poklapanje sa karticama nijednog poznatog jedinjenja zlata što potvrđuje pretpostavku da se radi o potpuno novom jedinjenju.

7.7.5 DSC/TG analiza

Rezultati DSC/TG-a analize prikazani su na slici 7.7.5.1.

Rezultati TGA pokazuju da se gubitak mase dešava u dva koraka. Na slici se tađe zapažaju dva DSC maksimuma na temperaturama od ~ 80 i $\sim 312,4^{\circ}\text{C}$, što potvrđuje da se gubitak mase sa porastom temperature odigrava u dva koraka. U prvom koraku, na temperaturi ispod 100°C , oslobađa se voda iz uzorka (uzorak Au-MT sušen je na sobnoj temperaturi). Gubitak mase u temperaturnom intervalu od 250 - 400°C se može povezati sa gubitkom sumpora. Na slici 7.7.5.1 mogu se uočiti dva endotermna pika na temperaturama od 90 i 220°C i jedan egzotermni pik na temperaturi od 320°C .



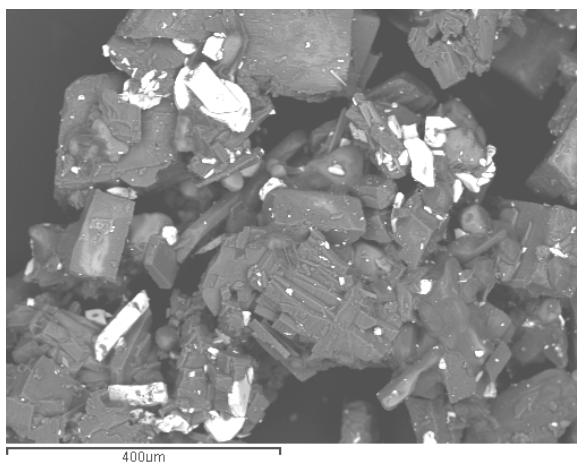
Slika 7.7.5.1 DSC-TGA dijagrami kompleksa zlata sa merkaptotriazolom

7.7.6 Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (EDS)

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (EDS) kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita različitih pH vrednosti urađena je na SEM-u model: JOEL JSM-6610LV (princip rada opisan u poglavlju 6.2.12). U eksperimentalnom radu urađena je skenirajuća elektronska mikroskopija sa energetske disperzivnom spektrometrijom za kristale kompleksa dobijene iz rastvora različitih pH vrednosti:

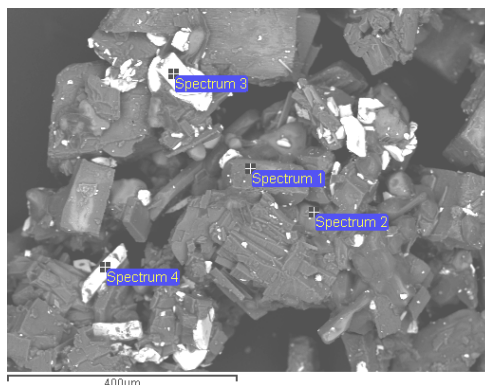
- a) pH=2
- b) pH=4
- c) pH=7
- d) pH=9
- e) pH=12
- f) i monokristale dobijene na pH=9

Na slici 7.7.6.1 prikazan je SE snimak a na slici 7.7.6.2 (a, b, c, d i e) EDS snimak sa spektrima EDS analiza kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=2. U tabeli 7.7.6.1 prikazan je hemijski sastav dobijen EDS analizom kristala kompleksa zlata.

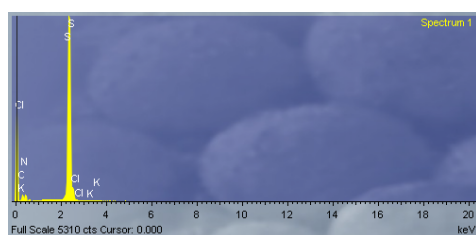


Slika 7.7.6.1 SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=2

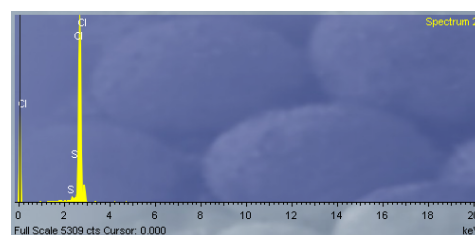
Sa slike 7.7.6.1 na kojoj je prikazan SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=2 može se videti da kristali nisu homogeni što je i potvrđeno EDS analizom (tabela 7.7.6.1).



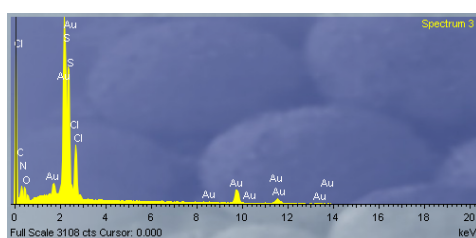
a)



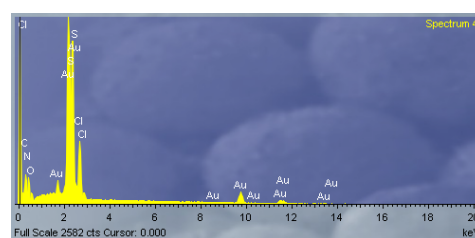
b)



c)



d)



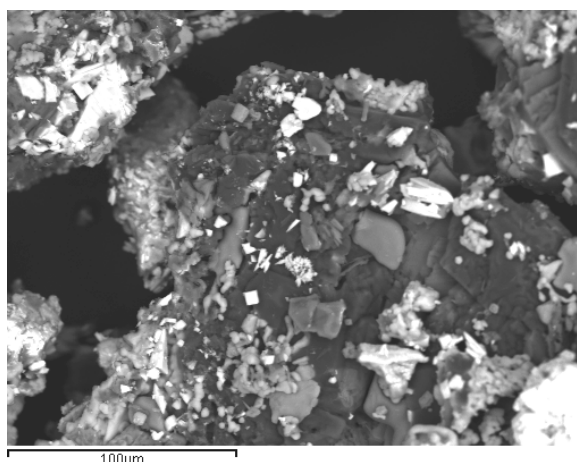
e)

Slika 7.7.6.2 EDS snimak (a) sa spektrima EDS analiza (b, c, d i e) kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=2

Tabela 7.7.6.1 Hemijski sastav kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=2

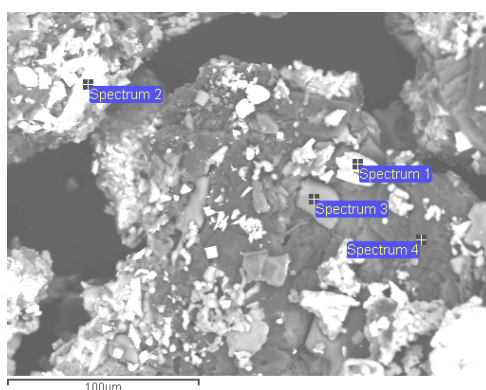
Spektar	C	N	O	S	Cl	K	Au	Σ
1	17,61	35,57	0,00	42,65	0,54	0,00	3,63	100,00
2	0,00	7,24	0,00	0,76	91,72	0,28	0,00	100,00
3	17,40	18,68	2,95	15,89	0,12	0,00	44,96	100,00
4	13,12	23,09	3,30	15,48	6,54	0,00	38,47	100,00

Na slici 7.7.6.3 prikazan je SE snimak a na slici 7.7.6.4 (a, b, c, d i e) EDS snimak sa spektrima EDS analiza kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=4. U tabeli 7.7.6.2 prikazan je hemijski sastav dobijen EDS analizom kristala kompleksa zlata.

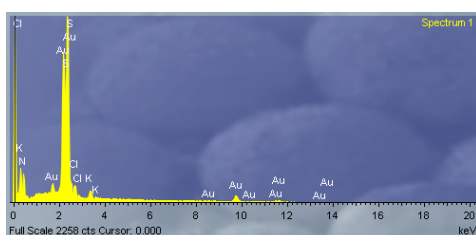


Slika 7.7.6.3 SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=4

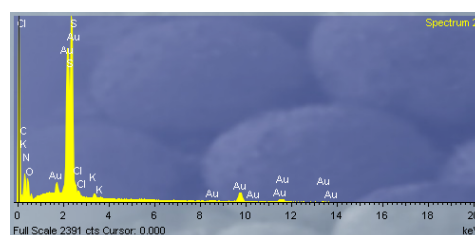
Sa slike 7.7.6.3 na kojoj je prikazan SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=4 može se videti da su kristali homogeniji u odnosu na kristale dobijene na pH=2 što takođe potvrđuje EDS analiza (tabela 7.7.6.2).



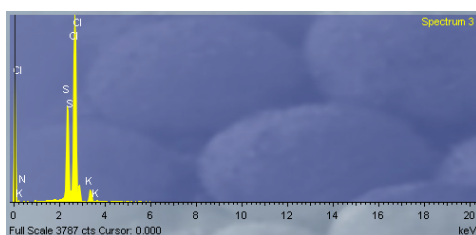
a)



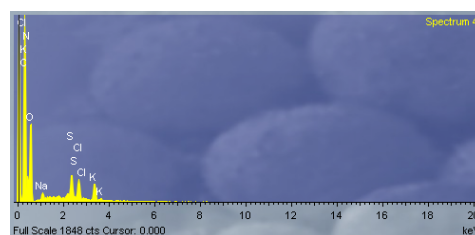
b)



c)



d)



e)

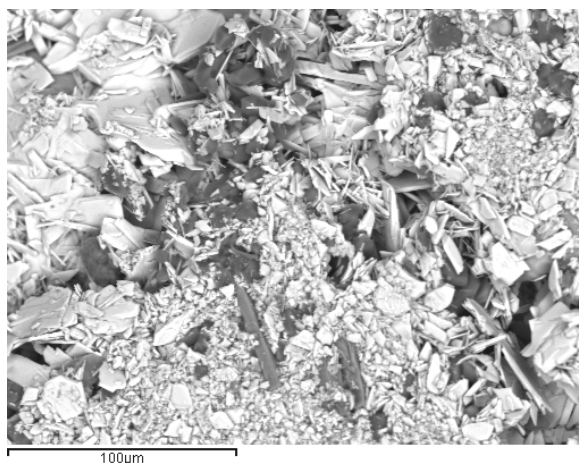
Slika 7.7.6.4 EDS snimak (a) sa spektrima EDS analiza (b, c, d i e) kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=4

Tabela 7.7.6.2 Hemijski sastav kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=4

Spektar	C	N	O	Na	S	Cl	K	Au	Σ
1	14,26	28,14	1,39	0,00	18,97	1,67	1,10	34,47	100,00
2	14,74	25,16	1,78	0,00	19,70	0,78	0,50	37,34	100,00
3	0,00	9,60	0,00	0,00	21,10	61,79	5,55	1,96	100,00
4	33,61	22,70	36,82	0,74	1,74	1,67	1,58	1,14	100,00

Na slici 7.7.6.5 prikazan je SE snimak a na slici 7.7.6.6 (a, b, c i d) EDS snimak sa spektrima EDS analiza kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=7. U tabeli 7.7.6.3 prikazan je hemijski sastav dobijen EDS analizom kristala kompleksa zlata na pH=7.

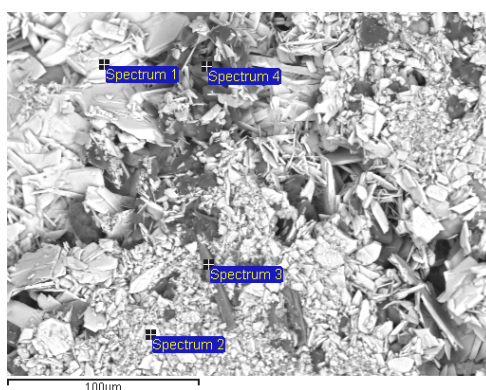
Sa slike 7.7.6.5 na kojoj je prikazan SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=7 može se videti da su kristali homogeniji u odnosu na kristale dobijene na pH=2 i pH=4 što je i potvrđeno EDS analizom (tabela 7.5.6.3).



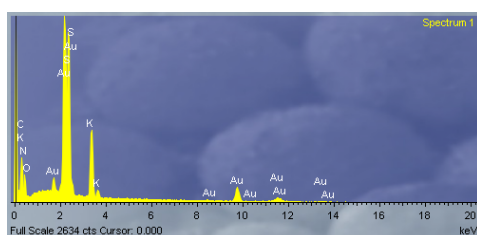
Slika 7.7.6.5 SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=7

Tabela 7.7.6.3 Hemijski sastav kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=7

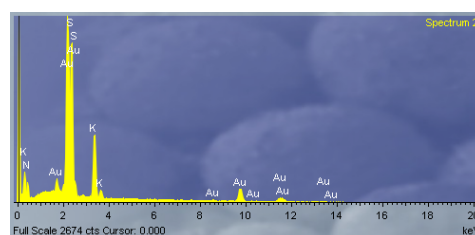
Spektar	C	N	O	S	Si	Cl	K	Au	Σ
1	15,22	23,34	6,99	12,99	1,31	1,01	8,70	30,44	100,00
2	12,63	24,60	1,89	16,01	0,00	0,20	7,91	36,76	100,00
3	0,00	0,00	38,22	18,55	0,00	0,00	40,39	2,84	100,00
4	14,15	36,60	0,00	28,33	0,00	0,00	16,13	4,79	100,00



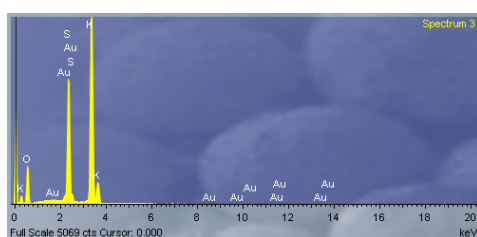
a)



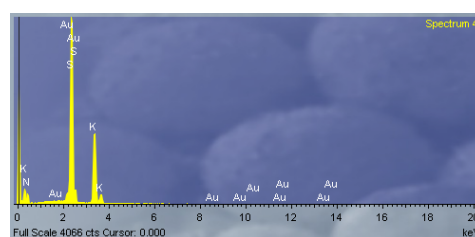
b)



c)



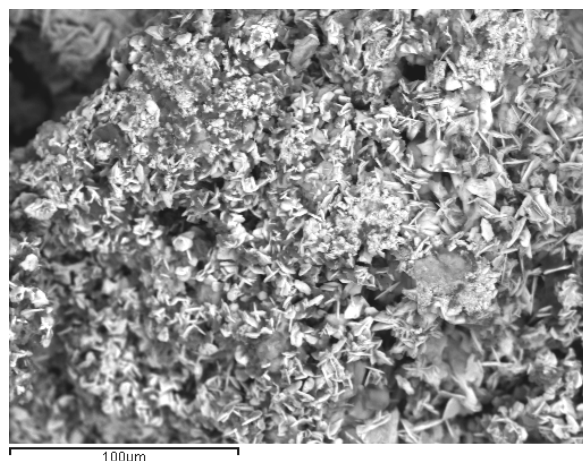
d)



e)

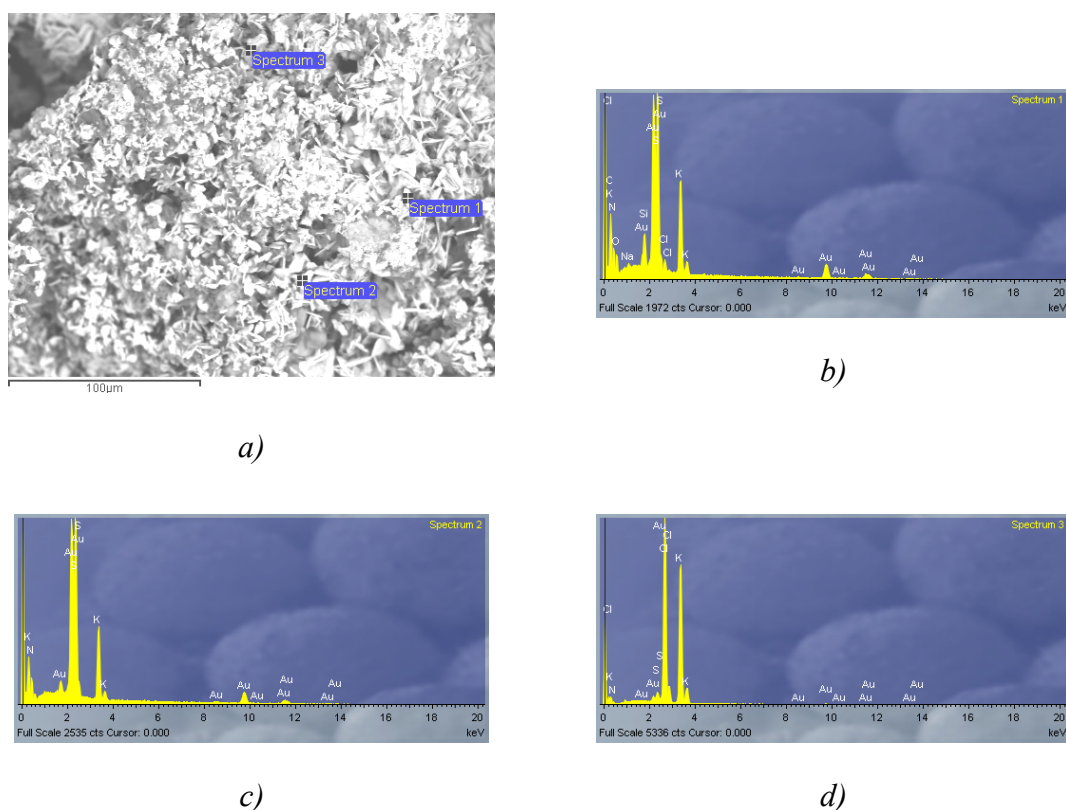
Slika 7.7.6.6 EDS snimak (a) sa spektrima EDS analiza (b, c, d i e) kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=7

Na slici 7.7.6.7 prikazan je SE snimak a na slici 7.7.6.8 (a, b, c i d) EDS snimak sa spektrima EDS analiza kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9. U tabeli 7.7.6.4 prikazan je hemijski sastav dobijen EDS analizom kristala kompleksa zlata.



Slika 7.7.6.7 SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9

Sa slike 7.7.6.7 na kojoj je prikazan SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9 može se videti da su kristali najhomogeniji (u odnosu na ostale pH vrednosti), sitni i igličastog oblika.

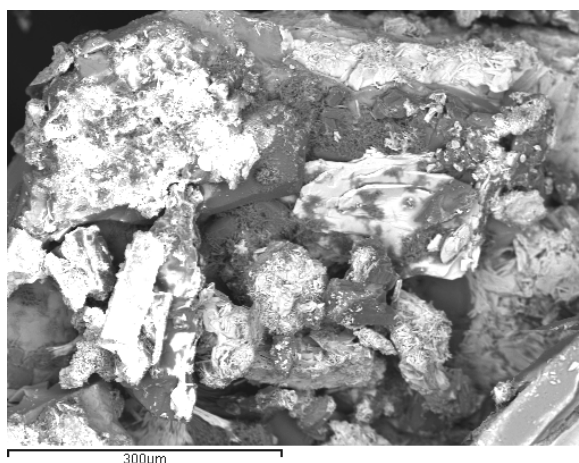


Slika 7.7.6.8 EDS snimak (a) sa spektrima EDS analiza (b, c, d i e) kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9

Tabela 7.7.6.4 Hemijski sastav kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9

Spektar	C	N	O	S	Si	Cl	K	Au	Σ
1	11,12	20,27	6,99	15,79	1,31	1,01	4,07	39,44	100,00
2	15,32	20,50	1,89	12,66	0,00	1,06	5,16	43,41	100,00
3	6,39	15,93	1,19	1,30	0,04	35,03	37,47	2,65	100,00

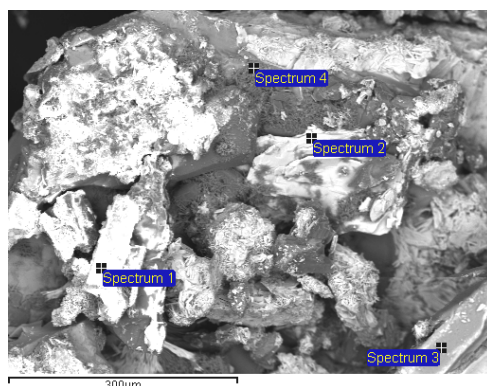
Na slici 7.7.6.9 prikazan je SE snimak a na slici 7.7.6.10 (a, b, c i d) EDS snimak sa spektrima EDS analiza kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=12. U tabeli 7.7.6.5 prikazan je hemijski sastav dobijen EDS analizom kristala kompleksa zlata na pH=12.



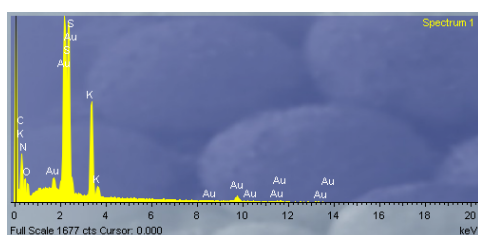
Slika 7.7.6.9 SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=12

Tabela 7.7.6.5 Hemijski sastav kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=12

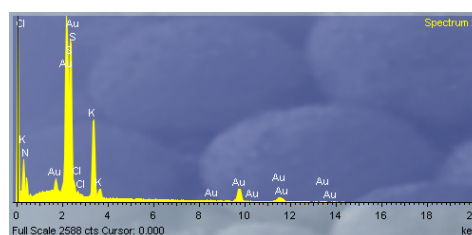
Spektar	C	N	O	S	Cl	K	Au	Σ
1	11,90	20,92	6,43	14,57	0,24	10,05	35,89	100,00
2	11,51	23,52	0,00	15,53	0,55	9,47	39,42	100,00
3	0,00	8,27	0,00	0,00	44,62	47,11	0,00	100,00
4	14,01	28,18	11,82	13,35	5,21	23,89	3,54	100,00



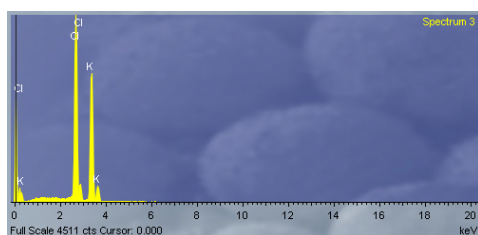
a)



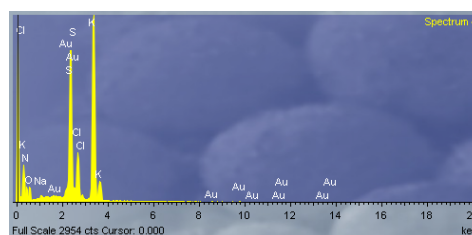
b)



c)



d)



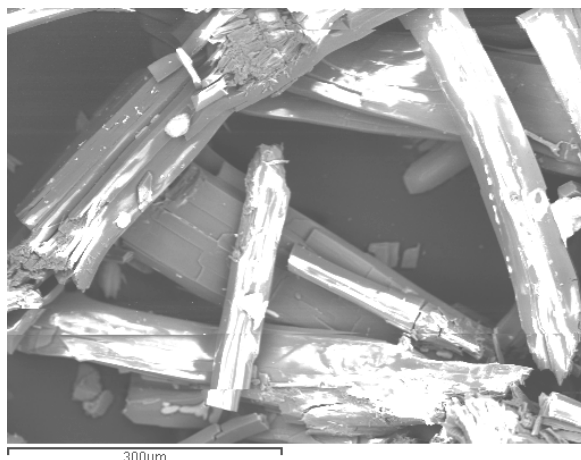
e)

Slika 7.7.6.10 EDS snimak (a) sa spektrima EDS analiza (b, c, d i e) kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=12

Sa slike 7.7.6.9 na kojoj je prikazan SE snimak kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=12 može se videti da su kristali krupni sa jasno izdvojenim oblastima. Na SE snimku se mogu jasno videti delovi sa manjim (beli kristali) i delovi sa većim sadržajem zlata (sjajni, žuti kristali). EDS analiza potvrđuje neravnomeran sadržaj zlata u pojedinim kristalima.

Na slici 7.7.6.11 prikazan je SE snimak a na slici 7.7.6.12 (a, b, c i d) EDS snimak sa spektrima EDS analiza monokristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom

dobijenih iz elektrolita na pH=9. U tabeli 7.7.6.6 prikazan je hemijski sastav dobijen EDS analizom monokristala dobijenog jedinjenja.

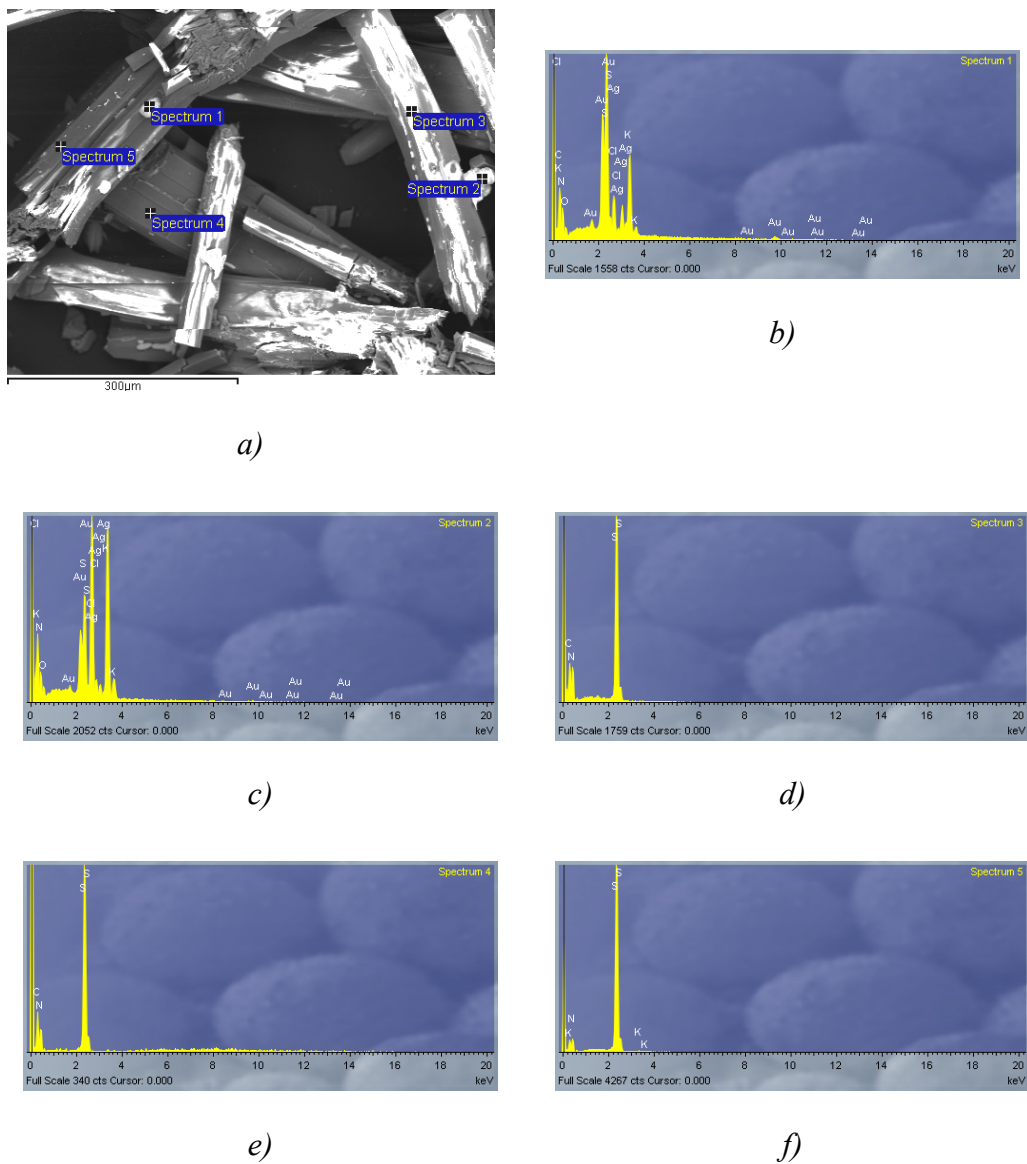


Slika 7.7.6.11 SE snimak monokristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9

Sa slike 7.7.6.11 na kojoj je prikazan SE snimak monokristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9 može se videti da su monokristali kompleksa zlata sa merkaptotriazolom igličastog oblika.

Tabela 7.7.6.6 Hemijski sastav monokristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9

Spektar	C	N	O	S	Cl	K	Ag	Au	Σ
1	15,91	28,50	4,05	12,95	3,25	6,98	5,88	22,48	100,00
2	12,79	32,34	6,10	6,29	13,24	14,91	2,66	11,67	100,00
3	23,79	55,02	0,00	19,35	0,00	0,00	0,00	1,84	100,00
4	0,00	58,04	0,00	37,41	0,00	0,66	0,00	3,89	100,00
5	18,10	45,10	0,00	33,85	0,00	0,20	0,00	2,75	100,00



Slika 7.7.6.12 EDS snimak (a) sa spektrima EDS analiza (b, c, d, e i f) monokristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9

Sa slike 7.7.6.11 na kojoj je prikazan SE snimak monokristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita na pH=9 može se videti da su monokristali kompleksa zlata sa merkaptotriazolom igličastog oblika.

U tabeli 7.7.6.7 prikazani su uporedni rezultati EDS analiza kristala kompleksa zlata dobijenih iz elektrolita na različitim pH vrednostima, monokristala i teorijski sastav dobijen na osnovu pretpostavljene hemijske formule Au-MT.

Tabela 7.7.6.7 Uporedni EDS sastav kristala analiza kristala kompleksa zlata dobijenih iz elektrolita na različitim pH vrednostima, monokristala i teorijski sastav

%	C	N	O	S	H	Au	Σ
Teorijs. sastav	15,19	20,69	6,75	13,53	1,67	42,17	100,00
pH=2	17,40	18,68	2,95	15,89	0,00	44,96	99,88
pH=4	14,74	25,16	1,78	19,70	0,00	37,34	98,72
pH=7	12,63	24,60	1,89	16,01	0,00	36,76	91,89
pH=9	15,32	20,50	1,89	12,66	0,00	43,41	93,78
pH=12	11,52	23,52	0,00	15,53	0,00	39,42	89,99
pH=9 monokris.	15,91	28,50	4,05	12,95	0,00	22,48	83,89

Rezultati EDS analize moraju se posmatrati sa sledećim ograničenjima:

- Vodonik ne može da se registruje.
- Podaci za sadržaj kiseonika su prilično nepouzdana.
- Može doći do preklapanja pikova za azot i zlato.

Iz tabele 7.7.6.7 može se zaključiti sledeće:

- Kristali Au-MT dobijeni na pH=2 sadrže nešto više zlata od teorijske (oko 2%), 2% manje azota, 2% više sumpora, 5% manje sumpora i 4% manje kiseonika i oko 2% više ugljenika.
- Kristali Au-MT dobijeni na pH=4 sadrže 37,34% zlata, 6% više sumpora, 5% više azota, dok je sadržaj ugljenika vrlo blizak teorijskom.

- Kristali Au-MT dobijeni na pH=7 sadrže 36,76% zlata, 2,5% više sumpora, 4% više azota i 3% manje ugljenika.
- Kristali Au-MT dobijeni na pH=9 sadrže 43,41 % zlata (samo 1% više od pretpostavljanog) dok su procenti ugljenika, sumpora i azota skoro jednaki teorijskim.
- Kristali Au-MT dobijeni na pH=12 sadrže 39,42% zlata, oko 2% više sumpora, 3% više azota i 4% manje ugljenika od teorijskih vrednosti.

Ukupan sadržaj elemenata koji ulaze u sastav Au-MT (Au, C, S, O, H i O) je za kristale dobijene na pH=2 i 4 skoro 100% (99,88 i 98,72%). Značajne razlike se pojavljuju na pH=7 (91,89%), na pH=9 (93,78%) i na pH=12 (89,99%). EDS analize na pH=7, 9 i 12 su pokazale prisustvo kalijuma (korišćen je KOH za korekciju pH vrednosti). Na pH=7 sadžaj kalijuma je 7,91%, na pH=9 je 8,45% i na pH=12 je 9,47.

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (EDS) kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijenih iz elektrolita pri različitim pH vrednostima pokazala je da se kristali dobijeni pri različitim pH vrednostima međusobno razlikuju po obliku, krupnoći i homogenosti. Najhomogeniji i istovremeno najsitniji kristali su dobijeni iz elektrolita na pH=9, što takođe je u korelaciji sa zaključcima da su najbolje prevlake dobijene iz elektrolita na pH=9 (Dimitrijević S. i dr., 2013b).

7.8 Uporedna karakterizacija dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz sveže sintetisnog elektrolita, elektrolita nakon stajanja od godinu dana i prevlaka dobijenih iz elektrolita formiranog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola

U ovom delu eksperimentalnog rada urađena je uporedna karakterizacija dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz:

- a) sveže pripremljenog elektrolita
- b) elektrolita nakon stajanja od godinu dana
- c) elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala auri merkaptotriazola.

Mesingane pločice dimenzija 25x30 mm su pripremljene prema postupaku opisanom u poglavlju 6.4.

Vreme pozlate je za sva tri uzorka bilo je isto a cilj je bio da se dobiju prevlake debljine 0,1 μm .

Dekoratívna pozlata je rađena pri optimalnim uslovima, datim u tabeli 7.8.1 (Dimitrijević S. i dr., 2010).

Tabela 7.8.1 Uslovi rada pri pozlaćivanju mesinganih pločica iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana stajanja i elektrolita dobijenog rastvaranjem

kristala Au-MT

Koncentracija zlata (g/dm^3)	2,5
pH	9
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	22
Katodna gustina struje (A/dm^2)	1
Jačina struja (A)	0,1
Vreme (s)	120

Poređenje prevlaka zlata dobijenih iz neposredno sintetisnog kompleksa u tečnom stanju, iz elektrolita nakon stajanja od godinu dana i prevlaka dobijenih iz elektrolita formiranog rastvaranjem kristala zlato-merkaptotriazola je izvedeno na osnovu:

- a) kontrole spoljnjeg izgleda
- b) merenja debljine
- c) merenja hrapavosti
- d) merenja mikrotvrdoće po Knoopu
- e) elektronske mikroskopije – SEM

7.8.1 Kontrola spoljnjeg izgleda prevlaka

Kontrola spoljnjeg izgleda prevlaka pokazala je da ne postoji razlika između prevlaka dobijenih iz svežeg elektrolita i elektrolita nakon stajanja od godinu dana. Prevlake su sjajne i uniformne. Prevlaka dobijena iz elektrolita dobijenog iz kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom je takođe sjajna ali je po ivicama uzorka primećena tamnija prevlaka.

7.8.2 Merenje debljine prevlaka

U tabeli 7.8.2.1 prikazane su izmerene debljine prevlaka dobijene iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana stajanja i elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala.

Tabela 7.8.2.1 Debljine prevlaka prevlaka dobijene iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana stajanja i elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala

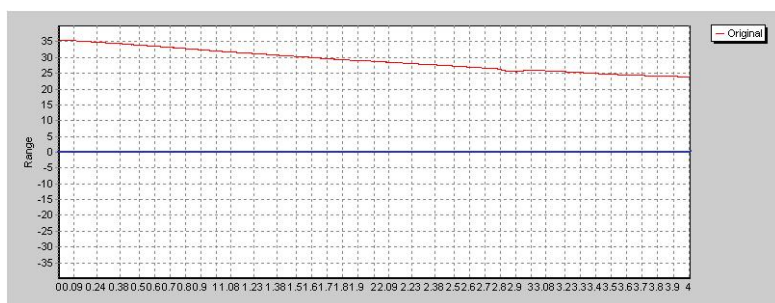
	Svež elektrolit	Elektrolit nakon godinu dana stajanja	Elektrolit dobijen rastvaranjem kristala Au-MT
Debljina prevlake (μm)	0,08 \pm 0,012	0,07 \pm 0,012	0,06 \pm 0,011

Iz tabele 7.8.2.1 u kojoj su prikazane izmerene vrednosti debljina prevlaka može se videti da je razlika u debljini prevlaka dobijenih iz svežeg elektrolita i elektrolita nakon godinu dana stajanja u granicama greške, dok je iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijena nešto tanja prevlaka. Prilikom pozlate primećeno je da je pri pozlaćivanju uzorka iz elektrolita dobijenog rastvaranjem

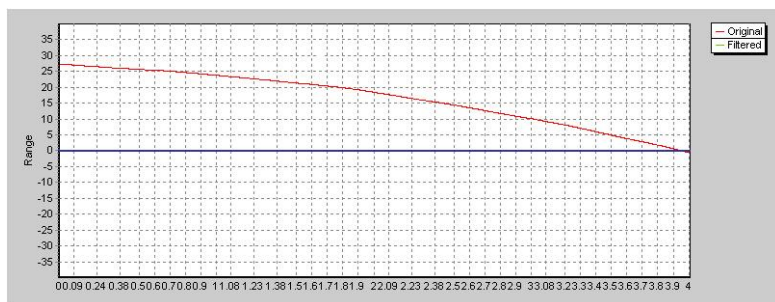
kristala depozicija zlata počela sa nekoliko sekundi zakašnjenja u odnosu na prva dva uzorka.

7.8.3 Merenje hrapavosti prevlaka

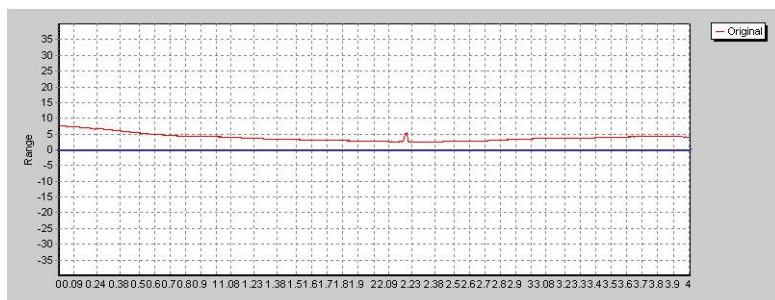
Hrapavost prevlaka je merena na rastojanju od 4 mm. Na slici 7.8.3.1 (a, b i c) prikazani su profili hrapavosti za sva tri uzora.



a)



b)



c)

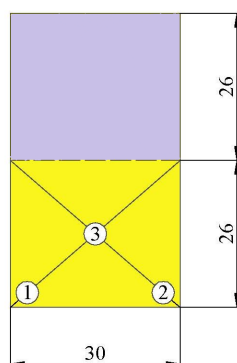
Slika 7.8.3.1 Profili hrapavosti prevlaka dobijenih iz: a) sveže sintetisanog elektrolita, b) elektrolita nakon godinu dana stajanja i c) elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala Au-MT

Sa slike 7.8.3.1 (a, b i c) na kojoj su prikazani profili hrapavosti prevlaka dobijenih iz sva tri elektrolita može se videti da je najpravnomernija prevlaka dobijena iz sveže sintetisanog elektrolita. Izmerene vrednosti aritmetičkih sredina apsolutnih vrednosti odstupanja profila (R_a) su: za prevlaku dobijenu iz svežeg elektrolita $R_a=0,056 \mu\text{m}$, za prevlaku dobijenu iz elektrolita nakon godinu dana stajanja $R_a=0,076 \mu\text{m}$ i za prevlaku dobijenu iz elektrolita pripremljenog rastvaranjem ristala Au-MT $R_a=0,038 \mu\text{m}$.

7.8.4 Merenje tvrdoće prevlaka

Svaki uzorak je podvrgnut merenju tvrdoće na tri različita mesta (leva i desna ivica uzorka i presek njegovih dijagonala), a srednja vrednost za sva tri merenja se prikazuje za svaki uzorak (tabela 7.8.4.1).

Makrofotografija pozlaćene pločice sa mernim mestima je prikazana na slici 7.8.4.1



Slika 7.8.4.1 Makrofotografija pozlaćene pločice sa označenim mernim mestima

Tabela 7.8.4.1 Mikrotvrdoća dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana stajanja i elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala

	Svež elektrolit	Elektrolit nakon godinu dana stajanja	Elektrolit dobijen rastvaranjem kristala Au-MT
HK _{sr} (MPa)	665	640	622
HK ₁ (MPa)	675	645	614
HK ₂ (MPa)	670	636	636
HK ₃ (MPa)	650	639	616

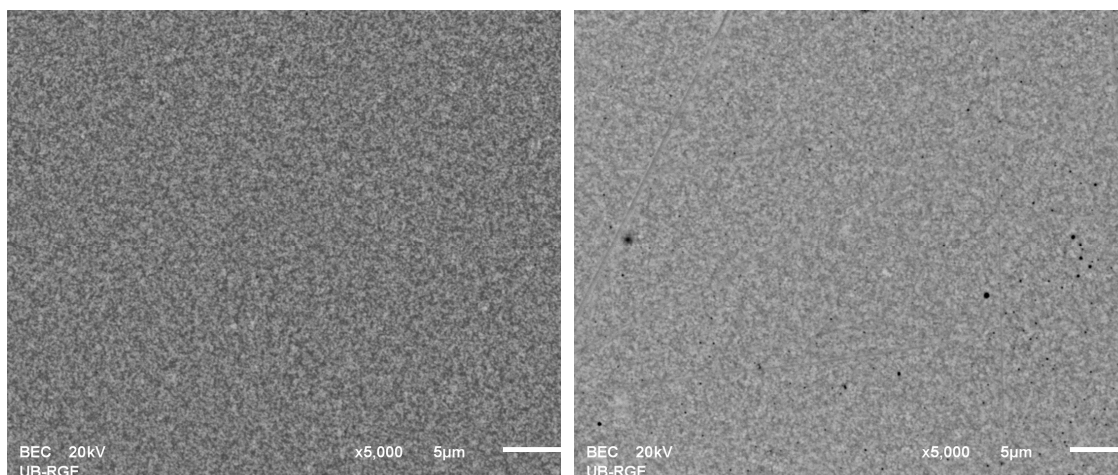
Iz tabele 7.8.4.1 u kojoj su prikazane izmerene vrednosti za mikrotvrdoću dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz svežeg elektrolita, elektrolita nakon godinu dana stajanja i iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala auri merkaptotriazola može se videti da je najveća srednja vrednost mikrotvrdoće izmerena za prevlaku dobijenu iz svežeg elektrolita ($HK_{sr} = 665$ MPa). Mikrotvrdoća prevlake dobijene iz elektrolita nakon godinu dana stajanja je nešto manja ($HK_{sr} = 640$ MPa). Najmanja vrednost mikrotvrdoće je izmerena za prevlaku dobijenu iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala auri merkaptotriazola ($HK_{sr} = 622$ MPa). Izmerene vrednosti mikrotvrdoća su u korelaciji sa vrednostima debljina prevlaka.

7.8.5 SEM sa EDS-om

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) prevlaka zlata sa energetsko-disperzivnom spektrometrijom (EDS) urađena je na SEM-u model: JOEL JSM-6610LV (princip rada opisan u poglavlju 6.2.13) za dekorativne prevlake zlata dobijene iz tri vrste elektrolita.

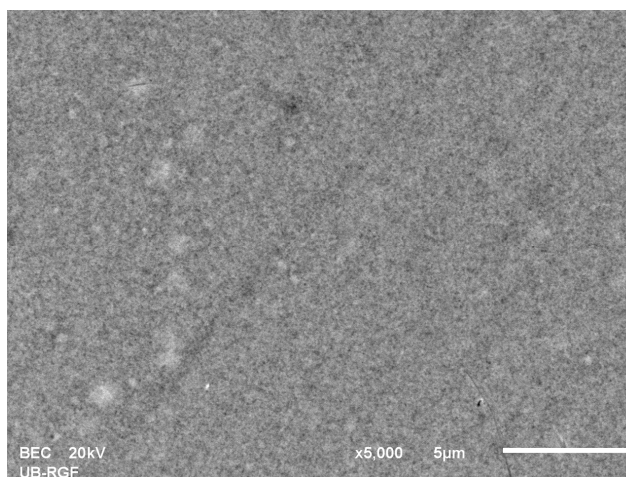
Na slici 7.8.5.1 prikazane su BSE slike za sva tri uzorka.

Sa slike 7.8.5.1 na kojoj su prikazane BSE slike površina prevlaka dobijenih iz tri vrste elektrolita može se videti da su sve površine dekorativnih prevlaka sjajne, ravnomerne sa izraženom zrnastom strukturom. Prevlaka dobijena iz sveže sintetisanog elektrolita je najravnomernija, bez defekata (slika 7.8.5.1-a). Na prevlaci dobijenoj iz elektrolita nakon stajanja od godinu dana mogu se videti tamne fleke u obliku tačkica. Ovo može biti posledica deponovanja zlata (u vidu uključaka) koje se redukovalo iz elektrolita stajanjem (slika 7.8.5.1-b). Prevlaka dobijena iz elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala kompleksa Au-MT je neravnomerna sa flekama koje su svetlije u odnosu na zlato (slika 7.8.5.1-c).



a)

b)



c)

Slika 7.8.5.1 BSE slike površina prevlaka dobijenih iz a) svežeg elektrolita b) elektrolita nakon stajanja od godinu dana c) elektrolita dobijenog rastvaranjem kristala Au-MT

Hemijski sastav prevlaka zlata dobijen EDS analizom, prikazan u tabeli 7.8.5.1, pokazuje da se pored zlata pojavljuje i nikl što je posledica "probijanja" elektrona kroz tanku prevlaku do nikla kao međuprevlake. Pored nikla može se videti i prisustvo bakra i cinka (iz mesinga). Sadržaj zlata u prevlaci je najveći kod prevlaka dobijenih iz svežeg elektrolita (64,64%) a najmanji kod prevlaka dobijenih iz elektrolita pripremljenog rastvaranjem kristala (50,45%). Sadržaj zlata u prevlaci dobijenoj iz elektrolita nakon

stajanja od godinu dana je 61,15%. Ovi rezultati su u saglasnosti sa debljinama prevlaka dobijenih iz tri vrste elektrolita.

Tabela 7.8.5.1 Hemijski sastav (EDS analiza) prevlaka zlata dobijenih iz sva tri elektrolita

Element	% (maseni) (a)	% (maseni) (b)	% (maseni) (c)
Ni	29,96	33,43	46,13
Cu	2,18	3,35	2,31
Zn	3,22	2,07	1,11
Au	64,64	61,15	50,45
Σ	100,00	100,00	100,00

8. ZAKLJUČAK

Na osnovu eksperimenata sinteze i karakterizacije elektrolita na bazi kompleksa zlata sa merkaptotriazolom izvedenih u okviru ove disertacije, može se zaključiti sledeće:

1. Elektrolit na bazi kompleksa zlata sa merkaptotriazolom, može se sintetisati u širokoj oblasti pH vrednosti od kisele do alkalne (kao i cijanidni kompleks zlata): pH=2-12. Zlato se iz ovog elektrolita može regenerisati jednostavnim taloženjem vodonik peroksidom pri čemu se oslobađa sumpor.
2. Prva fizičko-hemijska karakterizacija elektrolita urađena je primenom Ultraljubičaste-Vidljive (UV-vis) spektroskopije i Atomske Emisione Spektrometrije sa indukovano spregnutom plazmom (AAS- ICP). Apsorpcioni maksimumi dobijeni UV - vis spektroskopijom se na različitim pH vrednostima pojavljuju na različitim talasnim dužinama. Položaji apsorpcionih maksimuma na 257,6 nm i 253,6 nm za Au-MT elektrolite dobijene na pH=2 i pH=7, respektivno, bili su veoma bliski apsorpcionom maksimumu MT (248,8 nm), dok je Au-MT elektrolit na pH 9 pokazao pik na 272,0 nm, što je pomeranje koje može sugerisati da se veza između Au i MT realizovala jedino u ovom slučaju. Ovaj maksimum je blizak pikovima koji se mogu naći u literaturi za druge necijanidne elektrolite (sulfidni, tiosulfatni i tiosulfatno-sulfidni), što može biti dobar putokaz da je koordinacija Au prema MT na pH=9 uspostavljena preko atoma sumpora. AAS - ICP analiza je potvrdila predviđene koncentracije zlata u elektrolitu uz maksimalno odstupanje od 0,01 g/dm³.
3. "*In-vitro*" toksikološka ispitivanja su pokazala da su ispitivani rastvori sintetisanog elektrolita, pokazali najmanju toksičnost na pH=4, a najveću na pH=2. Usporedna toksikološka ispitivanja kompleksa zlata sa merkaptotriazolom i klasičnog alkalnog cijanidnog elektrolita su pokazala da je toksičnost organskog kompleksa zlata manja u odnosu na cijanidni elektrolit pri pH vrednostima od: pH=4, 7 i 12, veća na pH=2 dok su na pH=9 ove vrednosti približno iste.

4. Elektrohemijska karakterizacija kompleksa zlata sa merkaptotriazolom u opsegu njegove stabilnosti (pH=2-12) pri optimalno određenoj koncentraciji zlata u elektrolitu od $2,5 \text{ g/dm}^3$ i na optimalnoj pH vrednosti elektrolita od devet i koncentracijama zlata od 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 i $3,5 \text{ g/dm}^3$ urađena merenjem provodljivosti i pH vrednosti elektrolita, merenjem potencijala otvorenog kola, metodom ciklične voltometrije i snimanjem polarizacionih krivih ukazuje na razloge zbog kojih se iz elektrolita sa koncentracijom zlata od $2,5 \text{ g/dm}^3$ na pH=9 dobijaju najkvalitetnije prevlake.
5. Ispitivanja uticaja pH vrednosti elektrolita na stabilnost pri optimalnoj koncentraciji zlata u elektrolitu od $2,5 \text{ g/dm}^3$ trajala su godinu dana i pokazala su da su se u elektrolitima čija je pH=4, 7 i 12 prvi vidljivi znakovi raspadanja kompleksa pojavili nakon tri meseca ispitivanja. Na elektrolitima čija je pH vrednost dva i devet u periodu od godinu dana nisu primećene nikakve vizuelne promene ali je elektrolit čija je pH=9 pokazao najmanju promenu elektrohemijskih karakteristika.
Ispitivanja uticaja koncentracije zlata na stabilnost kompleksa zlata pri optimalnoj pH vrednosti elektrolita od devet trajala su četiri meseca i pokazala su da su se na elektrolitima sa koncentracijama zlata od 1,5 i $2,0 \text{ g/dm}^3$ prve vizuelne promene pojavljuju nakon tri meseca a kompleks se u potpunosti raspao nakon četiri meseca stajanja na sobnoj temperaturi. Na elektrolitima čija je koncentracija 2,5; 3,0 i $3,5 \text{ g/dm}^3$ u ispitivanom periodu nisu primećene nikakve vizuelne promene.
6. Ispitivanjem uticaja pH vrednosti elektrolita u opsegu njegove stabilnosti (2-12) pri optimalnoj koncentraciji zlata u elektrolitu od $C_{\text{Au}}=2,5 \text{ g/dm}^3$ na fotoosetljive slojeve utvrđeno je da su oni otporni na dejstvo elektrolita na pH vrednostima od 2, 7 i 9. Na pH=4 prve vizuelne promene se zapažaju nakon 150 s dok se na pH=12 prve promene pojavljuju već nakon 30 s. Sa mikrofotografija površina pločica se takođe može videti da su fotoosetljivi slojevi pločica najotporniji na dejstvo elektrolita na pH=2 i pH=9. Na pH = 9 fotoosetljivi slojevi na pločicama otporni su na dejstvo elektrolita pri svim ispitivanim koncentracijama zlata.

7. Optička mikroskopija kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom pokazala je da se kristali dobijeni iz rastvora različitih pH vrednosti međusobno razlikuju po boji, krupnoći i homogenosti. Najhomogeniji (po boji i krupnoći) i istovremeno najsitniji kristali su dobijeni iz elektrolita na pH=9.
8. IC spektri kristala Au-MT dobijenih iz rastvora na različitim pH vrednostima, ne pokazuju posebno značajne razlike u odnosu na IC spektar čistog MT. Glavna smernica koja ukazuje na mogućnost građenja veze između sumpora iz molekula MT i metala, prilikom formiranja jedinjenja, leži u činjenici da su karakteristične C=S trake na pH=2 i pH=9, slabijeg intenziteta u odnosu na čist MT, dok je traka koja odražava postojanje C-S-veze najintenzivnija u spektru za Au-MT na pH=9. Ova traka je nešto slabije izražena u spektru za Au-MT na pH=2, dok za Au-MT na pH=7, ona praktično potpuno izostaje. Interesantna je činjenica da je na ovoj pH vrednosti teško uočljiva i C=S traka. Uopšte, može se konstatovati da spektar jedinjenja Au-MT na pH=7 pokazuje najveće odstupanje u odnosu na spektre koji su dobijeni za pH=2 i 9, odnosno, može se reći da spektri na pH=2 i 9 reflektuju sličnu situaciju, dok spektar na pH=7 odražava mogućnost da su se u toku promene pH od 2 do 9, dešavale i neke promene među prisutnim molekulima.
9. Zaključci izvedeni na osnovu IC spektroskopije dodatno su potvrđeni snimanjem Raman spektara za jedinjenja koji su bila dobijena na pH vrednostima: 2, 4, 7, 9 i 12. Naime, neuobičajeni izgled Raman spektara snimljenih na pH vrednostima 4 i 7, bez izraženih pikova (pH=4), ili sa brojnim "šumovima" (pH=7), pruža očigledan dokaz da su se u toku ovog intervala promene pH, dešavale i promene u, ili među molekulima. Kao i u slučaju IC spektara i Raman spektri na pH=2 i 9 su pokazali najveću međusobnu sličnost, a takođe i spektar na pH=12. U odnosu na Raman spektar čistog MT, ovi spektri daju i konačnu potvrdu da je došlo do formiranja veze između metala i sumpora iz MT. U ovom smislu, pokazalo se da je metoda Raman spektroskopije, pružila korisnije podatke o strukturi formiranog jedinjenja u odnosu na IC spektroskopiju.
10. Infra crvena (IC) i Raman spektroskopija su ukazale na to da atom azota u prstenu nagrađenog jedinjenja Au-MT pri vrednostima pH=2 i 9, ostaje

protonovan, što ne ide u prilog prvobitnoj pretpostavci proistekloj iz analize UV-spektara, da je na pH=9 moguća koordinacija ne samo atoma sumpora, već i atoma azota sa zlatom. Ovo je očigledno na osnovu prisustva karakterističnih traka izraženog intenziteta u regionu visokih frekvencija koje odgovaraju vezi N-H. U prilog ovoj činjenici idu i pozicije traka iz oblasti niskih frekvencija, koje mogu da potiču i od vibracija prstena i deformacionih vibracija NH.

11. Metoda masene spektrometrije pružila je informacije koje bi se mogle pokazati najkorisnijim u razrešenju strukture formiranog jedinjenja Au-MT. Naime, maseni spektri snimljeni tehnikama: ESI i ASAP, za jedinjenje sintetisano na različitim pH vrednostima, ukazuju na mogućnost da u koordinaciju sa jonom zlata mogu da stupe ne samo molekuli merkaptotriazola, već i glicina. Na ovo naročito upućuju intenzivni pikovi molekulskih jona iz ESI-analize kompleksa u kristalnom stanju, koji se pojavljuju na visokim m/z vrednostima. Za prvi od ovih pikova se sa velikom sigurnošću može pretpostaviti da potiče od kombinacije: Au-2MT, dok se za drugi, iako ne odgovara u potpunosti zbiru masa koji potiče od kombinacije: Au-2MT-2Gly, ova kombinacija ne može u potpunosti isključiti u konačnoj formulaciji strukture jedinjenja. Ovi pikovi se takođe pojavljuju i u masenim spektrima ASAP-analize čvrstih i tečnih uzoraka kompleksa sintetisanog na pH=9, mada u mnogo slabijem intenzitetu (oblast "šumova"). ASAP-MS-analiza je otkrila i pikove slabog intenziteta koji bi mogli odgovarati fragmentu čija masa potiče od kombinacije: Au-2MT-Gly. ASAP-MS-analizom je detektovano i prisustvo pika značajnog intenziteta i kod čvrstog i kod tečnog uzorka, koji sugeriše postojanje trovalentnog Au. Međutim, maseni spektar čvrstog uzorka otkriva i pojavu pika koji može da ukaže na prisustvo jednovalentnog zlata. Ipak, ovaj pik je mnogo slabijeg intenziteta. Jedan od dominantnih pikova kod svih masenih spektara ASAP-analize, kao i spektara ESI-analize dobijenih za uzorke na pH=2, 4 i 7, je pik koji može da potiče od dva molekula merkaptotriazola (2MT), što dodatno sugeriše mogućnost formiranja disulfidnog mosta između ova dva molekula. Dodatna potvrda ovoj pretpostavci može se naći u Ramanovim spektrima uzoraka dobijenih na pH=2, 9 i 12, gde postoji pojava trake karakteristične upravo za $\nu(\text{S-S})$.

12. X-ray difraktogram za kristale kompleksa zlata sa merkaptotriazolom dobijene iz elektrolita na pH=9 ne pokazuje poklapanje sa karticama nijednog poznatog jedinjenja zlata što potvrđuje pretpostavke da se radi o potpuno novom jedinjenju.
13. Rezultati DSC/TG analize pokazuju da se gubitak mase pri zagrevanju odigrava u dva stupnja i da najveći gubitak mase potiče od gubitka sumpora.
14. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) sa energetske-disperzivnom spektrometrijom (EDS) kristala kompleksa zlata sa merkaptotriazolom pokazala je da se kristali dobijeni pri različitim pH vrednostima međusobno razlikuju po obliku, krupnoći i homogenosti. Najhomogeniji i istovremeno i najsitniji kristali su dobijeni iz elektrolita na pH=9.
15. Uporedna karakterizacija elektrohemijski staloženih dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz sveže sintetisanog elektrolita, elektrolita nakon godinu dana stajanja i elektrolita pripremljenog rastvaranjem kristala Au-MT pokazala je da prevlake dobijene iz sva tri elektrolita u potpunosti zadovoljavaju zahteve dekorativnih prevlaka.

9.LITERATURA

1. Ando S., Inoue T., Okudaira H., Takehara H., Proceedings of the 20th IEEE Intl. Electronic Manufacturing Tech. Symp., (1997), 220
2. Angerer H., Ibl N., *J. Appl. Electrochem.*, 9, (1979), 219-223
3. Arakawa K.K., *Japn. Pat. Appl.* 57174487, (1981)
4. Arsenijević S. R., *Opšta i neorganska hemija*, Naučna knjiga, Beograd, (1990)
5. Aylmore G., Muir M., *Minerals Engineering*, 14, (2001), 135–174
6. Basquias G., *Gold Bulletin*, 15(4), (1982), 124-129
7. Beattie R. W., Forshow G., Loney E. N., *Proc. IEE (London)*, B-109(21), (1962)
8. Beyer C. H., Kroger C. F., *Ama. Chem.* (1960)
9. Cheh, H. Y., Sard, R., *J. Electrochem. Soc.*, 118, (1971), 1737-1747
10. Christine I.R., Cameron B.P., *Gold Bulletin*, 27(1), (1994), 12-18
11. Chu D., Jiang R., *Solid State Ionics*, 148, (2002), 591-599
12. Chu W., Schattenburg M., Smith H., *Microelectron. Eng.*, 17, (1992), 223-226
13. Clarke M., Leeds J.M., *Trans. Inst.Met.Finish.*, 46, (1968), 81-86
14. Craig, S. E., Harr, R. E., Henry, J., Turner, P., *J. Electrochem. Soc.* 117, (1970), 1450-1456
15. Dauksher W. J., Resnick D. J., Johnson W. A., Yanof A.W., *Microelectron. Eng.* 23, (1994), 235-240
16. Despić A., *Osnovi elektrohemije*, Zavod za užbenike i nastavna sredstva Beograd, (2000)
17. Deuber J.M., Leubke H.J., '72nd Ann. Tech. Conf. Proc., Am. Electroplaters Soc., (1985) G3
18. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Alagić S., Grekulović V., Trujić V., 17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, (2013a), 165-168

19. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Alagić S., Grekulović V., Trujić V., *Electrochimica acta*, 104 (2013b), 330-336
20. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Alagić S., Grekulović V., Trujić V., XXI International Scientific and Profesional Meeting Ecological Truth, Proceedings, Bor Lake, Bor, Serbia, (2013c), 148-155
21. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Jančić-Hajneman R., Bajat J., Trujić V., Trifunović D., 43th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, Kladovo, Serbia, (2011), 440-443
22. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Jančić-Hajneman R., Bajat J., Trujić V., Trifunović D., 44th IOC, Proceedings, Bor, Serbia, (2012a), 321-325
23. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Jančić-Hajneman R., Bajat J., Trujić V., Trifunović D., 50. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd 14-15. jun (2012b), 23
24. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Jančić-Hajneman R., Bajat J., Trujić V., Trifunović D., Alagić S., International Scientific and Profesional Meeting Eco-Inst'12, Proceedings, Zaječar, Srbija, (2012c), 194-199
25. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Jančić-Hajneman R., Bajat J., Trujić V., Trifunović D., Temperature effect on the decorative gold coatings obtained from electrolyte based on mercaptotriazole – comparation with cyanide, International Journal of Materials Research, [ISSN: 1862-5282, IF=0,691], (2013d), accepted
26. Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., Jančić-Hajneman R., Trujić V., Trifunović D., First Metallurgical and Materials Engineering Congress of South East Europe (MME SEE 2013), Proseedings and book of abstracts, Belgrade, Serbia, (2013e), 334-340
27. Dimitrijević S., Trujić V., Rajčić-Vujasinović M., 13th International Research TMT 2009., Proceedings, Hammamet, Tunisia, (2009a), 893-895
28. Dimitrijević S., Trujić V., Rajčić-Vujasinović M., 14th International Research TMT 2010., Proceedings, Mediterian Cruise, (2010a), 669-671

29. Dimitrijević S., Trujić V., Rajčić-Vujasinović M., 42th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, Kladovo, Serbia, (2010b), 294-297
30. Dimitrijević S., Trujić V., Rajčić-Vujasinović M., Međunarodni naučno-stručni skup Energetske tehnologije - 2009., Zbornik radova, Vrnjačka banja, (2009b), 124-128
31. Dimitrijević S., Trujić V., Rajčić-Vujasinović M., Trifunović D., Stamenković Lj., 40th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, Sokobanja, (2008), 458-466
32. Duva R., Foulke D. G., *U. S. Patent 3*, (1964)
33. Duva R., Simonian, A., *U. S. Patent 3*, (1971)
34. Đorđević S., Metalne prevlake, Tehnička knjiga, Beograd (1990)
35. Đorđević S., Maksimović M., Pavlović M., Popov K., Galvanotehnika, Tehnička knjiga, Beograd, (1998)
36. Edson G., Gold Electroplating, *U. S. Patent 3*, (1969)
37. Elektroliza-Fabrika soli metala, Upustvo za rad – AUROCIN DPB, Bor (1996)
38. Elektroliza-Fabrika soli metala, Upustvo za rad –HEMOBEL HOMB, Bor (1996)
39. Elektroliza-Fabrika soli metala, Upustvo za rad – HEPOC, Bor (1996)
40. Elektroliza-Fabrika soli metala, Upustvo za rad – NISAL EXTRA, Bor (1996)
41. Emsley J., *The Elements*, 2nd ed. Clarendon Press: Oxford, (1992)
42. Fairweather W. A., *Met. Finish.*, 64, (1986), I5
43. Finkelstein, N. P., Hancock, R. D., "E°/E° Diagrams, National Institute of Metallurgy, South Africa, NIM Report No. (1970), 1153
44. Fletcher A., Moriarty W.L., *U.S. Pat.*, 4168214, (1979)
45. Foster F. G., *ASTM Spec. Tech. Pub.*, 319, (1963), 13-19
46. Freedman E., Shea J.N, U.S. Pat. 3598706, (1971)

47. Gabe D.R., *Trans. Inst. Met. Finish.*, 75, 1997, 101-107
48. Gadelmawla E.S., Koura M.M., Maksoud T.M.A., Elewa I.M., i Soliman H. H., *Journal of materials Processing Technology*, 123, (2002), 133-145
49. Gardiner D. J., *Practical Raman spectroscopy*, Springer-Verlag, (1980)
50. Gemmler A., Keller W., Ritcher H. i Ruess K., *Plat. Surf. Finish.* 81(8), (1994), 52-56
51. Green T. A., *Gold Bulletin*, 40(2), (2007), 105-114
52. Harrison J. A., Thompson J., *J. Electroanal. Chem.* 40, (1972), 113-120
53. Honma H., Hagiwara K., *J. Electrochem. Soc.* 142(1), (1995), 81-84
54. Honma H., Kagaya Y., *J. Electrochemical Soc.*, 140(9), (1993), L135-L137
55. Horkans J., Romankiw L., *J. Electrochem. Soc.* 124(10), (1977), 1499-1505
56. <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/Raman/bands.pdf>
57. <http://www.PortableTesters.com>
58. Huettner, D. J., Sanwald, R. C., *Plating*, 59, (1972), 750-755
59. Hunt L. B., *Gold Bulletin*, 6, (1973), 16-27
60. Hydes P., Middleton H., *Gold Bull.* 12 (1979), 90-95
61. Inoue T., Io S., Okudaira H., Ushio J., Tomizawa A., Takehara H., Shimazaki T., Yamamoto H., Yokono H., *Proceedings of the 45th IEEE Electronic Components Technology Conference*, (1999), 1059-1067
62. Kato M., Niikura N., Hoshino H., Ohno I., *J. Surf. Finish. Soc. Japan*, 42, (1991), 729
63. Kato M., Okinaka Y., *Gold Bulletin*, 37(1-2), (2004), 37-44
64. Kato M., Sato J., Otani H., Homma T., Okinaka Y., Osaka T., Yoshioka O., *J. Electrochem. Soc.*, 149, (2002), C164
65. Kato M., Yazawa Y., Okinaka Y., *Proceedings of the AESF, Annual Technical Conference, Baltimor MD, 'SUR/FIN'95'*, (1995), 805

66. Khan A. A., *Plating*, 56, (1969), 1374-1380
67. Kohl P., *Modern Electroplating - Electrodeposition of gold*, (2010), 115-130
68. Kohl P., Y. Okinaka, C. Wolowodiuk, D. R. Blessington, *Plating*, 67, (1980), 50
69. Krishnakumar V. i Xavier R., *Spectrochimica Acta Part A*, 60, (2004), 709-714
70. Krulik G.A., Mandrich, N.V., *U.S. Patent*, (1993)
71. Leblanc D. J., A Thesis, McMaster University, November, (1996)
72. Lee T. W., *Corrosion Technolgy.*, (1963), 354-359
73. Leeds J.M., Clarke M., *Trans.Inst.Met.Finish.*, 47, (1969), 163-169
74. Liew M., Roy S., Scoot K., *Green Chemistry*, 5, (2003), 376-381
75. Liew M., Sobri S., Roy S., *Electochim. acta*, 51, (2005), 877-881
76. Losi S.A., Zuntini F. L., Meyer A. R., *Electrodeposition Surface Treatment*, 1(3) (1972)
77. Lowenheim F. A. Editor, *Modern Electroplating*, New York, (1974)
78. Maner A., Harsch S., Ehrfeld W., *Plat. Surf.Finish.*, 75, (1998), 60-65
79. Mason D., *Plat. Surf. Finish.* 73(5), (1986), 20-25
80. McConnell J. Scott, McConell Rose M., Hossner Loyd R., *Proceedings Arkansas Academy of Science*, 47, (1993), 69-73
81. Mentus S., Miloč U., *Odabrane metode fizičko-hemijske analize*, Fakultet za fizičku hemiju, (1992)
82. Milosavljević S., *Strukturne instrumentalne metode*, Hemijski fakultet Beograd, (1994)
83. Mitić M., *Kinetika degradacije fenolnih jedinjenja hidroksil radikalima*, Doktorska disertacija, Hemijski fakultet Niš, (2011)
84. Mohide T.P., *Gold*, Ontario, Ministry of Natural Resources, (1981), 1-275
85. Morrissey R.J., *Plating i Surface Finish*, 80(4), (1993), 75-79
86. Nobel F. I., Thomson D. W., *Plating*, 57, (1970), 469-474

87. Nobel F. I., Ostrow B. D., Thomson D.W., *Plating*, 52(10), (1965), 1289-1294
88. Oddo B., Mangioia Q., *Gazz. Chim. Ital.*, 57 (1927), 820-826
89. Ohtani Y, Saito T., Sugawara K., Shiozawa A, Yamaguchi A., Oyaizu K., Yuasa M., *J. Surface Finish. Soc. Japan* 56, (2005), 479-480
90. Ohtani Y, Saito T., Sugawara K., Shiozawa A, Yamaguchi A., Oyaizu K. i Yuasa M., *J. Surface Finish. Soc. Japan* 55, (2004), 933-936
91. Okinaka Y., Hoshino M., *Gold Bulletin*, 31(1), (1998), 3-13
92. Okinaka Y., Nakahara S., *J. Electrochemical Society*, 123(9), (1976), 1284-1289
93. Okinaka Y., *Gold Bulletin*, 33(4), (2000), 117-127
94. Okinaka Y., Koch F. B., Wolowodiuk C., Blessington D. R., *J. Electrochem. Soc.*, 125(10), (1978), 1745-1750
95. Osaka T., Kodera A., Misato T., Homma T., Okinaka Y., *J. Electrochem. Soc.*, 144(10), (1997), 3462-3469
96. Oxy Metal Industries, *GermanPat.*, DE-OS 2658003, (1976)
97. Paunović M., Schlesinger M., *Fundamentals of electrochemical deposition*, Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2006)
98. Perrin D.D., *Organic Complexing Reagents*, Joan Wiley and Sons, London, (1964)
99. Placzek G., *Handbuch der Radiologie*, Leipzig, VI(2), (1934)
100. Popov K., Đokić S., Grgur B., *Fundamental aspects of electrometallurgy*, Kluwer Academic Publishers, (2002)
101. Potts K. T., Huseby R.N., *J. Org Chem*, 31, (1966), 3528-3534
102. Puddephatt R.J., *The Chemistry of Gold*, 2nd impression; Elsevier Scientific Publishing Company: New York, (1980)
103. Rajčić-Vujasinović M., Trujić V., Jovanović S., Vukmirović M., Kocev J., Šapić S., Stojanović S., *Journal of metallurgy*, 4(4), (1998a), 323- 334

104. Rajčić-Vujasinović M., V. Trujić, M. Vukmiović, S. Jovanović, J. Kocev, S. Šapić, S. Stojanović, XXX Oktobarsko savetovanje sa međunarodnim učešćem, Zbornik-Proceedings, Knjiga II, 1-3 Oktobar, Donji Milanovac, (1998b), 61-65
105. Rapson W. S., Groenewald T., Gold usage, Academic Press, London-New York-San Francisco, (1978), 196-270
106. Ren X.M., Zelenay P., Tomas S., Davey J., Gottesfeld S., *Power Sources*, 86, (2000), 111-116
107. Reynolds R. J.; Thompson K. C., Atomic absorption, fluorescence, and flame emission spectroscopy: a practical approach, New York: Wiley, (1978)
108. Roy S., *ECS Transactions*, 16(36), (2009), 667-672
109. Sato J., Kato M., Otani H., Homma T., Okinaka Y., Osaka T. i Yoshioka O., *J. Electrochem. Soc.*, 149, (2002), C168-C172
110. Schneider E. B. Lindell M. E. (Litton Systems Inc.), U. S. Patent, (1969)
111. Schwedt G., The Essential Guide to Analytical Chemistry. NY: (Original Work Published 1943), (1997)
112. SEM LAB – Laboratorija za skenirajuću elektronsku mikroskopiju, RGF Beograd, Upustvo za rad, Beograd, 2011.
113. Shalini N. T., Sharma V. K., *Rev. Roum. Chim.*, 56(3), (2011), 189-196
114. Simon F., Kuhn W., Proceedings of the AESF Technical Conference SUR/FIN, '99, American Electroplaters and Surface Finishers Society, (1999), 373
115. Smith E., Dent G., Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach (1st ed ed.). (2005)
116. Smith P. T., *U. S. Patent 3*, (1962)
117. Spreter, V., i Mermillod, J., *U. S. Patent 2*, (1955)
118. Stevanović M., Sinteza, karakterizacija i degradacija poli(DL-laktid-koglikolid) nanosfera koje sadrže askorbinsku kiselinu, Doktorska disertacija, (2008)

119. Stević Z., Rajčić-Vujasinović M., Sistem za elektrohemijska ispitivanja na bazi PC i LabVIEW paketa, *Hemijska industrija*, 61(1), (2007), 1-6
120. Stojanović Z., Hidrotermalna sinteza nanostrukturnih oksidnih prahova i njihova karakterizacija, Magistrski rad, Tehnološko-metalurški fakultet Beograd, (2009)
121. Sullivan A., Kohl P., *J. Electrochem. Soc.*, 144(5), (1997), 1686-1690
122. Sun W., Ivey D.G., *Materials Science i Engineering*, B65, (1999), 111-122
123. Štrbac D., Karakterizacija metal-halogenidnih tankih filmova sistema Cu-AsSeIz, Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, Novi Sad, (2011)
124. Todorović M., Optičke metode instrumentalne analize, Hemijski fakultet, Beograd, (1997)
125. Trujić V., Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., *Bakar*, 1(35), (2010), 28-37
126. Trujić V., Dimitrijević S., Rajčić-Vujasinović M., *Bakar*, 1(34), (2009), 93-100
127. Vukmirović M., Nikolić M., Zbornik radova - Naša ekološka istina, '95. 17, (I) (1995), 113-116
128. Wang X., Issaev N. i Osteryoung J., *J. Electrochem. Soc.*, 145(3), (1998), 974-981
129. Watanabe H., Hayashi S. i Honma H., *J. Electrochem. Soc.*, 146(2), (1999), 574-579
130. Wilkinson P., *Gold Bull.*, 19(3), (1986), 75-81
131. Winters E. D., *Plating*, 59, (1972), 104-146
132. Wrzosek B. i Bukowska J., *J. Phys. Chem.*, 111, (2007), 17397-17403
133. Zahavi J., *Met. Finish.*, 83, (1980), 61-67
134. Zilske W., *GermanPat.*, DE-OS 3012999 A1, (1981)
135. Živković Ž., Dobovišek B., Diferencijalno termijska analiza: Teorija i primena, Tehički fakultet Bor, (1984)

Biografija

Ime i prezime: Silvana B. Dimitrijević

Adresa: ul. Međeda Useinovića 38, 19210 Bor

Telefon: 030 441 871; 0606277888

e-mail: silvana.dimitrijevic@irmbor.co.rs

Mr Silvana Dimitrijević rođena Jovanović, rođena je 26.08.1972. godine u Boru. Srednju školu završila je u Boru 1991. godine. Diplomirala je na Tehničkom fakultetu u Boru 1997. godine, sa srednjom ocenom 8,03 na Smeru za ekstraktivnu metalurgiju. Na istom fakultetu završila je postdiplomske studije na odseku za Metalurško inženjerstvo, oblast Elektrometalurško inženjerstvo, gde je 05.12.2011. odbranila magistarsku tezu sa temom "Karakterizacija dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz elektrolita na bazi merkaptotriazola". U Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru radi od 01.06.1998. Od 2008. radi na radnom mestu: vođenje procesa elektrolize u Sektoru za specijalnu proizvodnju a od 01.05.2011. kao Istraživač saradnik u Sektoru nauka i naučno istraživački projekti.

Profesionalno iskustvo:

Organizacija	Od (god.)	Do (god.)	
Osnovna škola "3. oktobar" Bor	01.09.1997.	31.12.1997.	Nastavnik fizike
Institut za bakar Bor	01.06.1998.	26.02.1999.	Inženjer pripravnik
Institut za bakar Bor	26.02.1999.	17.03.2005.	Istraživač pripravnik
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor	17.03.2005.	10.06.2010.	Stručni saradnik
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor	10.06.2010.	10.01.2012.	Viši stručni sardanik
Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor	10.01.2012.	i sada	Istraživač saradnik

Do sada je radila na poslovima:

- Osvajanje tehnologija za proizvodnju neorganskih soli i hemikalija p.a. kvaliteta
- Vođenje procesa elektrolitičke rafinacije anoda sa povećanim sadržajem plemenitih metala
- Poslovi projektovanja – studije, glavni projekti i projekti izvedenog stanja
- Dobijanje rodijuma visoke čistoće
- Poslovi razvoja hidrometalurških procesa pripreme i prerade elektronskog škarta
- Rekonstrukcija postojeće linije i uvođenje nove linije u laboratoriji za Elektrolitičku rafinaciju anoda sa povećanim sadržajem plemenitih metala
- Uvođenje QMS-a
- Projekti MNTR 19036, 34024 i 34004

Udata je i ima dvoje dece.

Objavila je 9 radova u časopisima sa SCI liste, 17 radova u domaćim časopisima van SCI liste, 47 saopštenja na međunarodnim i 12 saopštenja na konferencijama nacionalnog značaja, autor je i koautor 10 tehničkih rešenja i 9 studija i projekata.

Oblast interesovanja: dekorativne prevlake zlata, elektrolitička rafinacija bakra, prerada elektronskog škarta, dobijanje platinskih metala visoke čistoće.

Radovi iz doktorske disertacije:**M21- rad u vrhunskom međunarodnom časopisu**

1. **Silvana Dimitrijević**, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Sladjana Alagić, Vesna Grekulović, Vlastimir Trujić, Formulation and characterization of electrolyte for decorative gold plating based on mercaptotriazole, *Electrochimica acta*, 104 (2013) pp. 330-336, [ISSN: 0013-4686, IF(2013)=3,777]

M22-rad u istaknutom međunarodnom časopisu

1. **Silvana B. Dimitrijević**, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Radmila M. Jančić-Hajneman, Jelena B. Bajat, Vlastimir K. Trujić, Dejan D. Trifunović, Temperature effect on the decorative gold coatings obtained from electrolyte based on mercaptotriazole – comparison with cyanide, *International Journal of Materials Research*, [ISSN: 1862-5282, IF=0,691], accepted, <http://www.hanser-library.com/toc/ijmr/0/0>

M33 – Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. **S. Dimitrijević**, M. Rajčić-Vujasinović, R. Jančić-Hajneman, J. Bajat, V. Trujić, D. Trifunović, Temperature effect on surface roughness of decorative gold coatings, 43th International October Conference on Mining and Metallurgy, Proceedings, October 2011., Kladovo, Serbia, ISSN: 978-86-80987-87-3, pp. 440-443
2. **S. Dimitrijević**, M. Rajčić-Vujasinović, R. Jancic-Hajneman, D. Trifunović, J. Bajat, V. Trujić, S. Alagić, Non - cyanide electrolytes for gold plating - a review of recent developments, International Scientific and Profesional Meeting Eco-Ist'12, Proceedings, 30.05.-02.06.2012. Zaječar, Srbija, ISBN: 978-86-80987-98-9, COBISS.SR-ID: 19115444, pp.194-199

3. **Silvana B. Dimitrijević**, Mirjana M. Rajčić -Vujasinović, Radmila M. Jančić-Hajneman, Jelena B. Bajat, Vlastimir K. Trujić, Dejan D. Trifunović, The effect of additive on the surface roughness of decorative gold coatings, 44th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor, Serbia 1st - 3rd October 2012, ISBN: 978-86-7827-042-0, COBISS.SR-ID: 193388812, pp. 321-325
4. **Silvana Dimitrijević**, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Slađana Alagić, Vesna Grekulović, Vlastimir Trujić, Chemical and electrochemical characterization of gold complex based on mercaptotriazole in alkaline media, XXI International Scientific and Professional Meeting Ecological Truth, Proceedings, 04.-07.06.2013., Bor Lake, Bor, Serbia, ISBN 978-86-6305-007-5, COBISS.SR-ID 198699020, pp.148-155
5. **Silvana Dimitrijević**, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Slađana Alagić, Vesna Grekulović, Vlastimir Trujić, Chemical and electrochemical characterization of gold complex based on mercaptotriazole in acid media 17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, 10-11 September 2013, ISSN: 1840-4944, pp. 165-168
6. **Silvana B. Dimitrijević**, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Radmila M. Jančić-Hajneman, Jelena B. Bajat, Vlastimir K. Trujić, Dejan D. Trifunović, Current density and temperature on microhardness of decorative gold coatings obtained from the auri-mercaptotriazole – comparison with cyanide, First Metallurgical and Materials Engineering Congress of South East Europe (MME SEE 2013), Proceedings and book of abstracts, May 23-25. 2013., Belgrade, Serbia, ISBN: 987-86-87183-24-7, pp. 334-340

7. **Silvana B. Dimitrijević**, Radmila M. Jančić-Hajneman, Jelena B. Bajat, Vlastimir K. Trujić, Dejan D. Trifunović, The effects of pH value and additive on microhardness of decorative gold coatings obtained from the auri-merkaptotriazole, 45th International October Conference on Mining and Metallurgy, Bor Lake, Serbia, ISBN: 978-86-6305-012-9, COBISS.SR-ID 201860108, pp. 140-143

M64 - Saopštenje sa skupu nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. **Silvana B. Dimitrijević**, Mirjana M. Rajčić-Vujasinović, Radmila M. Jančić-Hajneman, Vlastimir K. Trujić, Dejan D. Trifunović, Uticaj pH vrednosti ratvora za taloženje na hrapavost dekorativnih prevlaka zlata, 50. Savetovanje Srpskog hemijskog društva, Beograd 14.-15. jun 2012., ISBN 978-86-7132-048-1, COBISS.SR-ID 191196940, str. 23
2. **Silvana Dimitrijević**, Mirjana Rajčić-Vujasinović, Radmila Jančić-Hajneman, Jelena Bajat, Vlastimir Trujić, Dejan Trifunović, Current density effect on the surface roughness of decorative gold coatings, XXII Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, Book of Abstrakt, Sept. 05 – 09. 2012. Ohrid, EL-18

M72 Magistarski rad

Silvana Dimitrijević (Jovanović), "Karakterizacija dekorativnih prevlaka zlata dobijenih iz elektrolita na bazi merkaptotriazola", Tehnički fakultet, Bor, 2011.

Tehnička i razvojna rešenja – M80**M83**

1. Vlastimir Trujić, **Silvana Dimitrijević**, Suzana Dragulović, Dejan Trifunović, Mirjana Rajčić - Vujasinović, Mirko Vukmirović, Dekorativna pozlata iz necijanidnog elektrolita na bazi organskog kompleksa zlata sa merkaptotriazolom, Projekat TR 19036, 2008.-2010.
2. Vlastimir Trujić, **Silvana Dimitrijević**, Suzana Dragulović, Dejan Trifunović, Mirjana Rajčić - Vujasinović, Mirko Vukmirović, Tvrda pozlata iz necijanidnog elektrolita na bazi organskog kompleksa zlata sa merkaptotriazolom, Projekat TR 19036, 2008.-2010.

Projekti***MNTR – M 87***

1. Projekat TR 19036: Razvoj nove necijandne tehnologije u tvrdoj i dekorativnoj pozlati, 2008.-2010.
2. Projekat TR 34024: "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda", 2011.-2014.

Doktorska disertacija predstavlja rezultat istraživanja u okviru tekućeg projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja: "Razvoj tehnologija za reciklažu plemenitih, retkih i pratećih metala iz čvrstog otpada Srbije do visokokvalitetnih proizvoda" (broj projekta TR 34024, realizator: Institut za rudarstvo i metalurgiju Bor, rukovodilac: Prof. dr Vlastimir Trujić).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Силвана Б. Димитријевић

број уписа _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Синтеза и карактеризација електролитичког купатила за позлату на бази
комплекса злата са меркаптотриазолом**

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Бору, 18.11.2013.



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Силвана Б. Димитријевић

Број уписа _____

Студијски програм Металуршко инжењерство

Наслов рада: **Синтеза и карактеризација електролитичког купатила за позлату на бази комплекса злата са меркаптотриазолом**

Ментор проф. др Мирјана Рајчић – Вујасиновић

Потписани: Силвана Б. Димитријевић.

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Бору, 18.11.2013.



Прилог 3.**Изјава о коришћењу**

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

**Синтеза и карактеризација електролитичког купатила за позлату на бази
комплекса злата са меркаптотриазолом**

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

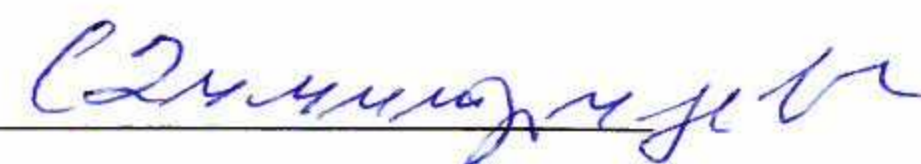
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство – некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

У Бору, 18.11.2013.

Потпис докторанда



1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.