



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



Nataša Vukićević

**ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE NIOBIJUMA IZ
FLUORIDNIH RASTVORA I HLOOROALUMINATNIH
RASTOPA NA STAKLASTOM UGLJENIKU, PLATINI I ZLATU**

Doktorska disertacija

Novi Sad, 2017

Doktorska disertacija pod nazivom „*Elektrohemijsko taloženje niobijuma iz fluoridnih rastvora i hlороaluminatnih rastopa na staklastom ugljeniku, platini i zlatu*“ je rađena u Centru za elektrohemiju, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerziteta u Beogradu.

Zahvaljujem mentoru dr Ljiljani Jovanović, redovnom profesoru Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na pomoći koju mi je pružila tokom izrade ovog rada, korisnim savetima i sugestijama.

Iskreno zahvaljujem mentoru dr Vesni Coetković, naučnom saradniku IHTM-a, na pomoći u svim fazama izrade disertacije, višegodišnjem strpljenju u radu sa mnom, usmeravanju i konstantnoj podršci još od osnovnih studija.

Zahvaljujem se dr Đendi Vaštag, redovnom profesoru Prirodno – matematičkog fakulteta u Novom Sadu, za pokazano interesovanje i spremnost da učestvuje u komisiji.

Profesoru dr Jovanu Jovićeviću dugujem naročitu zahvalnost što me je uveo u svet elektrohemijske i bez čije pomoći i korisnih saveta tokom eksperimentalnog rada i pisanja teze ovaj rad ne bi bio moguć. Takođe sam mu zahvalna na strpljenju koje je pokazao tokom rada sa mnom.

Profesoru dr Jasmini Stevanović, naučnom savetniku IHTM-a najiskrenije se zahvaljujem na interesovanju, podršci i spremnosti da učestvuje u komisiji.

Zahvaljujem se Tanji Barudziji, istraživaču saradniku, CIV Vinča – Beograd, na XRD analizama i na pomoći pri tumačenju tih rezultata. Zahvaljujem se i dr Željku Radovanoviću, višem stručnom saradniku NHT TMF, na SEM i EDS analizama.

Na kraju, neizmernu zahvalnost dugujem roditeljima, sestri i Vladi za oslonac, razumevanje i svu podršku pruženu tokom mog školovanja.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	3
2.1. Elektrohemijsko taloženje metala	3
2.1.1. <i>Formiranje adatoms (adjona)</i>	4
2.1.2. <i>Putevi ugradnje adatoms/adjona</i>	5
2.1.3. <i>Elektrokristalizacija</i>	7
2.1.4. <i>Rast kristala na stepenicama (slojevima)</i>	8
2.1.5. <i>Rast kristala na dislokacijama</i>	10
2.1.6. <i>Rast kristala nukleacijom</i>	11
2.1.6.1. <i>Klasična teorija nukleacije</i>	11
2.1.6.2. <i>Atomistička teorija nukleacije</i>	13
2.1.7. <i>2D i 3D nukleacija</i>	14
2.1.8. <i>Elektrotaloženje metala pri potpotencijalu i natpotencijalu</i>	17
2.1.9. <i>Elektrotaloženje metala pri potpotencijalu (UPD)</i>	19
2.2. Legure	20
2.2.1. <i>Klasifikacija legura</i>	20
2.2.1.1. <i>Eutektičke legure</i>	20
2.2.1.2. <i>Legure tipa čvrstih rastvora</i>	21
2.2.1.3. <i>Legure sa međufazama</i>	23
2.2.1.4. <i>Legure sa intermetalnim jedinjenjima</i>	23
2.2.2. <i>Elektrohemijsko taloženje legura - kodepozicija</i>	24
2.2.2.1. <i>Difuzija u čvrstom stanju</i>	26
2.2.2.2. <i>Veza između slobodne energije formiranja taloga i njenog elektrohemijskog potencijala</i>	28
2.3. Elektrohemija rastopa	29
2.3.1. <i>Karakteristike $AlCl_3$– NaCl rastopa</i>	30
2.4. O niobijumu	31
2.4.1. <i>Elektrohemijsko ponašanje niobijuma u rastvorima</i>	32
2.4.2. <i>Elektrohemijsko ponašanje niobijuma u organskim rastvaračima</i>	33
2.4.3. <i>Elektrohemijsko ponašanje niobijuma u jonskim tečnostima</i>	33
2.4.4. <i>Elektrohemijsko ponašanje niobijuma u rastopima</i>	34
2.5. Eksperimentalne metode ispitivanja	35
2.5.1. <i>Elektrohemijske metode ispitivanja</i>	35
2.5.1.1. <i>Linearna promena potencijala i ciklička voltometrija</i>	35
2.5.1.2. <i>Tehnika potenciostatskog pulsa (hronoamperometrija)</i>	36
2.5.1.3. <i>Metoda „otvorenog kola“</i>	37
2.5.1.4. <i>Metoda potenciodinamičke polarizacije</i>	38
2.5.2. <i>Metode karakterizacije ispitivanih uzoraka</i>	39
2.5.2.1. <i>Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)</i>	39
2.5.2.2. <i>Energetsko disperzivna spektroskopija (EDS)</i>	40
2.5.2.3. <i>Mikroskopija atomskih sila (AFM)</i>	40
2.5.2.4. <i>Difrakcija X – zraka (XRD)</i>	42

3. EKSPERIMENTALNI DEO	44
3.1. Elektrohemijski eksperimenti.....	44
3.1.1. <i>Oprema za elektrohemijske eksperimente.....</i>	44
3.1.2. <i>Elektrohemijska ćelija i elektrode</i>	45
3.1.3. <i>Priprema elektroda.....</i>	47
3.1.4. <i>Priprema elektrolita.....</i>	47
3.1.5. <i>Tehnike izvođenja elektrohemijskih eksperimenata.....</i>	49
3.1.5.1. <i>Način izvođenja eksperimenata</i>	49
3.2. Karakterizacija uzoraka.....	50
3.2.1. <i>Oprema za karakterizaciju kristalne strukture, morfologije i sastava uzoraka ...</i>	50
4. REZULTATI i DISKUSIJA.....	51
4.1. Rezultati dobijeni u fluoridnim rastvorima	51
4.1.1. <i>I – 0,01M Nb + 2M H₂SO₄ + 1,4M HF + 0,8M HNO₃.....</i>	51
4.1.2. <i>II – 0,02M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃.....</i>	54
4.1.3. <i>III – 0,05M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃.....</i>	56
4.1.4. <i>IV – 0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO₃.....</i>	60
4.1.5. <i>Diskusija dobijenih rezultata</i>	64
4.2. Rezultati dobijeni u hlороaluminatnim rastopima.....	69
4.2.1. <i>Staklasti ugljenik</i>	69
4.2.1.1. <i>Hloroaluminatni rastop kome je dodat Nb₂O₅.....</i>	69
4.2.1.2. <i>Hloroaluminatni rastop u kome je anodno rastvoren niobijum.....</i>	73
4.2.2. <i>Platina</i>	84
4.2.2.1. <i>Hloroaluminatni rastop kome je dodat Nb₂O₅.....</i>	84
4.2.2.2. <i>Hloroaluminatni rastop u kome je anodno rastvoren niobijum.....</i>	86
4.2.3. <i>Zlato</i>	96
4.2.3.1. <i>Hloroaluminatni rastop kome je dodat Nb₂O₅.....</i>	96
4.2.3.2. <i>Hloroaluminatni rastop u kome je anodno rastvoren niobijum.....</i>	98
5. ZAKLJUČAK.....	113
6. IZVOD	114
7. SUMMARY.....	118
8. LITERATURA	122
Biografija.....	132
Spisak radova i saopštenja	133
Ključna dokumentacijska informacija.....	135
Keywords documentation	137

1. UVOD

Elektrohemijsko taloženje metala i legura je od velike važnosti za čitav niz industrija. Legure dobijene elektrohemijskim taloženjem mogu se značajno razlikovati po svojim fizičko-hemijskim karakteristikama od legura istog hemijskog sastava dobijenih metalurškim (termičkim) postupcima.

Savremena industrija elektrohemijskog taloženja metala zasnovana je pretežno na upotrebi vodenih elektrolita, uglavnom zbog velike mogućnosti rastvaranja metalnih soli u vodi i visoke provodljivosti tako dobijenih rastvora. Elektrohemijsko taloženje metala i legura iz rastvora naširoko je obrađivano u literaturi [1-7]. Međutim, ne mogu se svi metali i/ili legure elektrohemijski taložiti iz vodenih rastvora. Metali kao što su Nb, Al, Mg, W, Ti i slični ne mogu se u vodenim sredinama u potpunosti prevesti iz jonskog u atomski oblik zbog svojih veoma negativnih ravnotežnih potencijala, koji su negativniji od ravnotežnog potencijala izdvajanja vodonika. Zbog potrebe taloženja navedenih i sličnih metala razvijeni su nevodeni elektroliti iz kojih bi elektrotaloženje bilo moguće, a među njima i rastopi. Prilikom razmatranja taloženja metala iz rastopa moraju se imati na umu i neke očigledne razlike u odnosu na elektrotaloženje metala iz rastvora kao što su solvatacija, brzina reakcije i potencijal standardne referentne elektrode.

Poslednjih 50 godina potreba za legurama niobijuma, pa time i za samim niobijumom, ubrzano raste [8]. Njegova specifična svojstva, otpornost prema koroziji, superprovodnost, termostabilnost i biokompatibilnost, čine ga veoma interesantnim metalom, bilo da se koristi kao osnova legure ili legirajući element. Zbog svojih karakteristika i relativno niske cene (jeftiniji je od tantala) niobijum i njegove legure imaju široku primenu u elektronskoj, automobilskoj i vasijskoj industriji, u oblastima atomske tehnike (nuklearni reaktori, akceleratori) kao i u oblasti medicine (pejsmejkeri, veštački zglobovi) [8].

Metalurški postupci za dobijanje niobijuma, najčešće aluminotermički, pri temperaturama i preko 1000 °C [9-13], kao i raznih legura niobijuma [14-19], predstavljaju skupe procese, zbog upotrebe visokih pritisaka i visokih ili jako niskih [18] temperatura.

Za elektrohemijsko taloženje niobijuma i nekih njegovih legura, uglavnom se koriste rastopi na bazi hloridnih i fluoridnih soli, koji su se pokazali kao povoljni elektroliti za elektrotaloženje [20-25]. Takođe, pored ovih rastopa soli koji zahtevaju primenu visokih temperatura (preko 500 °C), u novije vreme se radi na razvijanju elektrolita koji su stabilni i pri nižim temperaturama, tzv. jonske tečnosti. Mada su jonske tečnosti relativno povoljni mediji za elektrotaloženje niobijuma i njegovih legura, u ovim elektrolitima ti procesi još nisu dovoljno istraženi [26-28].

Proučavanje procesa elektrohemijskog taloženja metala uopšte, dovelo je do otkrivanja elektrotaloženja metala na stranim metalnim podlogama pri potencijalima pozitivnijim od Nernst -ovog potencijala za odgovarajuću trodimenzionu fazu taloženog metala [29], odnosno do elektrotaloženja pri potpotencijalima ili UPD (underpotential deposition). Uticaj vrste i osobina podloge na taloženje metala, kako pri potpotencijalima, tako i pri katodnim prenapetostima (natpotencijal), u rastvorima i rastopima još je uvek opisan samo za neke parove metala (ne i za niobijum - platina ili niobijum - zlato iz neorganskih rastopa). Međusobne interakcije monosloja i/ili taloga deponovanog metala i podloge počele su da se istražuju u poslednjih tridesetak godina. Pri tome je elektrotaloženje niobijuma iz nefluoridnih neorganskih rastopa na čitavom nizu metalnih podloga sa kojima bi pri znatno nižim temperaturama (manjim od 500 °C) moglo

doći i do formiranja binarnih legura nedovoljno istraživano. Praktičnih razloga za to ima više, ali relativno visoke temperature pri kojima postoje rastopi pojedinih metalnih soli, kao i posebni uslovi potrebni za ostvarivanje kontrolisanog elektrohemijskog sistema su među presudnima. Naravno, smanjenje temperature pri kojoj je postojan potreban rastop niobijuma, kao i mogućnost da se pri elektrotaloženju niobijum uključi u leguru sa metalnom podlogom (izabranom radnom elektrodom) u nanoprocesima koji se odigravaju u zoni njihovog dodira, dovelo bi do sintetizovanja dva procesa, dobijanja i legiranja, u jedan.

Cilj ovog rada je da se ustanovi da li i pod kojim uslovima iz fluoridnih rastvora i rastopa ekvimolarne smeše aluminijum-hlorida i natrijum-hlorida u koju je dodat niobijum-jon, dolazi do izdvajanja niobijuma na staklastom ugljeniku (u rastvorima), kao i na staklastom ugljeniku, platini i zlatu u rastopima. Takođe, cilj je i ustanoviti da li će doći do formiranja legura niobijuma sa podlogama (zlatu i platina) i da li će taloženje niobijuma biti praćeno taloženjem aluminijuma (kodepozicija) iz rastopa i hoće li doći do formiranja legura tih metala kao i onih sa zlatom i platinom.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Elektrohemijsko taloženje metala

Ispitivanje elektrohemijskog taloženja metala staro je skoro koliko i sama istorija elektrohemije. Iako je već skoro dva veka predmet, kako teorijskog tako i praktičnog izučavanja, ne postoje objašnjenja za sve fenomene koji se dešavaju prilikom elektrohemijskog taloženja metala na srodnim i/ili nesrodnim podlogama. Elektrohemijsko taloženje (elektrokristalizacija, elektrotaloženje) uključuje nukleaciju i rast kristala u elektrohemijskom sistemu pod uticajem električnog polja [2-7]. Proces elektrotaloženja metala odvija se u međufazi koju čine elektronski provodljiva podloga/jonski provodljivi elektrolit. Uopšteno, reakcija elektrohemijskog taloženja metala na srodnoj ili nesrodnoj podlozi se može predstaviti kao



i obuhvata niz stupnjevitih reakcija tokom kojih se hidratizirani (solvatizovani) jon metala M_{solv}^{z+} iz elektrolita transformiše u atom metala koji se potom ugrađuje u kristalnu rešetku podloge M. Ti stupnjevi su sledeći:

1. Formiranje adatoms (adjona) na srodnoj ili nesrodnoj podlozi, podrazumeva sledeće korake:
 - a) difuziju solvatizovanog (hidratiziranog) jona metala iz mase elektrolita do površine elektrode (odnosno, do spoljašnje Helmholtz -ove ravni elektrohemijskog dvojnog sloja);
 - b) elektrohemijski stupanj (ili stupnjevi ukoliko reakcija (1) zahteva razmenu više od jednog elektrona), koji obuhvata razmenu elektrona između površine elektrode i jona metala (redukcija), u kome nastaje skoro neutralna, delimično desolvatizovana (dehidratizovana) čestica, M_{ads} , adatom ili adjon, adsorbovana na površinu elektrode i sposobna da se kreće po površini elektrode.
2. Formiranje dvodimenzione (2D) ili trodimenzione (3D) faze nastajanjem kritičnog nukleusa (nukleacija) i rasta ili ugrađivanjem adatoms (adjona) u postojeću kristalnu rešetku podloge.

Pri elektrotaloženju ovi procesi su u tolikoj međusobnoj zavisnosti da se ne mogu jasno i oštro odvojiti jedan od drugoga i veoma je teško odrediti i pratiti njihove pojedinačne doprinose ukupnom procesu.

Do elektrotaloženja metala može doći i na srodnim (M) i na nesrodnim podlogama (S), pri čemu srodna podloga predstavlja čvrstu supstancu istog sastava kao i metal koji se taloži, a nesrodna podloga predstavlja čvrstu supstancu različitog sastava od metala M koji se taloži. Dvodimenzionalna metalna faza (2D M) predstavlja specifični adsorbat M smešten u unutrašnjoj Helmholtz -ovoj ravni električnog dvojnog sloja koji se formira u međufaznoj granici podloga/elektrolit. Trodimenziona faza (3D M) može biti ili masa faze ili malo atomsko ostrvo metala M, pri čemu se masa faze smatra beskonačno velikom u sve tri dimenzije.

Stabilnost 2D M i 3D M faza na S određene su Nernst -ovom jednačinom [30], koja opisuje termodinamičku ravnotežu za procese taloženja i rastvaranja M na i sa srodne (M), odnosno nesrodne (S) podloge. Nernst -ova jednačina koja povezuje ravnotežni potencijal metalne elektrode i njenih jona u elektrolitu [30] u svom uopštenom obliku, koji je moguće primeniti na sve vrste elektroda, data je kao:

$$E_{M/M^{z+}} = E_{M/M^{z+}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_M} \quad (2)$$

gde su: $a_{M^{z+}}$ i a_M aktiviteti oksidovanog i redukovano oblika uključenih supstanci koje se razmatraju, respektivno; R je gasna konstanta; T je apsolutna temperatura; F je Faraday -eva konstanta; $E_{M/M^{z+}}$ predstavlja Nernst -ov ravnotežni potencijal metal/ion elektrode (M/M^{z+});

$E_{M/M^{z+}}^0$ je standardni potencijal redoks para koji se razmatra, tj. potencijal koji se izmeri kada su svi aktiviteti jednaki jedinici pod uslovima koji odgovaraju standardnom stanju; z je broj razmenjenih elektrona u jednom aktu oksidacije ili redukcije posmatrane supstance.

Očigledno da (2) daje potencijal elektrode na kojoj se odigrava reakcija:



Trenutni potencijal elektrode, E , određuje smer odigravanja reakcije (1). 3D M masa faze može se katodno taložiti kada je $E < E_{M/M^{z+}}$. S druge strane, 3D M masa faze je nestabilna kada je $E > E_{M/M^{z+}}$ pa se ista anodno rastvara. Zato Nernst -ov ravnotežni potencijal, $E_{M/M^{z+}}$, predstavlja gornju granicu područja stabilnosti 3D M mase faze.

Taloženje metala odvija se pri katodnim prenapetostima, $\eta_c < 0$, tj. pri presićenosti (kada je hemijski potencijal, $\Delta\mu > 0$), a rastvaranje odvija se pri podsićenosti, $\eta_c > 0$, tj. pri anodnim prenapetostima kada je $\Delta\mu < 0$. Kristalizacionu prenapetost η_c , definisao je Vetter [31] kao:

$$\eta_c = E - E_{M/M^{z+}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M_{ads}}}{a_{0,M_{ads}}}, \quad (3)$$

pri čemu su sa $a_{M_{ads}}$ i $a_{0,M_{ads}}$ označeni aktiviteti M_{ads} kada je $E \neq E_{M/M^{z+}}$ i $E = E_{M/M^{z+}}$, respektivno. U ovom slučaju se podrazumeva da su prenos naelektrisanja, difuzija i moguće hemijske reakcije brze (koraci u jednačini 1) i da su u termodinamičkoj ravnoteži, jer tada se njihovi doprinosi u ukupnoj reakciji taloženja mogu zanemariti pa je $\eta_{ukupno} \approx \eta_c$. Presićenost i podsićenost, $\Delta\mu$, definisani su upotrebljavajući izraz za hemijski potencijal i -te komponente, $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$ (gde je μ_i^0 - standardni hemijski potencijal i -te komponente), kao

$$\Delta\mu = \mu_{M_{ads}} - \mu_{M_{0,ads}} = -zF(E - E_{M/M^{z+}}) \quad (4)$$

2.1.1. Formiranje adatoms (adjona)

Prenos hidratizanih (solvatizovanih) jona iz mase elektrolita ka međufaznoj granici elektroda/elektrolit, dešava se u skladu sa zakonima difuzije, električne migracije i hidrodinamike u rastvoru [32]. Pri ispitivanjima, najčešće se podesi sistem tako da su doprinosi migracije i hidrodinamičkog protoka zanemarljivi u odnosu na difuziju, pa se fluks jona ka elektrodi može izdraziti Fick -ovim zakonom:

$$J_D = -D \frac{dc}{dx} \quad (5)$$

gde je: D - koeficijent difuzije; c - koncentracija posmatrane supstance; x – pređeni put difuzijom po x -osi.

Da bi se odredio fluks difuzije potrebno je znati gradijent koncentracije, koji nastaje kao rezultat potrošnje jona na elektrodi. Najveći gradijent koncentracije ostvaruje se u tzv.

difuzionom sloju, čija je debljina, δ , definisana kao ona udaljenost od elektrode na kojoj koncentracija posmatranog jona dostiže 99% svoje koncentracije u masi rastvora [32].

Metalni jon u dvojni sloj (međufaznu granicu elektroda/elektrolit), prema Le Blanc -u i Kohlshütter -u [33], ulazi na mestu na kome je prvi put sa njim došao u dodir. Izračunavanja su pokazala da je velika jačina električnog polja unutar dvojnog sloja dovoljna da se metalni, delimično dehidratirani, jon zadrži u bilo kom položaju u kome se nađe unutar spoljašnje Helmholtz -ove ravni (SHR) [33].

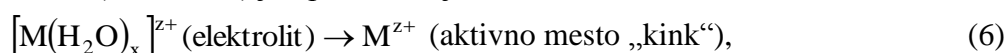
Početno stanje jona u dvojnog sloju definisano je kao delimično dehidratirani jon na nekoj udaljenosti od površine elektrode. Pod krajnjim stanjem podrazumeva se jon adsorbovan na površini elektrode koji je još uvek delimično solvativovan. Metalni jon u svom solvacionom omotaču, M_{solv}^{z+} , smešten u SHR koji na svom putu ka elektrodi uđe u elektrohemijski dvojni sloj kao delimično solvativovan, neutrališe se reakcijom sa elektronima koje mu predaje elektroda.

Teorija Bockris -a i Matthews -a objašnjava proces razmene naelektrisanja između elektrode i jona [34]. Oni smatraju da širenje jonskog kompleksa, jon - dipol rastvarača, pod uticajem elektrode izaziva pojavu novih raspoloživih kvantnih stanja u jonu, koji su energetski bliski Fermi -jevim nivoima elektrona u metalnoj elektrodi, što dovodi do relativno lakog prelaza elektrona iz metalne elektrode u jon. Na osnovu toga brzina razelektrisanja, tj. odgovarajuća gustina katodne struje, kao mera te brzine, zavisi od: broja elektrona koji poseduju energiju između E i (E+dE), a udaraju u jedinicu površine jonskog kompleksa u jedinici vremena; dela površine jonskog kompleksa na kojoj su veze jon - dipol rastvarača dovoljno napregnute da elektroni mogu da tuneliraju na energetske nivoe bliske onima koje poseduju u metalu i verovatnoće da će elektron tunelirati na energetskom nivou E.

Do promene potencijalne energije jona za vreme prelaska iz početnog u aktivirano stanje, dolazi uglavnom zbog: promena interakcije jona, elektrona i dipola rastvarača u primarnom solvacionom sloju, a može se izraziti kao funkcija udaljenosti od elektrode. Očigledno je da dolazi do pregrupisanja jednog ili više molekula rastvarača (H₂O) u spoljnjem solvacionom omotaču (što zavisi od mesta u dvojnog sloju na kome dolazi do prenosa naelektrisanja). Kako bi dolazeća potpuno ili delimično razelektrisan čestica, (adatom ili adjon), mogla da zauzme mesto na površini elektrode i da dođe do njenog taloženja, mora prethodno doći do izmeštanja molekula rastvarača sa površine elektrode. Zato treba voditi računa i o desorpciji rastvarača sa elektrode.

2.1.2. Putevi ugradnje adatoms/adjona

Solvativovani (hidratirani) jon pri taloženju iz rastvora

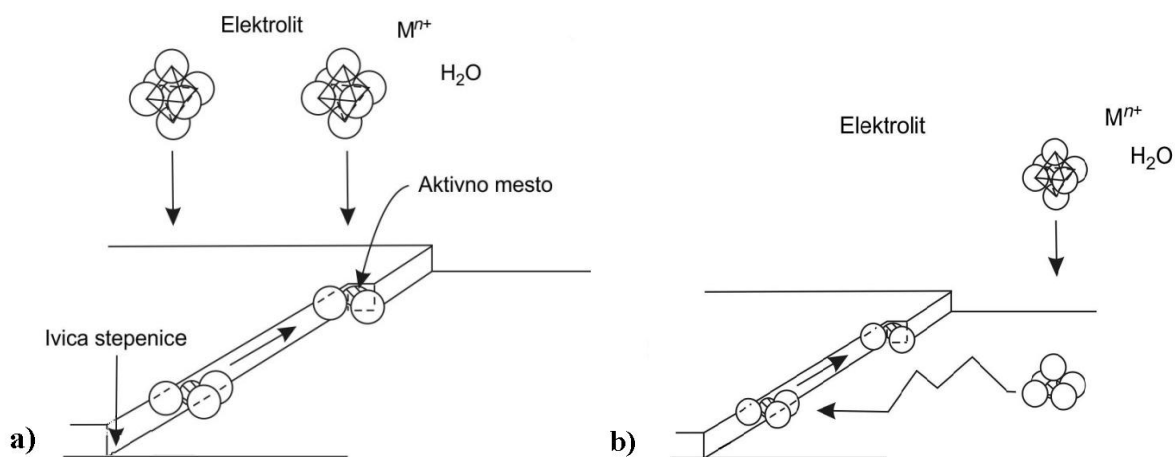


može se ugraditi u površinu elektrode na dva načina (puta) i to [32-36]:

1. Direktna put ugradnje - podrazumeva lateralno kretanje solvativovanog jona po SHR (spoljna Helmholtz -ova ravan) do mesta normalnog na mesto ugradnje u površinu elektrode. Mesto ugradnje je ili aktivno mesto ili bilo koje drugo mesto duž ivice stepenice (slika 2.1.a). U oba slučaja krajnji rezultat je M adjon/adatom u metalnoj kristalnoj rešetki podloge. U slučaju direktnog transfera do aktivnog mesta, M adjon/adatom je u polu - kristalnom položaju, pri čemu je vezan sa kristalnom rešetkom

podloge sa jednom polovinom veze jona u masi rastvora. Ustvari, M adjon/adatom pripada masi kristala, ali je i dalje delimično hidratisan (solvatizovan). Direktni put do bilo kog mesta duž ivice stepenice odvija se tako, što metalni adjon difuzijom duž ivice stepenice dolazi do aktivnog mesta (kink site), gde se ugrađuje.

- Indirektni put ugradnje - podrazumeva potpuno ili delimično razelektrisanje jona, praćeno sukcesivnim otpuštanjem dipola rastvarača, na bilo kom mestu u dvojnog sloju. Nakon razelektrisanja adatom ili adjon kreće se po površini elektrode, dok ne dođe do stepenice, a zatim duž nje do mesta ugradnje u kristalnu rešetku podloge (slika 2.1.b).



Slika 2.1. Različiti putevi prenosa i razelektrisanja jona na čvrstim elektrodama

Analizom promene potencijalne energije stanja kroz koji metalni jon prođe, od početnog do krajnjeg, može se odrediti koji je od ova dva navedena puta energetski povoljniji a time i verovatniji. Potrebno je poznavati energetske barijere u serijama uzastopnih reakcija koje ukupno sačinjavaju čin razelektrisanja i prenosa na površinu metala. U rastvoru jedinične molarne aktivnosti pri 25 °C, pod početnim stanjem se podrazumeva jon sa viškom od z elektrona u elektrodi za svaki jon koji treba da bude razelektrisan i prenesen na elektrodu. Sadržaj toplote tako definisanog početnog stanja u odnosu na krajnje stanje se predstavlja kao:

$$\Delta H_1 = \mu_1^0 + T\Delta S_1^0 \quad (7)$$

pri čemu je: $\mu_1^0 = \mu_M - RT \ln a_M^{z+}$ i predstavlja hemijski potencijal početnog stanja u odnosu na hemijski potencijal metala pri čemu je $\Delta E = 0$ (razlika potencijala jednaka nuli), a ΔS_1^0 predstavlja promenu standardne entropije za reakciju $M_{\text{rešetka}} = M_{\text{solv}}^{z+} + ze^-$. Delimično dehidratirani jon adsorbovan na površini elektrode sa dodatim z elektrona za svaki preneseni jon predstavlja krajnje stanje. Na sadržaj toplote krajnjeg stanja od velikog je uticaja koordinacioni broj prenetog jona na kristalu podloge i koordinacioni broj prenetog jona sa dipolima rastvarača u rastvoru. Što je veća interakcija sa molekulima rastvarača veća je i toplota te interakcije. Otkidanje i raspored preostalih molekula rastvarača u procesu prenosa određuje promenu potencijalne energije stanja, u zavisnosti od položaja jona. Izbor mesta na površini elektrode na kome će doći do razelektrisanja adjona zavisi i od broja molekula rastvarača, jer zahteva određenu konfiguraciju grupe jon - solvatacione ljuske koja se može smestiti na mesto ugradnje.

Pored toga, da bi adjon mogao da dođe do površine elektrode neophodno je da se sa tog mesta ukloni jedan ili više molekula rastvarača pa se mora uzeti u obzir i toplota desorpcije vode (rastvarača) sa površine elektrode.

Podrazumeva se da treba poznavati energetske barijere uzastopnih reakcija koje ukupno sačinjavaju proces razelektrisanja i prenosa na površini metala. Analizu alternativnih puteva na toj osnovi izveli su Bockris i Conway [35] i došli su do sledećih zaključaka:

1. Prenos naelektrisanja najčešće se odigrava na kristalnim ravnima (indirektni put), jer su za direktan put prenosa u mesto ugradnje potrebne mnogo veće energije aktivacije.
2. Proizvod prenosa naelektrisanja je adjon (jon koji se razelektriše na površini elektrode), a ne adatom (vrsta koja na elektrodu dolazi neutralna), jer je energija aktivacije za dobijanje neutralne čestice isuviše velika da bi dozvolila značajnije brzine prenosa, a koje su inače eksperimentalno zapažene.
3. Viševalentni joni neutrališu se u koracima jednoelektronske razmene, jer su toplote aktivacije simultanog prenosa dva ili više elektrona vrlo visoke. Za metale čije se gustine struje izmene odnose kao:

$$i_{0_1} > i_{0_2} > i_{0_3}$$

toplote aktivacije prenosa naelektrisanja i prenosa ka elektrodi se odnose kao:

$$\Delta H_1 < \Delta H_2 < \Delta H_3$$

Iz navedenog se može videti značajan uticaj morfologije čvrste površine elektrode, na kojoj dolazi do razelektrisanja, na brzinu tog razelektrisanja.

Adsorbovana delimično razelektrisana i delimično solvativovana čestica može površinskom difuzijom da se kreće do mesta ugradnje. I za taj proces je potrebna energija koja se mora uzeti u obzir pri izračunavanju i određivanju pogodnog puta razelektrisanja i prenosa.

Pri razmatranju mesta razmene naelektrisanja Despić smatra da treba uzeti u obzir i konačnu verovatnoću odigravanja tog događaja i na mestima kao što su ivica i rogalj stepenice na površini metalne elektrode [37].

Određivanje sporog stupnja u sukcesivnom nizu stupnjeva od kojih se sastoji taloženje metala, vrši se na osnovu poznavanja standardnih slobodnih energija prelaznih stanja za svaki od njih. Spori stupanj definiše se kao onaj stupanj čija je standardna slobodna energija prelaznog stanja veća od bilo koje u seriji uzastopnih stupnjeva (u poređenju sa standardnom slobodnom energijom početnog stanja celokupne reakcije). Praktično, do odgovora se dolazi na osnovu zavisnosti potencijalne energije početnog stanja od udaljenosti za svako posmatrano stanje u nizu do krajnjeg stanja.

2.1.3. Elektrokristalizacija

Fundamentalni aspekt elektrokristalizacije metala direktno je vezan za problem nukleacije i rast kristala i izveden je iz koncepta kristalizacije iz pare i rastvora. Osnovni termodinamički koncept nukleacije i rasta kristala dao je Gibbs još 1878. godine [38]. Početkom dvadesetog veka taj koncept su razvili i doradili Volmer [39-41], Kossel [42], Stranski [43], Kaischew [44], Becker i Döring [45] uvodeći statistički i molekularno - kinetički pristup. Prema teorijama, nukleacija je neophodan korak ne samo za formiranje novog kristala (3D nukleacija), nego i za rast niskoindeksnih kristala formiranjem novih slojeva (2D nukleacija). Važan doprinos u razumevanju kinetike kristalizacije dale su Avrami i Loria [46, 47], koje su uzele u obzir

sudare i preklapanje individualnih difuzionih zona u procesu nukleacije i rasta. Prema Frank - ovom mehanizmu samoponavljajućih stepenica [48], rast kristala se može odvijati i pri niskim prenapetostima ako su na površini prisutne zavojne dislokacije, jer na toj površini postoji dovoljan broj polukristalnih položaja za dalji rast. Rezultat ovog procesa je rast stepenica u spiralu, tj. piramidu sa niskoindeksnim stranama. Ovu teoriju su dalje razradili Burton, Cabrera i Frank [49] uzimajući u obzir i površinsku difuziju adatomska (adjona) u procesu rasta. Stranski i Krastanov [50] su prvi pokazali da se epitaksija može javiti i na nesrodnoj podlozi uključujući i nastanak 3D ostrva na površini već nekoliko formiranih monoslojeva. Značajan doprinos u razumevanju epitaksijalnog rasta dali su Frank i van der Marwe [51] koji su uzeli u obzir neslaganja u kristalografskoj orijentaciji podloge i taloga. Teorijski koncept nukleacije i rasta kristala koji su razvili navedeni naučnici sa velikim uspehom se primenjuje i na elektrokristalizaciju. Osnovna istraživanja elektrotaloženja metala (elektrokristalizacija, elektrodeponovanje) počela su sa radovima Volmer -a tokom tridesetih godina dvadesetog veka [39-41, 52-54]. Erdey - Gruz i Volmer [52-55] prvi su prepoznali formalnu zavisnost presičenosti kao vodeću silu pri kristalizaciji iz pare i prenapetosti kao vučnu silu elektrokristalizacije. Oni su matematički predstavili zavisnost gustine struje i prenapetosti za 2D i 3D nukleaciju kontrolisanu prenosom naelektrisanja, pri stacionarnom stanju. Uticaj podloge i sastava elektrolita na proces elektrokristalizacije, koristeći monokristalne elektrode pri čemu je dolazilo do formiranja taloga u vidu dlaka (wiskers) indukovanih organskim adsorbensima ispitali su Glazunova i Gorbunova [56]. Kaischew [57, 58] je dao veliki doprinos teoriji elektrotaloženja uzimajući u obzir frekvencije dolaska i odlaska metalnih atoma na različitim mestima površine elektrode. Fischer i saradnici [59-61] predložili su korisnu klasifikaciju kompaktnih metalnih taloga na osnovu njihove mikrostrukture i morfologije. Piontelli [62, 63] je vršio intenzivna istraživanja o uticaju kristalografske orijentacije supstrata i prirode anjona na taloženja metala i na kinetiku rastvaranja homo- i heteroepitaksijalnih taloga. Gerischer [64] je odredio jonski karakter veze podloga - atomom. Fleischmann i Thirsk [65] su razvili teoriju o višeslojnoj nukleaciji i rastu u slučaju elektrokristalizacije. Intenzivna teorijska i eksperimentalna istraživanja elektrotaloženja izveli su Bockris, Damjanović i Despić [34, 66-68] koji su dali značajan doprinos razumevanju problema površinske difuzije, umnožavanju stepenica i rastu dendrita. Koristeći nove tehnike Budevski [69, 70] je kvantitativno verifikovao klasični mehanizam 2D nukleacije po prvi put. 1974. g. Milchev, Stoyanov i Kaischew [71] su razvili atomističku teoriju elektrohemijske nukleacije. Poslednje dve decenije, nove važne informacije o atomskoj strukturi i morfologiji kako supstrata tako i metalnih taloga dobijene su zahvaljujući sve razvijenijim analitičkim površinskim tehnikama, kao što su EXAFS (proširena adsorpcija X - zraka fine strukture), STM (skenirajuća tunelirajuća mikroskopija), AFM (mikroskopija atomskih sila) i druge.

2.1.4. Rast kristala na stepenicama (slojevima)

Eksperimentalno je utvrđeno da se rast kristala može odvijati na jedan od sledećih načina:

- rast na stepenicama,
- rast na dislokacijama,
- rast nukleacijom.

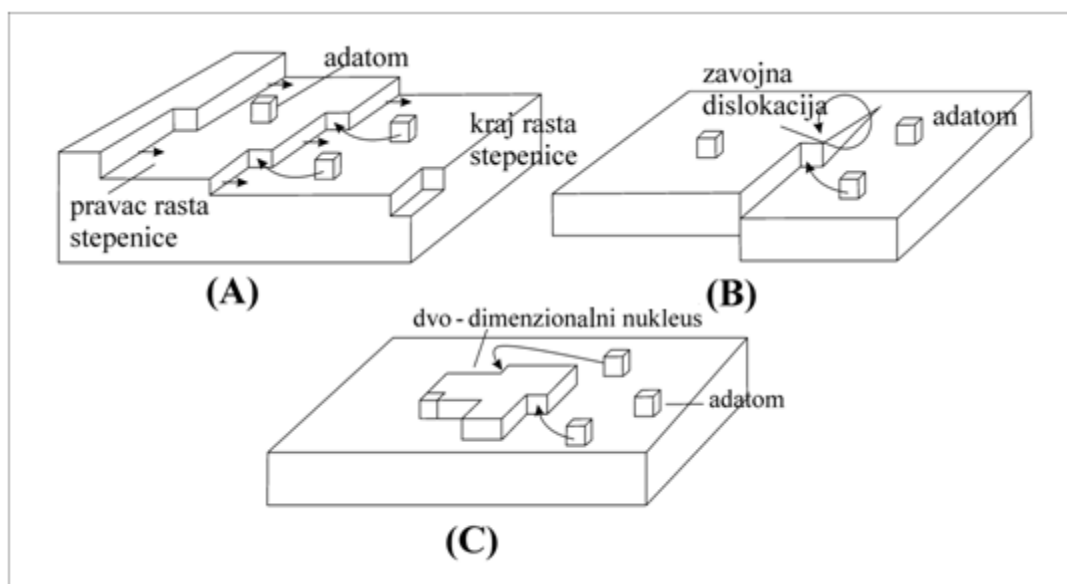
Rast kristala na stepenicama ostvaruje se na realnim površinama kristala koje su visokoindeksne, odnosno nisu gusto pakovane kristalne ravni (slika 2.2 (A)). Takve ravni sastoje

se od velikog broja monoatomskih stepenica koje predstavljaju nedovršenu kristalografsku ravan. Novodošli atom najlakše se može ugraditi u tako nedovršenu kristalnu ravan, jer u stepenicama koje je sačinjavaju postoje termodinamičke fluktuacije koje stvaraju diskontinuitete tj. „aktivna mesta“. U unutrašnjosti kristala sile međusobnih privlačenja atoma koji ga čine su kompezovane od strane susednih atoma, ali na površini to nije slučaj. Sila privlačenja novodošlih atoma/adjona raste od stepenica ka ivicama i najizraženija je u rogljevima izložene površine, što znači da je na tim mestima energija eventualne nove veze najveća. Smanjenje sadržaja energije uopšte biće veće što je veći broj atoma koji su međusobno povezani nakon ugradnje u rešetku. To znači da atom ulazi u kristalnu rešetku na mesto susedno onom na kome se neposredno pre njega prethodni atom već ugradio, jer je tu okružen sa najvećim brojem suseda, a njegovo priključenje ne menja konfiguraciju oko narednog slobodnog mesta. Ugradnja na takvom mestu može se ponavljati sve dok niz atoma ne dostigne kraj kristalne površine, ili dok na neki drugi način ne bude zaustavljen (npr. adsorpcija stranih čestica). Ovakva mesta se formiraju u samoponavljajućem koraku. Statistički posmatrano, pošto je situacija oko ovakvog mesta na površini kristala energetski najpovoljnija za rast, rešetka kristala će biti nastavljena na njemu. Veoma visoka koncentracija polukristalnih položaja, tj. aktivnih samoponavljajućih mesta u stepenicama ukazuje na brzi rast stepenastih visokoindeksnih ravni, koje za sobom ostavljaju savršene niskoindeksne ravni (idealne kristale). Tako sa vremenom kristal postaje ograničen ravnima niskog indeksa.

Površina metalne katode se može opisati opštom slikom kao niskoindeksna površina koja podrazumeva postojanje polukristalnih položaja, stepenica, adsorbovanih vrsta na ravnim površinama i stepenicama, itd. Naravno, broj polukristalnih položaja je najveći na stepenicama. Kristal metala na elektrodi raste prvenstveno ugradnjom adjona (direktno ili uz pomoć površinske difuzije) u već postojeće stepenice na elektrodi [3, 50, 51, 65, 69, 72].

Proces elektrokristalizacije, uopšteno, koji se odvija preko stepenica rasta, može biti:

- aktivaciono kontrolisan, tj. elektrohemijском prenapetošću pri čemu je najsporiji korak razelektrisanje jona,
- kontrolisan zapreminskom difuzijom iz elektrolita, tj. difuzionom prenapetošću, transport materijala iz elektrolita ka površini elektrode je najsporiji korak,
- kontrolisan površinskom difuzijom, kada je transport adjona po površini ka mestima rasta najsporiji korak,
- kontrolisan ugradnjom u mesta rasta, tj. kristalizacionom prenapetošću, kada je brzina ugradnje u postojeći kristal najsporiji korak.



Slika 2.2. Šematski prikaz rasta kristala: **A)** rast kristala na stepenicama; **B)** rast kristala na zavojnim dislokacijama; **C)** rast nukleacijom (*Encyclopaedia Britannica, Inc., 1994*).

Rast kristala na stepenicama, odnosno rast u slojevima, sa morfološkog gledišta, vodi epitaksiji, tj. obliku taloga čija kristalna rešetka bar u početnoj fazi taloženja, blisko prati kristalnu strukturu podloge.

2.1.5. Rast kristala na dislokacijama

Slojevi koji rastu na visokoindeksnim površinama ne moraju uvek savršeno da se spoje, mnogo je verovatnije da će se među njima stvoriti pukotina ili čak dezorijentacija i devijacija rešetke površine. Prema Frank -u [48, 49], površina realnog kristala mora sadržati u sebi određen broj zavojnih dislokacija koje izbijajući na površinu daju samoponavljajuće stepenice. Zavojne dislokacije kao i druge dislokacije postoje i u „savršenom“ kristalu.

Izvori zavojnih dislokacija u kristalu mogu biti:

- površinska nukleacija slojeva u nepravilnom položaju i pravilnom položaju istovremeno, na mestu susreta nastaje dislokacija,
- stvaranje monodimenzionalnih nukleusa u stepenicama terase,
- razvijanje zakrivljenosti rastućeg kristala, zbog prisustva nečistoća, što vodi napregnutosti površine, a ovo stvaranju dislokacija,
- agregacija molekularnih šupljina u udubljenja na čijim ivicama se stvaraju dislokacije,
- plastične promene koje nastaju pod mehaničkim naprežanjem vode umnožavanju već postojećih dislokacija.

Prisustvo zavojne dislokacije omogućava kontinualno postojanje aktivnog mesta-polukristalnog položaja na rastućem kristalu. Zbog toga se rast kristala elektrokristalizacijom može ostvariti i pri veoma malim prenapetostima i u odsustvu stepenica [3, 34, 57, 58, 65, 69, 72]. Kristalizacija u ovakvom slučaju odigrava se putem spiralnog rasta (slika 2.2 (B)). Mesta rasta - polukristalni položaji, kreću se duž spirale na samoponavljajući način [49], pri čemu je rezultat rasta stepenica u spiralu - piramida sa niskoindeksnim stranama.

2.1.6. Rast kristala nukleacijom

Nukleacija predstavlja početni korak u sveukupnom procesu kristalizacije. To je proces koji se odigrava u okviru matične faze, a teče preko agregacije čestica u nukleus nove faze čija je dimenzija takva da smanjenje za jednu gradivnu jedinicu dovodi do njegovog nestajanja, a povećanje za jednu gradivnu jedinicu vodi njegovom rastu u pravilnu prostornu strukturu nove faze, slika 2.2 (C), [3, 57, 58, 65-71, 73, 74]. Svaki proces elektrokristalizacije koji se odigrava putem nukleacije odvija se u dva sukcesivna koraka [57]:

- lokalno obrazovanje nukleusa - nukleacija
- dalji rast novoformiranog nukleusa.

U principu, ova dva navedena koraka se mogu odigrati odvojeno. Energije potrebne da bi se odigrao jedan ili drugi proces značajno se razlikuju. Dok je za lokalno obrazovanje nukleusa neophodna značajna presićenost matične faze (zbog visoke energije aktivacije stvaranja nukleusa), za rast već postojećeg nukleusa nije potrebna tako velika presićenost (energija potrebna za rast nukleusa relativno je mala).

Postoje dve vrste nukleacije u zavisnosti od osobina i sastava sredine u kojoj se odigrava i to:

- homogena nukleacija - odvija se u okviru presićene matične faze tako što nukleusi zahvaljujući termodinamičkim fluktuacijama prolaze kroz kritičnu veličinu;
- heterogena nukleacija - uspostavlja se ravnoteža između koncentracije monomera i nukleusa na površini unešenoj u matičnu fazu i same matične faze. Nukleusi se formiraju dolaskom i ugradnjom monomera u embrione već adsorbovane na površini, nastale fluktuacijama mase iz matične faze. Nukleacija se odvija na površini uronjenoj u presićenu fazu, pri čemu podloga može imati ulogu katalizatora.

Heterogena nukleacija je proces koji se odigrava pri elektrokristalizaciji i to je jedina mogućnost da idealno ravna površina može dalje da raste.

Elektrokristalizacija započinje nukleacijom prvenstveno na inertnim podlogama (niskoindeksnim ravnima istog i različitog metala, kada se kristalografske rešetke taloženog metala i podloge razlikuju za više od 15% po dimenzijama), ali i na podlogama na kojima postoje i druge mogućnosti rasta (stepenice ili dislokacije), ako je presićenost - prenapetost dovoljno velika.

Nukleacija predstavlja vrlo važan proces pri elektrohemijском taloženju metala. Konkurencija između nukleacije i daljeg rasta novoformiranog nukleusa određuje granulaciju depozita (taloga). Što je veća brzina nukleacije, to su finiji kristali taloga. Oblici rasta kristala određuju ukupan izgled i strukturu taloga. Na primer, pri većim brzinama rasta kristalna zrna normalna na površinu supstrata daju vlaknastu strukturu taloga.

2.1.6.1. Klasična teorija nukleacije

Klasična teorija heterogene nukleacije razvijena je po analogiji sa homogenom nukleacijom za tzv. model kapljice [74, 75], pri čemu nukleus treba da dostigne kritičnu veličinu da bi postao nukleus nove faze. Nije neophodno da nukleus bude sfernog oblika, jer bilo koji deo njegove površine koji ima dovoljno veliki radijus zakrivljenosti, može dalje da raste. Prelaz iz

jedne u drugu fazu odvija se putem adsorpcije čestica iz matične faze na površini na kojoj dolazi do stvaranja nukleusa.

Kao model stanja adsorbovanih čestica na površini unesenoj u presićenu fazu može da posluži dvodimenzionalni (2D) gas u ravnoteži sa trodimenzionalnim gasom (matična faza). Broj nukleusa N_i (embriona) koji sadrži i monomera, koji se u ovim uslovima formira na podlozi, zavisi od broja adsorpcionih mesta, N_0 , na površini podloge, potencijalne energije nukleusa ε_i , veličine i i od potencijalne energije monomera ε_m ,

$$N_i = \left(N_0 \exp \frac{\varepsilon_i}{kT} \right) C^i, \quad (8)$$

gde je : $C^i = \frac{N_m}{N_0} \exp \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon T} \right)$ – konstanta; N_m – broj monomera adsorbovanih na površini.

Prema Gibbs -u, slobodne energije stvaranja nukleusa istog oblika i veličine u heterogenoj nukleaciji (ΔG_k) i homogenoj nukleaciji (ΔG_k^0), međusobno nisu jednake i odnose se kao:

$$\frac{\Delta G_k}{\Delta G_k^0} < 1, \quad (9)$$

što ukazuje na uticaj podloge na proces heterogene nukleacije.

Proučavajući termodinamiku stvaranja kristala heterogenom nukleacijom Kaischew je došao do zaključka da u slučaju heterogene nukleacije iz tečne faze na čvrstoj podlozi, pored radijusa zakrivljenosti nukleusa, značajnu ulogu igra odnos:

$$\frac{\sigma_{\text{čt}} - \sigma_{\text{čk}}}{\sigma_{\text{tk}}} = \cos \theta = m, \quad (10)$$

koji predstavlja tendenciju novonastalog kristala da se širi, pri čemu je θ ravnotežni kontaktni ugao, $\sigma_{\text{čt}}$, $\sigma_{\text{čk}}$, σ_{tk} su površinske slobodne energije međufaze čvrsto - tečno, čvrsto - kristal odnosno tečno - kristal.

Za sve vrednosti m između 0 i 1 kontaktni ugao je stabilan i omogućava dalji rast nukleusa, a ako je $m = 1$ može se stvoriti nukleus zapremine koja je manja od zapremine potrebne za stvaranje nukleusa u odsustvu podloge.

Slobodna energija formiranja nukleusa koji nastaje pri uslovima konstantne prenapetosti na niskoindeksnoj elektrodoj površini data je kao:

$$\Delta G = -\frac{\pi r^2 l Q z F}{M} \eta + 2\pi r l \sigma_1 + \pi r^2 (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3), \quad (11)$$

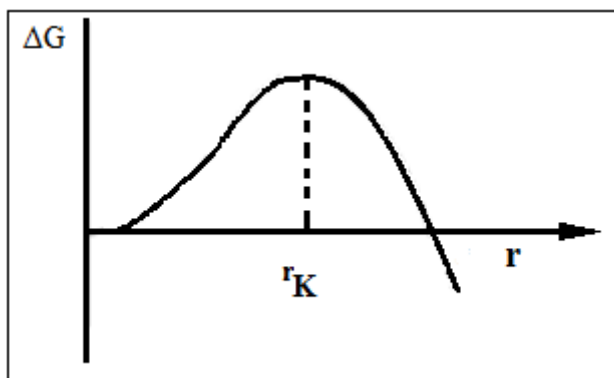
gde je: Q - gustina nukleusa, M – molekulska težina nukleusa, r - poluprečnik nukleusa, l - visina nukleusa, σ_1 , σ_2 , σ_3 površinska slobodna energija međufaze nukleus - rastvor, nukleus - elektroda, odnosno elektroda - rastvor, F - Faraday-eva konstanta, z - broj razmenjenih elektrona i η - prenapetost u odnosu na ravnotežni potencijal formiranja nove faze.

Promena slobodne energije stvaranja nukleusa nove faze u funkciji poluprečnika nukleusa data je na slici 2.3. Maksimum na krivoj, $\Delta G = f(r)$, predstavlja poziciju nestabilne ravnoteže i definiše veličinu kritičnog poluprečnika nukleusa, r_k koja mora biti dostignuta da bi počeo rast kristala nove faze.

Poluprečnik kritičnog nukleusa i njegova slobodna energija formiranja su definisani na sledeći način:

$$r_k = \frac{l\sigma_1}{\frac{lQzF\eta}{M} - (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3)} \quad (12)$$

$$\Delta G_k = \frac{\pi l^2 \sigma_1^2}{\frac{lQzF\eta}{M} - (\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3)} \quad (13)$$



Slika 2.3. Zavisnost slobodne energije formiranja nukleusa nove faze od poluprečnika nukleusa.

Kao prva aproksimacija nukleacija se može posmatrati kao aktivacioni proces čija energija aktivacije ΔG_k , odatle konstanta brzine nukleacije, može biti napisana kao:

$$A = k \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{RT}\right), \quad (14)$$

pri čemu je k - preeksponencijalni faktor nezavisan od temperature.

Ukupan broj nukleusa koji učestvuju u rastu novostvorene faze određen je vremenskom zavisnošću nukleacionog procesa koji sledi zakon prvog reda:

$$N = N_0 [1 - \exp(-At)], \quad (15)$$

gde je N broj stvorenih nukleusa a N_0 broj pogodnih mesta za formiranje nukleusa na elektrodi.

Vremenska zavisnost nukleacionog procesa ima dva granična procesa:

1. Za $At \gg 1$, sledi da je $N \approx N_0$, što predstavlja trenutnu nukleaciju i znači da postoji N_0 pogodnih mesta na površini elektrode na kojima je verovatnoća formiranja nukleusa uniformna sa vremenom. Konstanta brzine nukleacije (A) je velika, što znači da su sva pogodna mesta trenutno pretvorena u nukleuse.
2. Za $At \ll 1$, sledi da je $N \approx AN_0t$, što predstavlja postepenu nukleaciju, pri čemu ukupan broj nukleusa linearno raste sa vremenom, odnosno pogodna mesta se postepeno pretvaraju u nukleuse, što znači da je konstanta brzine nukleacije na pogodnim mestima mala ili je mali broj pogodnih mesta.

2.1.6.2. Atomistička teorija nukleacije

Atomistička (kinetička) teorija heterogene nukleacije [71] zasnovana je na pretpostavci da je koncentrisanje grupe atoma bilo koje veličine određeno odnosom između brzine nastajanja male grupe atoma (sjedinjavanjem pojedinačnih atoma) i brzine raspadanja veće grupe atoma na manje grupe uz njihovo nestajanje. Matematička interpretacija ovakvog modela bila je moguća uz pretpostavku da je ovaj proces nezavisan od vremena.

Doprinos u razvoju ove teorije dali su Despić i Đorđević [76] kompjuterskom simulacijom početnog stanja heterogene nukleacije metala pri elektrohemijском taloženju u uslovima konstantne prenapetosti. Teorija kaže da se razelektrisani i/ili delimično razelektrisani atomi metala slobodno kreću po površini podloge i sudaraju sa drugim atomima ili već oformljenim grupama atoma. Prilikom sudara postoji verovatnoća da se atomi zadrže u grupama od dva, tri i više atoma, pri čemu svaka od njih može da predstavlja mesto daljeg rasta nove faze. Brzina odigravanja sudara određena je brzinom kretanja atoma po površini (površinska difuzija), učestanošću sudara i verovatnoćom sjedinjavanja atoma u grupe. Sa druge strane, slobodni atomi nastaju raspadanjem grupa atoma. Konstanta brzine raspadanja definisana je energijom veze između atoma u grupi, brojem veza koje se raskinu pri oslobađanju nekog atoma i učestanošću raspada. Kompjuterska simulacija ovog modela u obzir uzima i zavisnost procesa nukleacije od vremena, pri čemu je omogućeno registrovanje uslova pod kojima se odvija trenutna i postepena nukleacija. Prema rezultatima ovog pristupa pri svakoj zadatoj prenapetosti mogu se odvijati oba tipa nukleacije u zavisnosti od toga kakav je odnos vrednosti konstante brzine sjedinjavanja i raspadanja grupe atoma i vrednosti anodne komponente struje.

Smatra se da nukleusi u trenutku formiranja na pogodnom mestu podloge unešene u matičnu fazu mogu biti:

- jednodimenzionalni (1D) – red atoma potrebne dužine u ravnoteži sa okolinom,
- dvodimenzionalni (2D) – dvodimenzionalna pravilna struktura potrebne površine u ravnoteži sa okolinom,
- trodimezionalni (3D) – zapreminska pravilna struktura potrebne zapremine u ravnoteži sa okolinom.

2.1.7. 2D i 3D nukleacija

Eksperimentalno je zapaženo da se metalna idealno ravna površina bez dislokacija u ulozi katode pod konstantnom strujom ponaša tako, da daje karakteristične oscilacije potencijala. Periodi oscilacija su zavisni od gustine struje, umnožak struje i perioda oscilacije konstantan je i jednak je količini elektriciteta potrebnog za taloženje kompaktnog monoatomskog sloja. Takođe, pri konstantnoj prenapetosti iznad neke kritične vrednosti, dolazi do karakterističnih oscilacija struje. Površina ispod takve krive daje količinu elektriciteta potrebnu da se nataloži kompaktni monoatomski sloj metala.

Navedeni eksperimentalni nalazi se objašnjavaju na sledeći način: nakon uključivanja struje puni se dvojni sloj, a razelektrisani joni koji su prešli u adatomе gomilaju se na površini elektrode. Usled termodinamičkih fluktuacija postoji mogućnost da se adjoni grupišu u izolovana ostrvca, embrione. Ukoliko u tim fluktuacijama prevaziđu kritičnu veličinu za datu presićenost - prenapetost, mogu postati nukleusi čijim će daljim rastom nastati monokristalni sloj nove faze. Potencijal elektrode (odnosno struja) prati ovaj proces i raste sa povećanjem koncentracije adjona, a opada kada se oni troše ugradnjom dok se novi sloj ne kompletira; tada se vraća na ravnotežnu vrednost (struja opada na nulu kada se sloj završi jer nema više procesa ugradnje čiju brzinu pokazuje).

Aktivaciona energija potrebna da bi se formirao nukleus nove kristalne ravni na idealnoj površini jednaka je reverzibilnom izotermском radu stvaranja 2D nukleusa (ukupna dužina granice 2D nukleusa L_p) [3, 4, 69, 70]:

$$\Delta G_k = \frac{1}{2} \Sigma L_i \varepsilon_i = \frac{1}{2} L_p \varepsilon. \quad (16)$$

Međutim, kada se nukleacija odigrava na površinama metala koji je različit od taloženog metala, aktivaciona energija stvaranja nukleusa zavisi i od dodatnih sila koje deluju između nukleusa i podloge.

Trodimenzionalna nukleacija [3, 4, 57, 71, 77] je pojava čiji mehanizam još uvek nije u potpunosti objašnjen. Do nje dolazi na inertnim elektrodnom površinama, ali tek pri veoma velikim presićenostima ili na podlogama čija se kristalna struktura po dimenzijama razlikuje od strukture taloženog materijala za više od 15%. Oformljeni 3D embrion dalje raste usled termodinamičkih fluktuacija, a zavisnost između kritične veličine embriona r i potencijala elektrode izražava specijalni oblik Gibbs – Thompson -ove jednačine:

$$E_k = E_o + \frac{2\sigma V_M}{zFr}, \text{ a kritična veličina nukleusa } R_k \text{ nakon koje nukleus dalje spontano raste može}$$

se izačunati iz odnosa:

$$\eta = E_k - E_o = \frac{2\sigma V_M}{zFR_k}, \quad (17)$$

pri čemu je V_M - molarna zapremina gradivnih jedinica, dok je značenje ostalih jedinica već ranije definisano.

I na obrazovanje 3D nukleusa pri heterogenoj nukleaciji manifestuje se uticaj podloge i razlikuje se obrazovanje nukleusa na stepenici ili polukristalnom položaju.

Uopšteno govoreći, brzina rasta taloga po završenom ili tekućem procesu nukleacije zavisna je od postojeće presićenosti, odnosno prenapetosti ($\Delta\mu$, odn. η), od brzine površinske difuzije, od površinske koncentracije adatoms i broja mesta pogodnih za ugradnju. Zavisnost između gustine struje procesa rasta bilo kog nukleusa (1D, 2D i 3D na različitim vrstama kristalografskih podloga) i vremena t , može se predstaviti jednostavnom relacijom $i \propto t^x$, pri čemu je x konstanta koja zavisi od geometrije sistema i vrsta nukleacije.

Za potenciostatske uslove elektrotaloženja metala putem nukleacije moguće je razlikovati nekoliko mehanizama [65]:

- a)** spori stupanj ugradnje u kristalnu rešetku - difuzija iz rastvora je veoma brza, pri čemu brzina rasta nukleusa pri ovim uslovima elektrotaloženja zavisi od geometrijskih faktora i može biti predstavljena kao povećanje poluprečnika cilindričnog nukleusa sa vremenom.

$$\frac{dr}{dt} = \frac{MkS_n}{Q} \left(\frac{dV_n}{dr} \right) \quad (18)$$

Gustina struje rasta jednog 2D nukleusa data je izrazom

$$i = zFkS_n = \frac{2zF\pi k^2 M l}{Q} t, \quad (19)$$

gde je S_n - površina nukleusa ($2\pi r l$), k - konstanta brzine reakcije, V_n - zapremina nukleusa ($\pi r^2 l$). S obzirom na to da nukleacija može biti trenutna ili postepena mogu se izvesti odgovarajući matematički izrazi za gustinu struje procesa 2D i 3D rasta kristala. Međutim, ove jednačine odnose se na rast izolovanih centara i važe samo za početni deo krive $i = f(t)$, jer posle određenog vremena dolazi do preklapanja centara rasta i njihova periferna dužina (kod 3D rasta i periferna površina) na kojoj se odigrava proces taloženja opada sa vremenom. Za slučaj da je proces preklapanja slučajna funkcija i da je u proces uključen veliki broj nukleusa, može se primeniti jednačina Avrami -jeve [46, 47]:

$$S = 1 - \exp(-S_x); \quad \frac{dS}{1-S} = dS_x, \quad (20)$$

gde je S – deo površine elektrode prekriven nukleusima a S_x – deo površine elektrode koji bi bio pokriven nukleusima da nema preklapanja centara rasta. Uzimajući u obzir preklapanje centara rasta izraz za gustinu struje procesa može se napisati za slučaj 2D i 3D nukleacije i rasta kao:

$$i = \frac{2zF\pi Mk^2 N_o l t}{Q} \exp\left(-\frac{\pi M^2 k^2 N_o t^2}{Q^2}\right) - \text{trenutna 2D nukleacija}; \quad (21)$$

$$i = \frac{zF\pi MAk^2 N_o l t^2}{Q} \exp\left(-\frac{\pi M^2 k^2 N_o A t^3}{3Q^2}\right) - \text{postepena 2D nukleacija}; \quad (22)$$

$$\log\left(\frac{i}{t}\right) = a_1 - b_1 t^2 - \text{trenutna 3D nukleacija} \quad (23)$$

pri čemu je $a_1 = \frac{2zF\pi Mk^2 N_o l}{Q}$; $b_1 = \frac{\pi M^2 k^2 N_o}{Q^2}$,

$$\log\left(\frac{i}{t^2}\right) = a_2 - b_2 t^3 - \text{postepena 3D nukleacija} \quad (24)$$

pri čemu je $a_2 = \frac{zF\pi MAk^2 N_o l}{Q}$; $b_2 = \frac{\pi M^2 Ak^2 N_o}{3Q^2}$.

Teoretska razmatranja problema 2D nukleacije i rasta otvorila su nove mogućnosti interpretacije ovog procesa. Monte - Carlo [78] simulacija 2D trenutne nukleacije i rasta pomoću računara pokazala je da pri određenim uslovima dolazi do deformiteta krivih struja - vreme, zbog uticaja ivica elektrodne površine, što je značajno s obzirom da se pri ispitivanju elektrokristalizacije sve više koriste mikro - elektrode. Abyaneh i Fleischmann [79, 80] ustanovili su razmatrajući proces 2D nukleacije da je neophodno napraviti razliku između dve vrste zauzimanja mesta pogodnih za nukleaciju na površini elektrode i to:

- one koja proizilazi iz pokrivanja mesta ili delova površina zbog procesa rasta već stvorenih nukleusa i

- one koja je posledica samog procesa postepene nukleacije koji se realno odigravaju pri elektrokristalizaciji. Pored teoretskih razmatranja pri potenciostatskim uslovima taloženja, proces 2D nukleacije i rasta ispitivan je i metodom cikličke voltametrije. Problem preklapanja centara rasta u procesu 3D nukleacije i rasta je mnogo komplikovaniji.

- b)** difuzione zone su ograničene na individualne nukleuse i rastu sa vremenom – 2D nukleus se širi sa vremenom, dok je difuziona zona koncentrična u odnosu na nukleus, a njen poluprečnik širi se sa vremenom prema relaciji: $R(t) = S_R(Dt)^{1/2}$, pri čemu je S_R konstanta koja zavisi od koncentracije gradivnih jedinica u masi rastvora, od površinske koncentracije gradivnih jedinica, njihove molekulske i specifične težine, a D je koeficijent difuzije.
- c)** preklapanje individualnih difuzionih zona – ovaj model se može primeniti na slučaj kada se u početku stvori veliki broj nukleusa na površini elektrode tako da dolazi do preklapanja njihovih difuzionih zona, koje ubrzo nestaju i brzina rasta postaje

kontrolisana planarnom difuzijom normalnom na površinu elektrode. Matematički izraz za gustinu struje rasta u ovom slučaju ne pravi razliku između adsorbovanih adatoms i adatoms koji kristališu u 2D nukleuse.

- d) fiksne difuzione zone – 2D nukleacija i rast pri malim prenapetostima sa fiksnom zonom difuzije kontrolisana je ugradnjom u kristalnu rešetku, jer su difuzione zone koje okružuju nukleus uzane. Pri većim prenapetostima brzina procesa postaje kontrolisana površinskom difuzijom.

2.1.8. Elektrotaloženje metala pri potpotencijalu i natpotencijalu

Kada se formira M faza na nesrodnoj podlozi S, ukupna reakcija na S/M^{z+} elektrodi može se napisati kao:



i za 3D M masu faze na nesrodnoj podlozi termodinamička ravnoteža opisana je Nernst -ovom jednačinom [30]. Primenjeni potencijal, E, određuje smer reakcije (25). Ovo važi, samo za 3D M mase faze, dok faze malih 3D M ostrvca poseduju negativnije potencijale pri kojima su stabilne, $E < E_{M/M^{z+}}$. Pod određenim uslovima, 2D M faze su stabilne pri $E > E_{M/M^{z+}}$ i $\Delta\mu < 0$ (podsicćenost) na stranim podlogama (S). Zato su, u ovome slučaju, razlike potencijala ($E - E_{M/M^{z+}}$) po dogovoru definisane na sledeći način [29, 81-83]:

($E - E_{M/M^{z+}}$) je definisana kao **potpotencijal** (underpotential - UP), ako je $\Delta E > 0$ za $E > E_{M/M^{z+}}$

($E - E_{M/M^{z+}}$) je definisana kao **natpotencijal** (overpotential - OP), ako je $\eta < 0$ za $E < E_{M/M^{z+}}$.

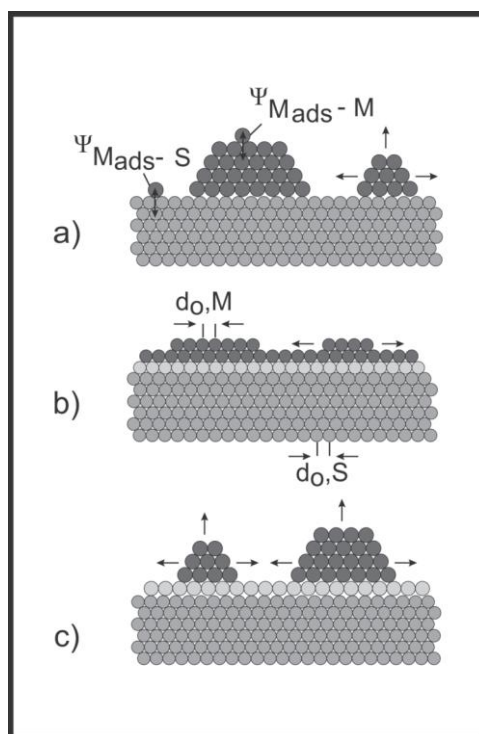
Nernst -ov ravnotežni potencijal predstavlja granicu stabilnosti i za 2D i za 3D M faze. Kada je $E = E_{M/M^{z+}}$, 2D i 3D M faze koegzistiraju.

Najvažniji parametri koji određuju mehanizam UP i OP taloženja M na nesrodnoj podlozi je energija veze $M_{\text{ads}}\cdot S$ i kristalografska razlika između S i 3D M mase taloga. Ako se razmatra proces taloženja pri skoro ravnotežnim uslovima, tj. pri maloj presićenosti i zanemarljivim uticajima kinetike i ako se zanemare mogućnosti formiranja M-S legura, mogu se napraviti razlike između dva modela [84-87]:

- u prvom slučaju energija veze između M_{ads} i strane (nesrodne) podloge S, predstavljena kao $\Psi_{M_{\text{ads}}\cdot S}$, je manja od one između M_{ads} i istorodne podloge M, predstavljene kao $\Psi_{M_{\text{ads}}\cdot M}$. Tada je površinska koncentracija M_{ads} pri ravnotežnom potencijalu $E_{M/M^{z+}}$ mala i dolazi do OPD 3D M mase faze na neizmenjenoj površini podloge po modelu Volmer - Weber, odnosno, do rasta 3D ostrva nezavisno od kristalografske razlike M-S, (sl. 2.4.a);
- u drugom slučaju, energija veze između M_{ads} i strane podloge S, predstavljene kao $\Psi_{M_{\text{ads}}\cdot S}$, je veća od one između M_{ads} i istorodne podloge M, ($\Psi_{M_{\text{ads}}\cdot M}$). Tada se mogu formirati 2D M_{ads} faze u području UPD a površinska koncentracija M_{ads} pri ravnotežnom potencijalu $E_{M/M^{z+}}$ može dostići jedan ili više monoslojeva M_{ads} , što zavisi od veličine $\Psi_{M_{\text{ads}}\cdot S}$. Međutim, u takvom slučaju mogu nastati dva različita podslučaja:

b₁. u sistemima u kojima postoji zanemarljivo mala kristalografska razlika između M i S mogu se formirati 2D M UPD slojevi i 3D M OPD kristaliti koji su epitaksijalno orijentisani po Frank – van der Merwe modelu rasta sloj-po-sloj, sve dok ne nestane snažna privlačnost M-S. Dalji rast tada se nastavlja rastom slojeva kao na istorodnoj podlozi, (sl. 2.4.b);

b₂. u sistemima u kojima postoji značajna kristalografska razlika između M i S faza 2D M_{ads} formirana u UPD području poseduje drugačiju strukturu od 3D M mase faze i sadrži značajno unutrašnje naprezanje. Formiranje i rast 3D M kristalita (ostrva) bez unutrašnjeg napreznjanja preko 2D M slojeva sa unutrašnjim napreznjanjem je po modelu Stranski - Krastanov [86-88] energetski favorizovano, (sl. 2.4.c). Kristalografska nesaglasnost između 2D M_{ads} faze i 3D M mase faze uklanja se, uglavnom, dislokacijama.



Slika 2.4. Šematski prikaz različitih modela rasta pri elektrotaloženju metala (M) na nesrodnoj podlozi (S) i istorodnoj podlozi (M); **a**) rast po modelu Volmer – Weber; **b**) Frank – van der Merwe model rasta; **c**) rast po modelu Stranski – Krastanov.

Uopšteno rečeno, u M UPD sistemima u kojima postoji rastvorljivost M u S, formiranje 2D M-S površinske legure ili 3D M-S legure u masi faze podloge postaje energetski moguće, čak i u području UPD. Površinskom legurom 2D M-S smatra se mesto na kome se odigrava proces razmene između M i S kroz ograničeni broj površinskih slojeva.

Ako postoje u području UPD, 2D M_{ads} površinski slojevi, 2D M-S površinske legure i 3D M-S legure sa masom podloge mogu služiti kao prethodnice nukleaciji i rastu 3D M mase faze u području OPD.

U slučaju kada se talog sastoji od 2D M_{ads} slojeva i/ili 2DM-S površinskih legura, može doći do formiranja i 3D M faze na ovako modifikovanoj površini supstrata (podloge). Schmidt, Lorenz, Staikov i sar. [89-99] i Schultze i sar. [100-103] su upotreбили klasični koncept da bi objasnili kinetiku procesa M UPD i prelaza UPD – OPD, uključujući prenos naelektrisanja, difuziju M_{solv}^{z+} kroz elektrolit i fenomene nukleacije i rasta.

Struktura i orijentacija istaloženog M na nesrodnoj podlozi, S, u početnom stadijumu formiranja 3D M mase faze može biti nezavisna ili zavisna od površinske strukture podloge, S, koju je moguće modifikovati slojem 2D M_{ads} i/ili 2D M-S legure formirane pri UPD.

2.1.9. Elektrotaloženje metala pri potpotencijalima (UPD)

Taloženje metala na nesrodnoj (stranoj) podlozi pri potencijalima koji su pozitivniji od njegovog ravnotežnog (Nernst -ovog) potencijala predstavlja taloženje pri potpotencijalima.

Prvi uspješni pokušaj teorijskog objašnjenja pojave taloženja metala na stranim podlogama pri potpotencijalima dali su Gerischer, Kolb i Przasnyski 1974. godine [104, 105]. Njihova istraživanja su pokazala da je razlika između potencijala formiranja monosloja i potencijala višeslojnog taloženja metala, ΔE_{UP} , usko povezana sa razlikom u vrednostima izlaznih radova elektrona metala podloge (Φ_S) i metala koji se taloži (Φ_M), $\Delta\Phi = \Phi_S - \Phi_M$:

$$\Delta E_{UP} = 0,5 \Delta \Phi \quad (26)$$

i izračunata je za veći broj M UPD sistema uzimajući u obzir polikristalne strane podloge S.

Eksperimentalni podaci o taloženju pri potpotencijalima dobijeni od nekih autora na definisanim površinama monokristala [95, 96, 101, 103, 106-111] ne podležu zavisnosti datoj izrazom (26). Zato se ovaj izraz može smatrati samo kvalitativnom merom razlike u energijama veza $\Delta\Psi = \Psi_{M_{ads}-S} - \Psi_{M_{ads}-M}$. Da bi se kvantitativno objasnio fenomen UPD moraju se uzeti u obzir i strukturne osobine 2D M_{ads} faze i podloge, lateralne interakcije između atoma kao i drugi parametri.

Procesi M UPD koji uključuju formiranje 2D M_{ads} faza, 2D M-S faza površinskih legura i 3D M-S faza legura u masi podloge, rezultat su snažne M-S interakcije i predstavljaju početni korak u elektrokristalizaciji (elektrotaloženju) metala.

Potpuni fizički model taloženja metala pri potpotencijalima još uvek ne postoji iako je ovaj fenomen vrlo široko istraživan. Taloženja M UPD moguće je uporediti sa fenomenima sorpcije i formiranja 2D faza do kojih dolazi na međufaznim granicama čvrsto/gas i čvrsto/tečno pri uslovima podsićenosti (npr. adsorpcija H_2 i O_2 na grafitu).

Kada deponovani materijal dobijen elektrotaloženjem pri potpotencijalima značajno prevazilazi količinu materijala koja odgovara monosloju [106, 112, 113], termodinamika predviđa formiranje legure (površinske ili u masi). U suprotnom, teško je zamisliti višeslojni talog u području potpotencijala koji se sastoji od čistog metala, a da nije pomešan sa podlogom.

Formiranje legure pri potpotencijalima eksperimentalno je ustanovljeno relativno nedavno [114, 115]. Reverzibilni potencijal legure je pozitivniji od reverzibilnog potencijala taloga, legura se može formirati i može rastvoriti u području potpotencijala. Nije teško razlikovati formiranje legure od formiranja monosloja u području potpotencijala, ako se vodi računa o sledećem:

- 1) proces formiranja monosloja je brz proces, a formiranje legure zbog visoke kinetičke barijere je dosta sporiji process;
- 2) kada se metal taloži pri potpotencijalima, njegova količina je obično ograničena na jedan monosloj (u nekim slučajevima elektrotaloženje pri potpotencijalima može se

proširiti na drugi sloj). Monosloj odgovara količini od $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ u slučaju jednovalentnog atoma pri rastvaranju sa površine. Takvih ograničenja nema za leguru i njena količina bi trebalo da raste sporo sa vremenom.

2.2. Legure

Legure predstavljaju materijale koji imaju svojstva metala a sastoje se iz najmanje dva hemijska elementa od kojih je bar jedan metal [1, 2, 116].

Elektrohemijsko taloženje legura je usledilo ubrzo nakon otkrića prvog stabilnog izvora jednosmerne struje (Danijelov element, 1836). Prve legure, mesing i bronza, elektrohemijskim putem dobijene su već 1842. godine [117].

Prema broju komponenti koje sadrže legure, mogu biti dvokomponentne i višekomponentne. Legiranjem dva ili više metala dobijaju se legure koje poseduju bolje karakteristike od čistih metala od kojih je ona nastala. Neke od tih karakteristika su čvrstoća, provodljivost, koroziona otpornost, rastvorljivost, plastičnost, određene magnetne i električne osobine, amorfna struktura i dr.

Legure se mogu dobiti različitim postupcima; termičkim putem, naparavanjem iz vakuuma, elektrohemijskim taloženjem, hemijskim taloženjem, sinterovanjem i dr. Neke legure je mnogo lakše dobiti elektrohemijskom depozicijom (taloženjem) nego metalurškim postupcima [1, 116, 118]. To je naročito praktično kod metala čije se temperature topljenja značajno razlikuju ili su slabo mešljivi. Elektrohemijskim taloženjem moguće je kotaložiti (kodeponovati) metale u leguru čak i kada se ne mogu dobiti metalurškim postupcima zato što se komponente uopšte ne mešaju ni u rastopu (npr. Ag-Ni ili Ag-Co). Fizičko - hemijske karakteristike legura koje su dobijene metalurškim postupcima mogu se značajno razlikovati od onih dobijenih elektrohemijskim taloženjem.

2.2.1. Klasifikacija legura

Legure u osnovi sadrže četiri različita tipa sastavnih elemenata: čiste metale, čvrste rastvore, međufaze i intermetalna jedinjenja. Ovi elementi legure se nazivaju fazama. Kvantitativni opis faza, koje se pri različitim temperaturama i pritiscima nalaze u ravnoteži, definisan je dijagramom stanja. Prema faznom sastavu legure su klasifikovane u sledeće grupe:

- legure eutektičkog tipa
- legure tipa čvrstih rastvora
- legure sa međufazama i
- legure sa intermetalnim jedinjenjima.

2.2.1.1. Eutektičke legure

Leguru eutektičkog tipa grade metali koji u čvrstom stanju hemijski ne reaguju i koji se ne mešaju, tj. koji su u čvrstom stanju nerastvorni jedan u drugom. Takve legure su npr. dvokomponentne legure Sn i Pb, u takvom sistemu postoji uvek određena tačka (eutektička tačka) na kojoj dolazi do spontane kristalizacije oba metala, u odvojenim fazama, na tačno definisanoj temperaturi ili pri određenoj gustini struje taloženja, (slika 2.5).

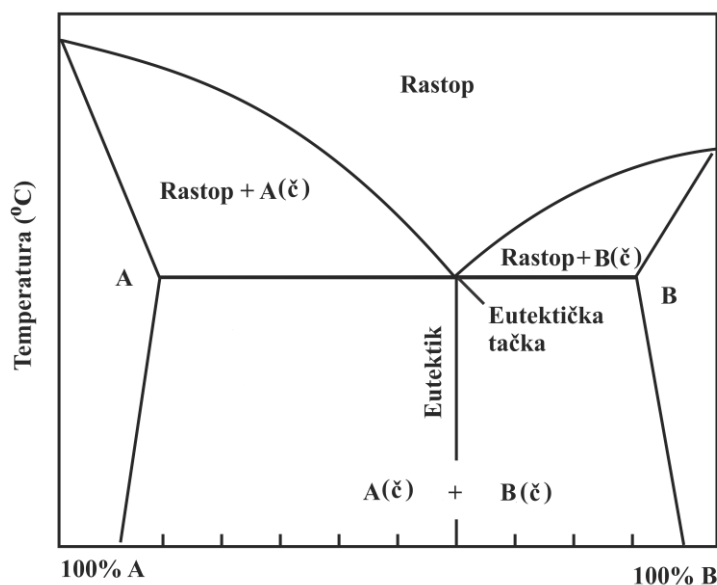
Osnovna karakteristika legura eutektičkog tipa su vrlo fina kristalna zrna, tako da legura deluje homogeno i na mikroskopskom nivou, da čak ni difrakcijom rendgenskih zraka nije moguće detektovati dve faze. Međutim, primenom elektrohemijskih tehnika, pre svega linearne cikličke voltometrije u anodnom smeru, ne ostaje sumnja da se ta legura sastoji od dve faze.

Takođe, treba napomenuti da pri taloženju legura eutektičkog tipa, u praksi, dolazi i do pojave većih (grubljih) zrna jednog od metala koji učestvuju u legiranju. Prava eutektička legura elektrohemijskim taloženjem može se dobiti samo ako se parcijalne gustine struja taloženih metala (i_A odnosno i_B) ponašaju po zakonu koji je opisan jednačinom (27), čije izvođenje je detaljno opisano u poglavlju 2.2.2.

$$\frac{i_A}{i_B} = \frac{p}{q} \frac{x}{(1-x)} \quad (27)$$

Gde:

p i q - predstavljaju brojeve elektrona potrebnih za redukciju metalnih jona odgovarajućih metala; x – molski udeo „plemenitije“ komponente; $(1-x)$ – molski udeo manje „plemenite“ komponente.



Slika. 2.5. Opšti oblik faznog dijagrama dvokomponentne (A i B) legure

Na osnovu izrečenog može se pretpostaviti da se legura sastoji od posebnih faza čistih metala. Ipak, posebno pri elektrohemijskom taloženju i protivno termodinamičkoj prirodi sistema, često se dešava da se faze taloženih metala inkorporiraju jedna u drugu i na taj način formiraju „superzasićeni čvrsti rastvor“; primeri takvih eutektičkih legura su Cu-Pb, Cu-Tl i Cu-Cd [119].

2.2.1.2. Legure tipa čvrstih rastvora

Kada su metali potpuno rastvorljivi jedan u drugom u tečnom stanju pri očvršćavanju mogu da zadrže homogenost na atomskom nivou, a time i rastvorljivost (delimično ili potpuno).

Čvrst rastvor se razlikuje od legura eutektičkog tipa po tome što je monofazan, odnosno sadrži jednu vrstu kristalnih zrna sa istom kristalnom rešetkom.

Idealni čvrsti rastvori bi se mogli definisati kao legure gde su interakcije atomskih sila između atoma metala M_1 jednake interakcijama sa atomima metala M_2 . U takvim uslovima promena standardne entalpije sistema je jednaka nuli, pa Gibbs -ova promena energije nastanka čvrstog rastvora, odnosno standardni hemijski potencijal legure određen je u celosti entropijom oba metala. Pokazano je da promena Gibbs -ove energije nastanka čvrstog rastvora zavisi samo od sastava komponenti legure i temperature [1, 2, 120].

Postoje dva tipa čvrstih rastvora: supstitucijski i intersticijski. Supstitucijski čvrsti rastvori nastaju kada se atom osnovne rešetke zameni stranim atomom. Određena granična koncentracija prisutnog stranog atoma naziva se rastvorljivost. Što je razlika između prečnika atoma veća to je niža granica rastvorljivosti. Neki elementi sa vrlo malim atomskim prečnicima mogu da se ugrade u međuprostore osnovne rešetke i na taj način formiraju intersticijski čvrst rastvor. Kako intersticijski atomi jako remete osnovnu kristalnu rešetku, njihova rastvorljivost je veoma mala. Kod metalnih legura prisutniji je tip supstitucijskih čvrstih rastvora.

Uglavnom zahvaljujući radovima Hume - Rothery i sar. [121], nastala su opšta pravila koja se odnose na primarnu rastvorljivost u čvrstom stanju. Ova pravila uzimaju u obzir razliku u atomskim radijusima komponenti (elemenata) koje formiraju leguru, njihove elektrohemijske razlike i njihove relativne valence:

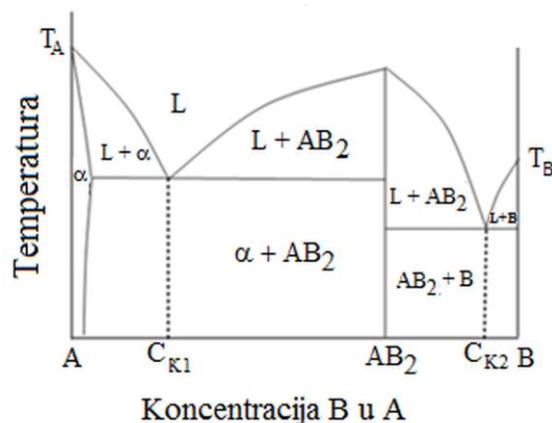
- a. ako se prečnici čestica rastvarača i rastvorka međusobno razlikuju za manje od 14 - 15% prečnika rastvarača, formiraće se supstitucionni čvrsti rastvor. Pod takvim uslovima „pogoduje faktor veličine“. Ako je razlika veća od definisane granice, rastvorljivost u čvrstom stanju je veoma ograničena. Ovo je poznato kao „pravilo o 15%“. Uobičajeno je da se o ovome pravilu razmišlja u negativnoj konotaciji, jer naglašava ulogu razlike u veličini samo kada ograničava formiranje legura. Nadalje, u tzv. „zoni pogodnosti“, razlika u veličini atoma je ipak od sekundarnog značaja, jer će drugi faktori odrediti ukupni domet rastvorljivosti u čvrstom stanju;
- b. prema „efektu valencije u funkciji elektronegativnosti“, stepen rastvorljivosti u čvrstom stanju biće značajno ograničen ako postoji tendencija formiranja stabilnih intermedijarnih jedinjenja od dva elementa koji ulaze u sastav binarne legure. Tendencija formiranja intermedijarnih jedinjenja je utoliko veća što su mesta uključenih metala u elektrohemijskoj seriji međusobno udaljenija. U takvim slučajevima rastvorljivost u čvrstom stanju biće mala, čak i ako „faktor veličine“ bude pogodan;
- c. međusobna rastvorljivost metala nije recipročna. Verovatnije je da će se metal više valence rastvoriti u metalu niže valence nego obratno. Ovaj princip poznat je kao „efekat relativne valence“. Kada se legiraju dva elementa, a oba poseduju visoke valence, često je nemoguće predvideti koji će od njih kao rastvarač napraviti koncentrovani čvrsti rastvor u odnosu na onaj drugi. Ovaj princip očigledno nije opšti princip, ali ipak može biti koristan;
- d. jedan od najvažnijih faktora koji odlučuju o stepenu rastvorljivosti u čvrstom stanju jeste koncentracija elektrona. Parametar koncentracije elektrona može se upotrebiti ili da opiše broj svih valentnih elektrona u jediničnoj ćeliji, pod uslovom da su sva atomska mesta u strukturi popunjena, ili da opiše odnos svih valentnih elektrona i broja atoma. Ovaj drugi slučaj se tada obeležava kao e/a .

2.2.1.3. Legure sa međufazama

Komponente legure mogu da formiraju takve faze, koje imaju karakteristike i hemijskih jedinjenja i čvrstih rastvora. Ovi sistemi se zbog svojih prelaznih osobina zovu legure sa međufazama. Kod čvrstih rastvora atomi rastvorenog elementa raspoređeni su haotično u rešetki rastvarača. Ipak, pod određenim uslovima atomi mogu da zauzmu određena mesta u čvorovima rešetke, odnosno da iz neuređenog rastvora pređu u uređeni. Tako npr., bakar i zlato imaju istu kristalnu rešetku i neograničenu rastvorljivost u čvrstom stanju. U običnom čvrstom rastvoru Cu-Au ne postoji stroga zakonitost u rasporedu atoma bakra i zlata u čvorovima površinski centrirane kubne rešetke. Verovatnoća da će u datom čvoru rešetke biti jedan ili drugi atom zavisi od sastava legure. Uređeni čvrsti rastvori su međufaze, jer imaju svojstva i hemijskih jedinjenja i čvrstih rastvora. Kada su potpuno uređene, ove faze podsećaju na hemijsko jedinjenje, jer postoji određen stehiometrijski odnos koji se može izraziti odgovarajućom formulom. Međutim, ove faze se mogu smatrati i supstitucijskim čvrstim rastvorima, jer se kod njih zadržala rešetka osnovnog metala.

2.2.1.4. Legure sa intermetalnim jedinjenjima

Kada metali koji učestvuju u nastanku legure hemijski reaguju, odnosno, kada se između atoma metala uspostave hemijske veze, formiraju se intermetalna jedinjenja. Ovaj termin naglašava poreklo faze, ali ne i njene fizičko – hemijske karakteristike. Veliki broj sistema ima jedno ili više intermetalnih jedinjenja, koji su definisani stehiometrijski, primer je Cu-Cd koji može da formira čitav niz intermetalnih jedinjenja u legurama: Cu_2Cd , Cu_4Cd_3 , Cu_5Cd_8 i CuCd_3 [2, 120].



Slika 2.6. Opšti oblik faznog dijagrama sa intermetalnim jedinjenjima

Karakteristika intermetalnih jedinjenja je specifična kristalna rešetka (različita od rešetki metala koji čine intermetalno jedinjenje) sa uređenim rasporedom atoma. Intermetalno jedinjenje sadrži u čvorovima rešetke pozitivno naelektrisane jone povezane elektronskim oblakom, odnosno ostvarena je metalna veza. Ova veza nije jaka i zato u određenim uslovima može da bude većeg ili manjeg intenziteta nego što to odgovara stehiometrijskom odnosu elemenata po formuli datog hemijskog jedinjenja, tako da se stvaranje intermetalnih jedinjenja ne pokorava zakonu valentnosti. Intermetalno jedinjenje je okarakterisano određenom temperaturom topljenja

i skokovitim promenama osobina pri promeni sastava. Na dijagramu stanja, slika 2.6, ove promene se izražavaju vertikalnom linijom koja prolazi kroz tačku na apcisi koja odgovara datom odnosu komponenti u jedinjenju. Intermetalna jedinjenja karakteriše nagla promena Gibsove energije sa malom promenom sastava legure [122].

2.2.2. Elektrohemijsko taloženje legura - kodepozicija

Taloženje legura je složeniji proces od taloženja pojedinačnih metala i zahteva kontrolu velikog broja parametara. Između ostalih to su: karakteristike materijala podloge i proces pripreme površine, sastav elektrolita, sadržaj kompleksirajućih komponenata, prisustvo nečistoća, mešanje, temperatura i pH. U praksi se ovi parametri često biraju empirijski. Termodinamički i kinetički aspekt elektrohemijskog kotaloženja metala kao formiranje faza legura detaljno su ispitali Brenner [116], Gorbunova i Polukarov [1] i Despić i Jović [2].

Da bi došlo do zajedničkog taloženja dva metala (kodepozicije), prema postojećoj literaturi [1, 2, 116, 123] mora biti zadovoljen uslov približne jednakosti potencijala taloženja, što se može prikazati na sledeći način:

$$E_r(A) + \eta(A) = E_r(B) + \eta(B) \quad (28)$$

pri čemu $E_r(A)$ i $E_r(B)$ predstavljaju ravnotežne potencijale metala A odnosno B, dok $\eta(A)$ i $\eta(B)$ predstavljaju odgovarajući natpotencijal reakcije redukcije. Ravnotežni potencijal može se kontrolisati promenom temperature i promenom koncentracije jona metala u elektrolitu i definisan je Nernst -ovom jednačinom [30]:

$$E_r(A) = E^\circ(A) + \frac{RT}{pF} \ln a(A^{p+}) \quad (29)$$

$$E_r(B) = E^\circ(B) + \frac{RT}{qF} \ln a(B^{q+}) \quad (30)$$

gde su:

$E^\circ(A)$ i $E^\circ(B)$ – standardni elektrodni potencijali metala A i B,

$a(A^{p+})$, $a(B^{q+})$ – aktivnosti jona metala A i B u rastvoru,

p i q - predstavljaju brojeve elektrona potrebnih za redukciju metalnih jona odgovarajućih metala.

Uslov definisan jednačinom (28) može poslužiti samo kao gruba procena da li će do kodepozicije metala uopšte doći, jer potencijal taloženja metala je nedefinisana veličina ukoliko nije određena gustina struje taloženja pri datim potencijalima [2, 120, 123]. Uslovi potrebni da dođe do kodepozicije (kotaloženja) metala zahtevaju da njihove pojedinačne gustine struje budu približno jednake. Na primer, za dvokomponentnu leguru, gde je molski udeo komponente čiji je reverzibilni potencijal taloženja pozitivniji („plemenitija komponenta“) x, u odnosu na reverzibilni potencijal taloženja druge komponente, molski udeo manje „plemenite“ komponente (1-x), pod pretpostavkom da važi Faraday -ev zakon, biće [2]:

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{i_A}{p}}{\frac{i_A}{p} + \frac{i_B}{q}} \quad (31)$$

$$(1-x) = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{i_B}{q}}{\frac{i_A}{p} + \frac{i_B}{q}} \quad (32)$$

odakle sledi da je,

$$\frac{i_A}{i_B} = \frac{p}{q} \frac{x}{(1-x)} \quad (33)$$

pri čemu n_A i n_B predstavljaju broj molova komponente A odnosno B. Željeni odnos gustina struje taloženja metala može se dobiti podešavanjem tri esencijalna parametra (promenljive):

- elektrodnog potencijala,
- temperature i
- koncentracije jona metala koji se taloži na granici faza elektroda/elektrolit, gde dolazi do razelektrisanja jona.

Potencijali taloženja dva metala mogu se približiti promenom aktivnosti metalnih jona u rastvoru, uvođenjem kompleksirajućih supstanci, inhibiranjem redukcije elektropozitivnijeg metala, uvođenjem odgovarajuće površinski aktivne supstance ili lokalnim smanjenjem koncentracije u prielektrodnom sloju.

Na osnovu termodinamičkih razmatranja Brenner -a [116] razlikujemo mehanizme katodnog kotaloženja dva metala i to: pravilno, nepravilno, ravnotežno, anomalno i indukovano. Osnova navedene podele je relacija između sastava elektrohemijski istaložene legure i odnosa koncentracija metalnih jona u rastvoru.

U uslovima difuzione kontrole procesa dolazi do taloženja legure po pravilnom, odnosno regularnom tipu taloženja. Sastav legure određen je koncentracijom metalnih jona u rastvoru. Sadržaj elektropozitivnijeg metala u talogu se može povećati pod uticajem parametara koji povećavaju koncentraciju jona metala u difuzionom sloju: smanjenjem gustine struje, povećanjem sadržaja tog metala u rastvoru, povećanjem temperature i mešanjem rastvora. Pravilno taloženje najčešće se javlja pri elektrohemijskom taloženju legura iz rastvora prostih soli.

Nepravilan tip taloženja legure najčešće se javlja u uslovima mešovite kontrole procesa. Nepravilan tip taloženja karakteriše istovremeni uticaj katodnog potencijala i difuzionih fenomena. Sastav legure ne zavisi samo od odnosa koncentracije dva metala u rastvoru, već u isto vreme i od potencijala taloženja, odnosno kinetičkih karakteristika sistema izraženih preko Tafelovih nagiba [2, 116, 123].

Kod ravnotežnog taloženja je karakteristično da su ravnotežni potencijali taloženja oba metala vrlo bliski, tako da pri promeni potencijala katode ka negativnijim vrednostima od ravnotežnog potencijala dolazi do istovremenog taloženja oba metala. Odnos sadržaja metala u leguri isti je kao odnos koncentracija metalnih jona u rastvoru.

Tip taloženja legura pri kome se prvenstveno taloži elektronegativniji (manje plemeniti) metal je anomalno taloženje. Anomalno se talože metali grupe gvožđa (gvožđe, kobalt, nikal) sa cinkom ili međusobno, bez obzira da li se legure talože iz rastvora prostih ili kompleksnih soli. Talozenje plemenitijeg metala može biti inhibirano prisustvom pojedinih supstanci u rastvoru (kompleksirajuća sredstva, jonske vrste, razni dodaci itd.). Usled toga, pri pomeranju potencijala ka katodnom smeru počinje da se taloži manje plemenit metal. Na nekom još negativnijem potencijalu stvaraju se uslovi za taloženje plemenitijeg metala. Razlog za ovako ponašanje može

biti redukcija ili uklanjanje inhibitora ili alternativni mehanizam redukcije elektropozitivnijeg metala koji se ne odvija na pozitivnijim potencijalima [2, 116].

Indukovani tip taloženja legure karakterističan je za metale koji se ne mogu taložiti u elementarnom obliku iz vodenih elektrolita [116]. Primeri indukovano taloženja su taloženje molibdena, volframa i germanijuma sa metalima grupe gvožđa. Indukovano taloženje ima i druge karakteristike koje ga izdvajaju od ostalih tipova taloženja legura. Sa povećanjem koncentracije metala koji se indukovano taloži, sadržaj tog metala u leguri raste i teži nekoj graničnoj vrednosti, dok katodno iskorišćenje struje za proces taloženja postaje manje. Metali koji stimulišu taloženje zovu se indukujući metali.

Landolt [124] ističe da sastav elektrohemijski taložene legure zavisi i od kinetičkih i od termodinamičkih parametara taloženja metala u leguri kao i od interakcija između paralelnih reakcija. Tako se mogu razlikovati tri tipa taloženja legura: taloženje metala bez interakcije, taloženje metala povezano sa prenosom naelektrisanja i taloženje metala sa prenosom mase. U slučaju taloženja legure bez interakcije, parcijalne struje taloženja metala su nezavisne jedna od druge u širokom opsegu. Ovo je odlika pravilnog, nepravilnog i ravnotežnog taloženja legura prema Brenner -ovoj podeli. Međutim, pri taloženju legura praćenog izmenom naelektrisanja, parcijalne struje taloženja metala su međusobno zavisne. Brzina taloženja jednog metala (M_1) često zavisi od brzine taloženja drugog metala (M_2), tako da taloženje metala M_2 može dovesti do povećanja (katalize) ili smanjenja (inhibicije) struje taloženja metala M_1 . Prema ovom autoru anomalno taloženje legure prema Brenner -ovoj klasifikaciji može se protumačiti inhibirajućim uticajem, a indukovano taloženje katalitičkim uticajem taloženja jednog metala na drugi. Kod kotaloženja metala koje je kuplovano prenosom mase, parcijalne gustine struje metala M_1 zavise od transporta metala M_2 . Ovaj vid kotaloženja podrazumeva sistem u kome dolazi do istovremenog izdvajanja vodonika i legiranja metala (npr Fe-Ni) [125]. Pod ovakvim uslovima dolazi do zavisnosti između povećanja pH vrednosti i prenosa mase koji mogu da ispolje efekat na mehanizam i kinetiku elektrohemijskog taloženja legura.

Prednost Landolt -ove klasifikacije u odnosu na Brenner -ovu je u tome što je on uzeo u obzir prenos naelektrisanja i prenos mase, a ne samo termodinamičke karakteristike sistema. Međutim, ni to ne omogućava da se svaki sistem legura klasifikuje i opiše u potpunosti [2, 125].

2.2.2.1. Difuzija u čvrstom stanju

Intersticijalna difuzija – kroz prazni prostor u rešetci roditelja (metala) ograničena je na male atome kao što su H, C i N koji difunduju kroz relativno otvorenu strukturu.

Kod supstitucionih legura i kod intermetalnih jedinjenja, međutim, difuzija praznog prostora (vakancija, šupljina) je dominantan proces. Atom iz kristalne rešetke može preskočiti u susedno mesto u rešetci ako:

- a) je to mesto prazno (slobodno);
- b) atom ima dovoljno energije da savlada postojeću aktivacionu barijeru.

Ukupna aktivaciona barijera difuzije atoma, E_{UK} , trebalo bi da bude jednaka zbiru $E_S + E_V$, tj., zbiru visine aktivacione barijere E_S skoka u vakanciju (slobodno mesto) i energije E_V potrebne da se formira vakancija.

Za vreme samodifuzije svi atomi su hemijski identični, a verovatnoća da će atom učiniti skok u slobodno mesto je jednaka za sve. U binarnim legurama sačinjenim od A i B, međutim, situacija je nešto kompleksnija, zato što brzina kojom atomi rastvarača (A) i rastvorka (B) mogu

da se kreću slobodnim mestima, nije jednaka. Tako se svakoj atomskoj vrsti mora pripisati njen sopstveni difuzioni koeficijent, D_A i D_B . U ovom slučaju se ukupni interdifuzioni koeficijent može definisati kao [122, 126]:

$$D_{\text{interdif}} = x_B D_A + x_A D_B \quad (34)$$

pri čemu su x_A i x_B frakcije komponenti A i B u leguri.

Ako je $x_B \approx 0$, a $x_A \approx 1$, jednačina (34) postaje:

$$D_{\text{interdif}} = D_B \quad (35)$$

To znači da je brzina homogenizacije u razblaženoj leguri kontrolisana podatkom koliko brzo atomi rastvorka (B) mogu difundovati. Jedini način da dođe do homogenizacije jeste da B atomi migriraju u područja koja su siromašna u rastvorku.

U rastvorima siromašnim rastvorkom B često se ustanovi da je D_B veće od D_A , razlog za to je postojanje privlačnosti između atoma rastvorka i slobodnog mesta (vakancije), u slučajevima kada je atom rastvorka veći od atoma rastvarača ili kada ima višu valencu. Kao posledica ovoga atomi rastvorka mogu da privlače slobodna mesta i povećavaju nasumičnu verovatnoću nalaženja slobodnog mesta u svojoj blizini. Zato atomi rastvorka mogu da difunduju brže od atoma rastvarača. Ukoliko je energija vezivanja vrlo velika, slobodno mesto je nesposobno da „pobegne“ od atoma rastvorka. U tom slučaju par rastvorak - slobodno mesto može zajednički difundovati kroz rešetku.

Koeficijent difuzije je obično funkcija sastava. Na primer, u mnogim legurama bakra sa porastom koncentracije bakra u opsegu od čistog bakra do granice njegove rastvorljivosti, difuzioni koeficijent poraste za red veličine. Ovo nije iznenađujuće ako se ima na umu da se kohezivne sile u legurama menjaju sa sastavom i da on upravlja aktivacionom energijom difuzije.

Koeficijent difuzije supstitucionog atoma rastvorka obično se za faktor 10 razlikuje od istog koeficijenta metala roditelja. Ustanovljeno je da rastvorci elemenata koji pokazuju manju koheziju teže da migriraju brže od elemenata rastvarača i obratno.

Često su u slučaju supstitucione difuzije vrednosti D_0 za nekoliko redova veličine manji od teorijske vrednosti i praćeni su malim vrednostima aktivacione energije, E_{UK} . Anomalije su posebno karakteristične za procese na nižim temperaturama. Razlog za takvo ponašanje je postojanje nekoliko posebnih kanala kroz čvrstu fazu koji mogu da igraju ulogu „prečice“ i imaju malu aktivacionu energiju. Tada mali D_0 sledi iz malog „poprečnog prečnika“ ovih provodnih kanala. Na visokim temperaturama, međutim, dobijaju se normalne vrednosti D_0 i E_{UK} . Ovde je difuzija brza posvuda i glavni tok ide kroz normalna područja čvrste faze jednostavno zato što je celi poprečni presek uzorka otvoren za ovu vrstu difuzije. Na niskim temperaturama, naprotiv, difuzija kroz masu supstance praktično nestaje jer je RT premali u odnosu na E_{UK} normalne difuzije. Tok je tada ograničen na posebne kanale u kojima je E_{UK} mala. Pri takvim temperaturama, difuzija može rasti sa povećavanjem broja grešaka u materijalu.

Opšti oblik jednačine koja opisuje difuziju u odsustvu električnog polja je [127]:

$$\vec{J} = - \frac{c u}{N} \vec{\nabla} \mu \quad , \quad (36)$$

pri čemu su: \vec{J} - vektor fluksa posmatrane supstance koja difunduje; c - koncentracija posmatrane supstance; u - mobilnost posmatrane čestice supstance koja difunduje; N - Avogardov broj; $\vec{\nabla}$ - gradijent vektor operator i μ - hemijski potencijal posmatrane supstance koji se opisuje preko:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a. \quad (37)$$

Ako se radi o regularnom Henry -jevskom rastvoru ($a = c$), onda je koeficijent aktiviteta γ ($a = \gamma c$), konstantan i imamo jednostavan oblik Fick -ovog zakona difuzije:

$$J = - u k T \frac{dc}{dx} \quad (38)$$

gde je $k = R/N =$ Boltzmann -ova konstanta.

Odatle se definiše i standardni koeficijent difuzije kao $D_0 = ukT$, a Fick -ov zakon važi za bilo koji regularan rastvor, uključujući i idealan rastvor.

2.2.2.2. Veza između slobodne energije formiranja legure i njenog elektrohemijskog potencijala

Ukoliko se elektroda sastoji od legure koja sadrži metal M čija je valenca z^+ , a koja je reverzibilna u odnosu na jone M^{z+} , može se napisati:



za koji Nernst-ova jednačina glasi:

$$E_{M,legura} = E_{M^{z+}/M}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M,legura}} , \quad (40)$$

gde je $a_{M,legura}$ aktivitet metala M u leguri, a $a_{M^{z+}}$ aktivitet M jona u elektrolitu sa kojim je legura u ravnoteži.

Reverzibilni potencijal metala M u elektrolitu u kome se nalaze njegovi joni M^{z+} , izražava se izrazom jed. 2. Ako se elektrohemijski potencijal legure meri u odnosu na čisti metal kao referentnu elektrodu, onda je izmereni potencijal jednak:

$$E_{M,legura} - E_{M/M^{z+}} = \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{z+}}}{a_{M,legura}} - \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}} \quad (41)$$

i

$$E_{M,legura} - E_{M/M^{z+}} = \frac{RT}{zF} \ln a_{M,legura} \quad (42)$$

Aktivitet vrste M u leguri, $a_{M,legura}$, može se izraziti kao:

$$a_{M,legura} = \exp \left(\frac{\mu_{M,legura}}{RT} \right) \quad (43)$$

ili

$$RT \ln a_{M,legura} = \mu_{M,legura} , \quad (44)$$

gde je $\mu_{M,legura}$ parcijalna molarna slobodna energija komponente M u leguri, tj. promena slobodne energije do koje dođe kada se jedan mol komponente M doda neograničenoj količini legure tako da ne dođe do promene njenog sastava. Do $\mu_{M,legura}$ se može doći i preko:

$$\mu_{M,legura} = G^\Phi + (1 - x_M) \frac{\partial G^\Phi}{\partial x_M}, \quad (45)$$

gde je: G^Φ Gibbs -ova slobodna energija faze binarne legure M - S, a x_M je molarni udeo komponente M u leguri M - S. U binarnom sistemu M - S u kome se formira stehiometrijsko jedinjenje M - S, načelna veza između slobodne energije sistema, G^Φ i parcijalne molarne slobodne energije komponente M, $\mu_{M,legura}$, najpogodnije se izražava jednačinom Duhem – Margules -a [128]:

$$\Delta G^\Phi = N_s \int_0^x \mu_M dx \quad \text{gde je } x = \frac{N_M}{N_s} \quad (46)$$

u kojoj je N_M atomski procenat M u sastavu binarne legure, a N_s atomski procenat S u sastavu binarne legure M - S.

Važno je zapaziti da iako $\Delta\mu_{M,legura}$ i ΔG^Φ zavise od tačnog sastava legure, $\Delta\mu_{M,legura}$ je ipak konstanta za smešu dva susedna koegzistirajuća jedinjenja - legure u nizu jedinjenja koja mogu nastati u binarnom sistemu M - S. Odatle se može očekivati da se dobiju dijagrami zavisnosti Nernst -ovog potencijala od sastava legure u kojima se javljaju horizontale koje odgovaraju svakom paru koegzistirajućih faza.

2.3. Elektrohemija rastopa

Mnoge hemijske i elektrohemijske reakcije ne mogu se odvijati u vodenim rastvorima, uprkos tome što je voda veoma pogodan rastvarač za elektrolite.

Tako, na primer, određeni broj metala, među kojima su i Mg, Al, Ti, W i njihove legure se ne mogu elektrohemijski taložiti iz vodenih rastvora jer dolazi do izdvajanja vodonika pre nego što se dostigne njihov katodni potencijal taloženja na ispitivanim elektrodama. Takođe, vodeni rastvori se ne mogu koristiti pri normalnim atmosferskim uslovima ako elektrotaloženje metala zahteva temperature preko 100 °C. Ovi problemi se mogu prevazići upotrebom rastopa soli kao elektrolita. Između rastopa soli i vodenih rastvora postoji nekoliko razlika.

Glavna razlika je u solvataciji (hidrataciji). Svaki pozitivni jon (katjon) i negativni jon (anjon) poseduje oko sebe elektrostatičko polje. U vodenim rastvorima molekuli rastvarača (voda) poseduju mali električni dipol pa su zato privučeni od strane naelektrisanih jona i podešavaju svoj položaj u njihovom električnom polju. Pošto je električno polje najjače u blizini jona, molekuli vode teže da u rastvoru ostanu što bliže jonu. Prostorni raspored tako relativno jako vezanih molekula vode oko jona formira primarni hidratacioni omotač i kreće se zajedno sa jonom kroz rastvarač. Izvan tog primarnog omotača električno polje jona je dosta slabije, ali ipak ispoljava dejstvo na polarne molekule vode prilikom kretanja kroz rastvor. Taj preostali deo električnog polja jona utiče da se molekuli vode i u spoljašnjoj zoni ipak orijentišu prema delovanju tog električnog polja, na taj način formira se i sekundarni hidratacioni omotač i ti molekuli vode ne putuju sa jonom pri njegovom kretanju.

U rastopima soli dolazi do solvatacije koja se javlja u obliku asocijacije jona ili dolazi do formiranja kompleksnog jona. Joni rastvarača poseduju suprotno naelektrisanje od jona rastvorka

i formiraju oko jona rastvorka usko vezani primarni omotač, pri čemu ceo takav kompleks ima redukovano (smanjeno) naelektrisanje. Usled više temperature u rastopima veća je i termalna aktivacija jona, pa je van primarnog omotača međudejstvo jona rastvorka sa rastvaračem znatno slabije, tako da se o sekundarnom omotaču jedva može govoriti.

U rastopima soli zbog asocijacije jona dolazi do smanjenja slobodne energije, zbog čega se aktiviteti ovih jona mogu značajno razlikovati od njihovih koncentracija. Može se desiti da kompleksni joni imaju suprotno naelektrisanje od jona rastvorka, što može imati snažan uticaj na transport (prenos) jona. Transportni brojevi u rastopima soli u nekim slučajevima mogu se značajno razlikovati od vrednosti koje bi se mogle očekivati jednostavnim razmatranjem jonskog naelektrisanja i relativne koncentracije.

Prednost vodenih rastvora je postojanje zajedničkog H^+ jona i u njima je moguće imati univerzalnu referentnu elektrodu, vodoničnu elektrodu. Standardni elektrodni potencijal E^0 , vodonične elektrode po dogovoru je jednak nuli. Standardni elektrodni potencijal bilo koje elektrode definisan je u odnosu na idealan jednomolarni rastvor njene soli, pri normalnim uslovima. Za razliku od vodenih rastvora, rastopi soli nisu pogodna sredina za vodoničnu elektrodu, tako da se u rastopima soli ova elektroda ne može koristiti za formiranje serije standardnih elektrodni potencijala. U cilju pronalaženja odgovarajuće standardne referentne elektrode predložene su hloridna i platinska elektroda [129], cezijumova [130] i natrijumova elektroda [131, 132]. Međutim, u praksi je najčešći slučaj da se za svaki pojedinačni sistem koji se ispituje izabere odgovarajuća reverzibilna elektroda i njen potencijal proglaši jednakim nuli za potrebe datih eksperimenata.

2.3.1. Karakteristike $AlCl_3$ - $NaCl$ rastopa

Hloroaluminatni rastopi (smeša hlorida alkalnog metala i $AlCl_3$) bi mogli da predstavljaju idealne elektrolite za elektrohemijsko taloženje prelaznih metala, jer se promenom vrste kompleksirajućeg hlorida i molarnog odnosa, mogu pomerati potencijali katodnih i anodnih reakcija prisutnih jona. Ove smeše mogu se smatrati niskotemperaturnim u poređenju sa drugim sistemima rastopa soli [133]. Tačka topljenja ekvimolarne smeše $AlCl_3$ - $NaCl$ je $113\text{ }^\circ\text{C}$, a u zavisnosti od koncentracija supstanci može rasti i do $195\text{ }^\circ\text{C}$ za rastop koji ima $AlCl_3$ u višku [25, 133]. Elektrohemijsko taloženje aluminijuma iz ekvimolarne smeše rastopa $AlCl_3$ - $NaCl$ proučavano je da bi se bolje razumeli i odredili uslovi elektrohemijskog taloženja i kvalitet depozita sa promenom sastava rastopa i podloge.

Iz literature [25, 133] je poznato da rastop $AlCl_3$ - $NaCl$ može sadržati nekoliko različitih hemijskih vrsta: $AlCl_3$, Al_2Cl_6 , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, Na^+ i Cl^- . Ekvimolarna smeša $AlCl_3$ - $NaCl$ sadrži dominantno Na^+ i $AlCl_4^-$ jone, dok rastopi koji imaju višak $AlCl_3$ predstavljaju Lewis -ove kiseline zbog prisustva nezasićenih vrsta kao što su $Al_2Cl_7^-$ i/ili $Al_3Cl_{10}^-$. Sa druge strane, rastopi koji imaju višak $NaCl$ predstavljaju Lewis -ove baze zbog prisustva Cl^- jona. Osnovna ravnoteža kiselina - baza koja se može primeniti na sve hloroaluminatne izražava se kao [25, 133, 134]:



Ova ravnoteža uključuje sve dominantne anjonske vrste koje će postojati u rastopu za raspon koncentracija koje se uobičajeno istražuju, pri čemu je Al_2Cl_7^- definisan kao akceptor hloridnih jona a AlCl_4^- kao donor hloridnih jona.

Elektrohemijski raspon AlCl_3 - NaCl rastopa je oko 2,2V. Rolland i sar. predlažu sledeće reakcije aluminijumske elektrode u hloroaluminatnom rastopu [134]:



ako je koncentracija Al_2Cl_7^- u rastopu zanemarljiva (kao što je to slučaj u ekvimolarnom rastopu), odnosno u kiselim rastopima:



U primeni ovog rastopa mora se voditi računa o izrazitoj hidroskopnosti aluminijum trihlorida. Iako se koriste hemikalije izuzetne čistoće najčešće se radi i predelektroliza rastopa. Referentna elektroda koja se najčešće koristi je pažljivo očišćen metalni aluminijum [25, 118]. Kako se koncentracija prisutnih vrsta u rastopu menja sa sastavom rastopa i referentni potencijal aluminijuma u rastopu se menja. Definisanje referentnog potencijala u takvom sistemu zahteva pažljivu kontrolu stehiometrije sistema pri pripremi rastopa.

Elektrohemijsko taloženje aluminijuma iz AlCl_3 - NaCl rastopa pri potpotencijalima ispitivano je na nekim metalnim elektrodama (zlato, platina, staklasti ugljenik, itd.), pri čemu je ustanovljeno da dolazi i do formiranja legura [135, 136].

2.4. O niobijumu

Iz minerala kolumbita engleski hemičar Charles Hatchett 1801. godine je izolovao niobijum [137]. Niobijum je hemijski element koji pripada Vb grupi prelaznih metala periodnog sistema elemenata i ima redni broj 41. To je srebrno - siv i sjajan metal. Stajanjem na vazduhu prevlači se oksidima i u zavisnosti od vrste oksida može imati plav, zelen ili žut odsjaj. Iako ima relativno malu gustinu ($8,6 \text{ g cm}^{-3}$) niobijum zadržava svoju čvrstinu i na visokim temperaturama [138]. Sa stanovišta kristalografije niobijum ima prostorno centriranu kubnu rešetku, kroz ceo temperaturni raspon do tačke topljenja, koja pri atmosferskom pritisku iznosi $2477 \text{ }^\circ\text{C}$. Zbog izrazito visoke tačke topljenja pripada tzv. vatrostalnoj grupi metala zajedno sa molibdenom, tantalom, volframom i renijumom [139, 140]. Kao jedan od termostabilnih elemenata, niobijum poseduje jedinstvene karakteristike kao što su visoka tačka topljenja, velika otpornost prema koroziji, termičkim šokovima, habanju i abraziji, ima dobru toplotnu i električnu provodljivost, tvrdoću kao i mnoge druge kvalitete koji ga čine pogodnim za najrazličitije primene [138, 141].

Pri temperaturama od $200 \text{ }^\circ\text{C}$ reaguje sa većinom nemetala (Cl_2 , H_2 i O_2), sa azotom reaguje na $400 \text{ }^\circ\text{C}$, dok sa fluorom reaguje na sobnoj temperaturi. Niobijum je nerastvoran u kiselinama na sobnoj temperaturi (H_2SO_4 , HNO_3 , H_3PO_4 , aqua regia), sporo se rastvara u koncentrovanoj fluorovodoničnoj kiselini, dok se u mešavini HF i HNO_3 vrlo intenzivno rastvara. Takođe je rastvoran u vrućim koncentrovanim rastvorima natrijum i kalijum hidroksida [138, 142].

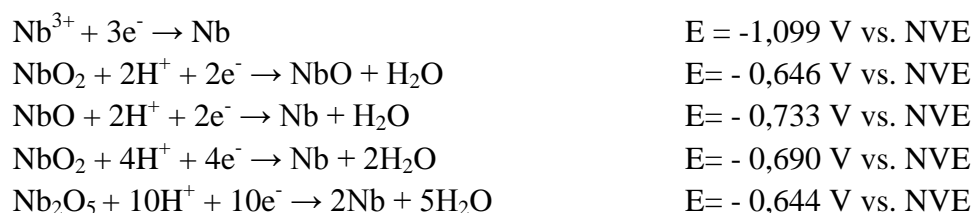
U svojim jedinjenjima niobijum može imati oksidaciono stanje od +5 do -1, ali njegovo najstabilnije oksidaciono stanje je +5. Oksidi niobijuma su Nb_2O_5 , NbO_2 , Nb_2O_3 i NbO .

Zbog svojih karakteristika i relativno niske cene niobijum ima veliku tehničko - tehnološku primenu [8]. Kombinacija visoke čvrstoće i oksidacione otpornosti niobijuma omogućuje mu da sa niklom, kobaltom i gvožđem gradi super legure, pri čemu je koncentracija niobijuma do 6,5%. Takve super legure imaju široku primenu u automobilskoj i vasijskoj industriji, posebno kod raketnih motora mlaznih aviona [143-145].

Na temperaturi od 9,5 K ($-263,65$ °C), niobijum postaje superprovodnik i u legurama sa Sn i Ti primenjuje se kao superprovodni magnet u magnetnoj rezonantnoj topografiji i nuklearnoj magnetnoj rezonanci, kao i u delovima akceleratora [146-149]. Niobium nitrid (NbN) takođe postaje superprovodnik pri niskim temperaturama i koristi se za detekciju infracrvenog svetla. Mikro - legiran sa čelikom koristi se kao materijal za izradu nuklearnih reaktora kao i za strukturne komponente u modernim automobilima i u izgradnji cevovoda [150, 151]. Niobijum karbid (NbC) je veoma tvrd vatrostalni keramički materijal koji se komercijalno koristi za izradu uređaja za sečenje alata [152, 153]. Najširu primenu su našle niobijumske prevlake jer su znatno jeftinije od čistog niobijuma. Ovakve prevlake su privukle pažnju zbog sposobnosti da izdrže veliki termički stres i da tom prilikom ostanu nepropusne za agense korozije i zaštite legure koje se koriste u takvim uslovima (najčešće aluminijumske legure). Takve prevlake našle su primenu u avionskoj i automobilskoj industriji (zamena za Cr u magnezijumskim legurama [154]), u izradi membrana gorivnih ćelija [154-156]. Važna prednost niobijuma i nekih njegovih legura je fiziološka inertnost, ne pokazuju nikakvu toksičnost u dodiru sa ljudskim tkivom (kako pri kratkoročnim, tako i dugoročnim primenama), što ga čini odličnim biokompatibilnim i bioinertnim materijalom. Otuda i njihova primena u izradi zubnih implantata, pejsmejкера, veštačkih zglobova, kao i nakita [157-161].

2.4.1. Elektrohemijsko ponašanje niobijuma u rastvorima

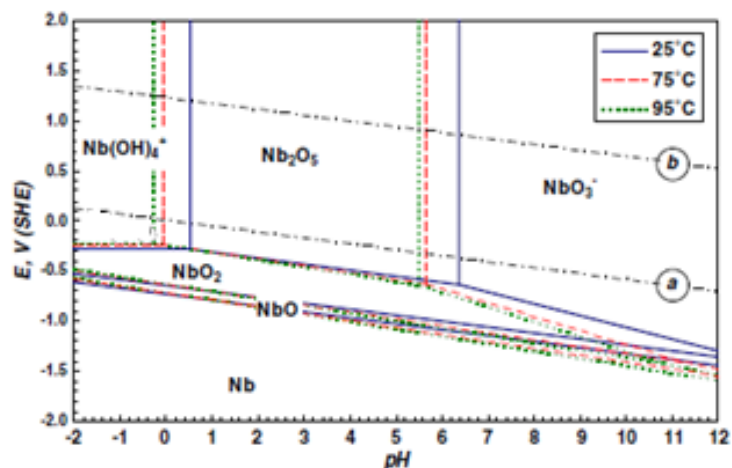
Termodinamička ravnoteža između niobijuma i njegovih jona u rastvoru, kao i vrednosti njihovih ravnotežnih potencijala prikazana je sledećim jednačinama [162]:



Podaci o termodinamičkoj ravnoteži između niobijuma i njegovih jona u vodenom rastvoru pri različitim vrednostima potencijala, temperature i pH vrednostima prikazani su na slici 2.7. Isprekidane crne linije a i b na dijagramu (Pourbaix -ov dijagram) prikazuju ravnotežne potencijale izdvajanja vodonika i kiseonika u zavisnosti od pH vrednosti. Činjenica je da elektrohemijsko taloženje niobijuma iz vodenih rastvora termodinamički nije moguće, zato što je katodni potencijal taloženja ovog metala daleko od potencijala stabilnosti vode (slika 2.7.) [163]. Ne postoji jednostavna niobijumska so koja ne hidrolizuje u vodi a da se može upotrebiti kao elektrolit. Međutim, u literaturi postoje neke informacije o vodenim elektrolitima koji se ipak mogu koristiti za elektrodukciju niobijuma [164, 165]. Za elektrohemijsko taloženje niobijuma

poznati su elektroliti na bazi niobatske kiseline (HNbO_3 , HF , NH_4F , formaldehid) [166]. Takođe, predloženi su i neki elektroliti na bazi fluoroborne i hlorovodonične kiseline. U predloženim elektrolitima niobijum jon je obezbeđivan direktnim elektrohemijskim rastvaranjem metal naizmeničnom strujom velikih amplituda, a tako pripremljeni elektroliti su stabilizovani dodavanjem nekog kompleksirajućeg agensa [167].

Vrlo malo iskorišćenje struje u vodenim elektrolitima, kao i nestabilnost zbog hidrolize niobijumskih jedinjenja, onemogućava taloženje metalnog niobijuma.



Slika 2.7. Prikaz Pourbaix -ovog dijagrama za $\text{Nb-H}_2\text{O}$ sistem [163]

U cilju isključivanja sporednih reakcija, redukcije vodonika i hidrolize komponenata elektrolita, razvijen je veći broj nevodnih elektrolita za taloženje niobijuma. To su elektroliti na bazi organskih rastvarača, rastopi (visokotemperaturni i niskotemperaturni) i jonske tečnosti.

2.4.2. Elektrohemijsko ponašanje niobijuma u organskim rastvaračima

Mnoge organske tečnosti se koriste kao rastvarači za elektrohemijske eksperimente. Osim što mogu obezbediti veliku jonsku provodljivost, ovakvi elektroliti su dosta stabilni u širokom rasponu potencijala. Metalni niobijum, kao i neke njegove legure, mogu se elektrohemijski istaložiti iz kompleksnih organskih elektrolita. Nedostatak ovih elektrolita je što su nestabilni pri visokim temperaturama kada i dolazi do njihovog raspadanja, pa se može desiti da se sa taloženim metalom istalože i joni elektrolita. Takođe, ovakvi elektroliti su vrlo toksični, zapaljivi, eksplozivni i obično podrazumevaju rad pri ekstremno visokim pritiscima pare što ih čini opasnim i nepoželjnim za rad [168 - 171].

2.4.3. Elektrohemijsko ponašanje niobijuma u jonskim tečnostima

Jonske tečnosti predstavljaju elektrolite čija je tačka topljenja ispod $200\text{ }^\circ\text{C}$, koji se sastoje iz organskih katjona (uglavnom imidazolijumske, piridinijske, amonijumske -osnove) i neorganskih ili organskih anjona. Ovi elektroliti se uglavnom koriste za elektrohemijsko taloženje metala koji se ne mogu dobiti iz vodenih rastvora i razvijeni su kao jedna vrsta alternativnih medija za visokotemperaturne rastope [172-176]. Zbog karakteristika koje poseduju (niska tačka topljenja, termalna stabilnost, širok raspon potencijala i dr.) poslednjih tridesetak godina našli su primenu u istraživanjima elektrohemijskog taloženja niobijuma i

njegovih legura. Najrasprostranjenija jonska tečnost za elektrohemijsko taloženje metala koji se ne mogu taložiti iz vodenih rastvora je 1-etil-3-metilimidazolijumhlorid – AlCl_3 (EMIC – AlCl_3). Stoga je i elektrohemijsko ponašanje Nb (V) prvo ispitivano u ovom elektrolitu, još 1989. od strane Sun i Hussey -ja [177]. Oni su ustanovili da dolazi do redukcije Nb (V) jona jednoelektronskom izmenom do Nb (III) ali ne i do taloženja metalnog niobijuma. Nemogućnost taloženja niobijuma pripisana je dimerizaciji i formiranju klastera Nb sa hloridom. Ovo je kasnije još jednom potvrđeno od strane drugih autora koji su ispitivali i kiseli i bazni oblik ove jonske tečnosti [26, 167, 177-181]. Pored toga, oni su ustanovili da je moguće istaložiti Nb/Al slojeve (kodepozicija).

U potrazi za netoksičnim jonskim tečnostima, razvijaju se i tzv. „zelene“ jonske tečnosti (na bazi vitamina B_4), u kojima je ispitivana i redukcija niobijuma. Ove tečnosti su se pokazale kao obećavajući mediji za taloženje niobijuma [27, 182-184]. Do sada najzapaženiji rezultati dobijeni su iz jonskih tečnosti na bazi pirolidinjuma (1-butil-1-metil-pirolidinjum bis(trifluorometil sulfonil) amida) pri različitim temperaturama [28, 184-190].

Treba naglasiti da je elektrotaloženje rađeno uz prisustvo prekursora NbF_5 , LiF i drugih u zavisnosti od vrste jonske tečnosti. Mehanizam taloženja niobijuma nije dovoljno ispitan i nema puno eksperimentalnih rezultata iz ovih medija, ali na osnovu dosadašnjih podataka iz literature može se tvrditi da taloženje nije nimalo lak proces i da se moraju vršiti detaljnija ispitivanja u cilju pronalaska odgovarajuće jonske tečnosti.

2.4.4. Elektrohemijsko ponašanje niobijuma u rastopima

Visokotemperaturni rastopi su do sada najefikasniji mediji za elektrohemijsko taloženje termostabilnih metala, uključujući i niobijum. Prvi su Mellors i Senderoff elektrohemijski istaložili niobijum na temperaturi od $775\text{ }^\circ\text{C}$ iz fluoridnih rastopa (LiF-NaF-KF) [20]. Iako je u ovim (fluoridnim) rastopima taloženje niobijuma najviše ispitivano i dalje postoje neslaganja oko mehanizma kojim se vrši taloženje. Tako je kinetiku reakcija taloženja ispitivao veliki broj autora hronoamperometrijski, koji tvrde da se redukcija niobijum – jona iz rastopa odvija u tri koraka (što podrazumeva različite kombinacije prelaza jona Nb^{5+} u Nb) [20, 21, 191-193]. Sa ovom tvrdnjom ne slažu se drugi autori, koji tvrde da se redukcija niobijuma iz rastopa odvija u dva koraka [193-203]. Niobijumski jon u ovim rastopima obezbeđivan je dodatkom NbF_5 ili K_2NbF_7 .

Niobijum je uspešno elektrohemijski istaložen i iz baznih hloridnih rastopa [202-207] i iz eutektičke smeše $\text{LiCl} - \text{KCl}$ (NaCl, CsCl), na temperaturama od $650\text{ }^\circ\text{C}$ i višim [208-212]. U zavisnosti od primenjenih temperatura dobijaju se: disperzivni prahovi, dendriti ili gusti talozi niobijuma. Izvor Nb-jona u ovakvim rastopima su fluoridne (K_2NbF_7 , NbF_5) ili hloridne (NbCl_3 , NbCl_5 i Nb_3Cl_8) soli niobijuma. Radi dobijanja adherentnijeg i kompaktnijeg Nb sloja, u svim navedenim kombinacijama primenjenih soli korišćen je fluoridni jon.

Glavna smetnja prilikom taloženja niobijuma je obrazovanje oksihalogenidnih kompleksa Nb (V), koji umanjuju kvalitet taloga ili njegovo formiranje u potpunosti sprečavaju. Nekoliko studija je vršeno sa ciljem ispitivanja kako nastaju ove vrste i kakav je njihov uticaj na elektrohemijsko ponašanje niobijuma u visokotemperaturnim rastopima [24, 194, 198, 203, 210, 213-215].

Iako iz navedenih rastopa dolazi do taloženja niobijuma, zbog toksičnosti, korozivnosti i primene visokih temperatura, ovi rastopi ipak nisu praktični. Cilj je pronaći elektrolit koji

omogućava rad pri nižim temperaturama. Sa tim ciljem su i razvijeni tzv. niskotemperaturni rastopi (ispod 300 °C), na bazi hloroaluminatnih soli (AlCl_3 sa NaCl pravi eutektik pri 190 °C, što je mnogo niža temperatura od temperature rastopa njihovih čistih soli). Ovaj rastop je korišćen za istraživanje elektrohemijskog taloženja aluminijuma pri potpotencijalima [135, 136, 216, 217]. U zavisnosti od izvora Nb jona (fluoridi, hloridi, anodno rastvoren) vršeno je i taloženje metalnog Nb. Pokazano je da se Al – Nb legura može elektrotaložiti iz ovakvih rastopa koji sadrže niobijumove jone [22, 25, 118, 214, 218-221].

2.5. Eksperimentalne metode ispitivanja

2.5.1. Elektrohemijske metode ispitivanja

Elektrohemijske metode analize daju informaciju o kinetici i/ili termodinamici elektrodnih procesa, ispitivanih elektrohemijskih sistema. Elektrohemijske metode ispitivanja koje su korišćene u ovom radu su:

- linearna promena potencijala i ciklička voltametrija,
- tehnika potenciostatskog pulsa,
- metoda „otvorenog kola“ i
- metoda potenciodinamičke polarizacije.

2.5.1.1. Linearna promena potencijala i ciklička voltametrija

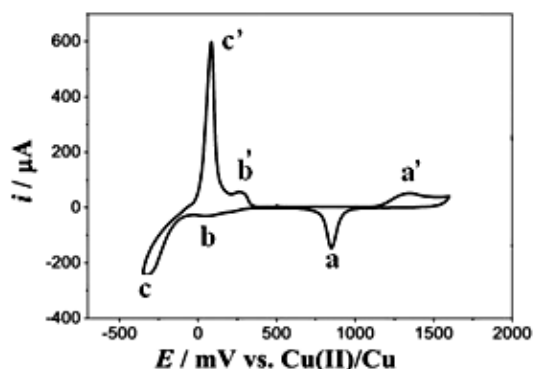
Metode linearne promene potencijala i cikličke voltametrije su najčešće prve eksperimentalne tehnike koje se koriste prilikom elektrohemijskih ispitivanja i prvi su ih upotrebili Matheson i Nichols, a njihovo teorijsko objašnjenje tek deset godina kasnije dali su Randles i Sevcik [222-224]. Prednost ovih metoda je što u relativno kratkom vremenskom periodu daju pouzdane informacije o termodinamici redoks procesa na radnoj elektrodi, o kinetici elektrodnih reakcija sa višestepenom izmenom elektrona, kao i o elektrodnim reakcijama kuplovanim hemijskim reakcijama sa eventualnim učešćem i adsorpcionih intermedijera [225].

Kod metode linearne promene potencijala, potencijal radne elektrode menja se kontinualnom izabranom brzinom (dE/dt) od neke početne vrednosti E_i do neke krajnje vrednosti E_f . Sve reakcije koje se izazovu ovom promenom potencijala na površini radne elektrode bivaju izražene u obliku krive struje u zavisnosti od potencijala (I-E dijagrama). Dobijena zavisnost beleži se na X-Y pisaču ili u digitalnom obliku u računaru. U zavisnosti od potrebe ispitivanja polarizacija radne elektrode može da se vrši brzinama od nekoliko mV/s do nekoliko desetina V/s.

Prvi zadatak linearne promene potencijala je da da informaciju o broju elektrohemijskih reakcija koje se odvijaju na površini radne elektrode u ispitivanom medijumu - elektrolitu. Ako se odvija više reakcija, onda će kriva struja u odnosu na potencijal (tzv. voltamogram) pokazati jedan ili više strujnih talasa. Ako ispitivani elektrolit sadrži samo jednu jonsku vrstu a voltamogram pokaže više strujnih talasa, to predstavlja indikaciju da se neki elektrohemijski proces odvija u više koraka.

Kada se po dostizanju finalnog (anodnog ili katodnog) potencijala E_f , polarizacija odmah nastavi konstantnom brzinom u suprotnom smeru ka početnom potencijalu E_i , onda se radi o

metodi cikličke voltametrije. Metoda cikličke voltametrije veoma je pogodna za proučavanje složenih elektrodnih procesa jer se promenom brzine polarizacije neki procesi mogu maskirati, a drugi eksponirati. Linearna ciklička voltametrija koristi se i za proučavanje elektrohemijskog taloženja metala pri potpotencijalima. Primer takvog dijagrama prikazan je na slici 2.8 [226].



Slika 2.8. Ciklički voltamogram snimljen na indijum-kalaj-oksidu sa Au nanočesticama u $0,5\text{mM CuSO}_4 + 5\text{M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitu, $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$, [226].

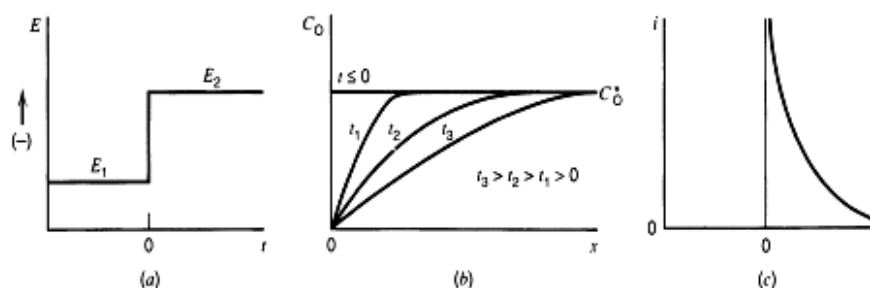
Sa slike 2.8 se vidi da promena potencijala radne elektrode u negativnom smeru potencijala izaziva: pojavu katodnog (redukcionog) strujnog talasa koji odražava redukciju oksida na površini radne elektrode (a); zatim katodni strujni talas koji odražava redukciju jona metala pri potencijalima pozitivnijim od njegovog reverzibilnog potencijala u datom elektrolitu i njegovo taloženje na površini radne elektrode (b); i na kraju redukcionog strujnog talasa, koji pri potencijalima negativnijim od reverzibilnog potencijala metala koji se taloži u datom elektrolitu (katodni natpotencijal), odražava taloženje trodimenzionog oblika metala (c). Promena potencijala radne elektrode u suprotnom (anodnom) smeru izaziva: prvo pojavu anodnog (oksidacionog) strujnog talasa koji odražava rastvaranje prethodno istaloženog trodimenzionog oblika metala (c'); zatim pojavu strujnog talasa rastvaranja monosloja nastalog pri potpotencijalima (b'); i na kraju anodni strujni talas koji odražava formiranje oksida na površini radne elektrode (a').

2.5.1.2. Tehnika potenciostatskog pulsa (hronoamperometrija)

Osnova svih potenciostatskih tehnika (kontrolise se potencijal) je merenje strujnog odgovora na primenjeni potencijal [225, 227, 228]. Hronoamperometrija se sastoji u tome da se na primer, vrsta koja se nalazi u elektrolitu (oksidovani oblik) i koja je neaktivna na elektrodi u nekom rasponu potencijala, E_1 , dovede u situaciju da reaguje na elektrodi (bude redukovana) tako što će se elektrodi na neko vreme, τ , nametnuti potreban potencijal E_2 , (slika 2.9.). Ako je nametnuti potencijal, E_2 , negativniji (katodna prenapetost) od reverzibilnog potencijala date vrste (slika 2.9.a), onda će sva količina vrste koja difuzijom dođe do površine elektrode biti redukovana, tj. koncentracija vrste će na površini elektrode pasti na $C_0 = 0$ i tako ostati celo vreme trajanja, τ , pulsa E_2 .

Kako je u unutrašnjosti elektrolita na udaljenosti x od površine elektrode koncentracija oksidovanog oblika vrste maksimalna, $C_{0,\text{max}}$, za zadato E_2 i zadato vreme trajanja pulsa, τ , formiraće se profil promene koncentracije C_0 u zavisnosti od udaljenosti od elektrode x (sl. 2.9.b). Ovo je direktna posledica prirode difuzije koja je definisana koeficijentom difuzije za

zadatu vrstu u datom elektrolitu. Struja koja odražava brzinu redukcije elektrodi dostupnih oksidovanih oblika vrste će zbog toga takođe opadati sa vremenom, τ , trajanja pulsa, E_2 (sl. 2.9.c).



Slika 2.9. **a)** Oblik pulsa potencijala nametnutog radnoj elektrodi u eksperimentu u kome se oksidovani oblik vrste iz elektrolita, O , koja je neaktivna na elektrodi pri potencijalu E_1 , ali se redukuje brzinom koja je ograničena difuzijom ka elektrodi pri potencijalu E_2 ; **b)** profil koncentracije vrste O za različita vremena trajanja pulsa potencijala E_2 ; **c)** promena struje na radnoj elektrodi koja odražava brzinu redukcije vrste O u zavisnosti od vremena trajanja potencijala uz ograničenu difuziju vrste O iz rastvora prema elektrodi.

Tehnika dvostrukog potenciostatskog pulsa koristi se za praćenje brzine odigravanja redukcionog procesa a odmah zatim i oksidacionog procesa prethodno redukovane vrste. U ovom slučaju, radnoj elektrodi se nameće puls katodne prenapetosti E_2 pri kojoj će se u toku vremena, τ , oksidovani oblik izabrane vrste u elektrolitu redukovati, a zatim joj se nameće anodna prenapetost E_1 pri kojoj će se redukovani oblik vrste oksidovati.

U istraživanjima vezanim sa elektrotaloženjem koristi se i metoda trostrukog potenciostatskog pulsa. Tada se sa potencijala E_1 koji je pozitivniji od reverzibilnog potencijala vrste koja se taloži, saopštava puls veće katodne prenapetosti E_2 pri kome dolazi do nukleacije taložene vrste na površini radne elektrode (ovaj puls obično traje veoma kratko, reda milisekunde ili manje), a zatim se prelazi na treći puls katodne prenapetosti E_3 (po pravilu traje duže od pulsa E_2) koja je manja od E_2 i nedovoljna da izazove novu nukleaciju, ali obezbeđuje da se nastavi taloženje već nukleisanog materijala daljom redukcijom vrste koja se taloži.

Hronoamperometrija kao metoda koristi se da bi se kinetika odigravanja već identifikovanih elektrodnih procesa bolje upoznala.

2.5.1.3. Metoda „otvorenog kola“

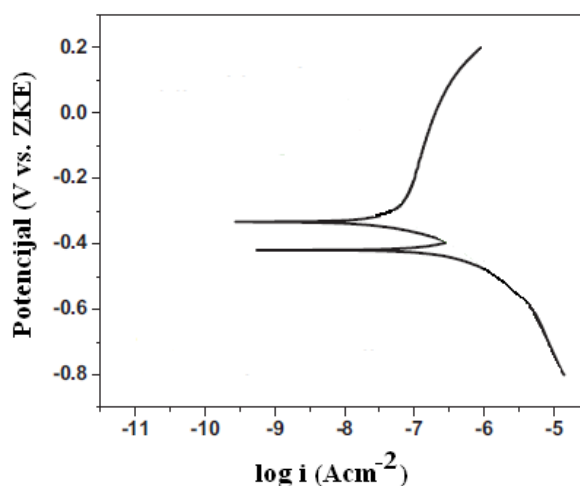
Metoda se sastoji u tome da se, na primer, potencijal radne elektrode menja od neke početne vrednosti do izabrane krajnje katodne vrednosti E_f linearnom promenom potencijala ili potenciostatskim pulsom. Na izabranoj katodnoj vrednosti potencijal se održava konstantnim određeno vreme, τ , nakon čega se isključuje dejstvo potenciostatskog i ostvaruju uslovi kvazi otvorenog kola. Snima se promena potencijala „otvorenog kola“ radne elektrode sa vremenom, koji teži vrednostima ravnotežnog potencijala te elektrode u datom elektrolitu. Ovaj postupak predstavlja kvazi-galvanostatsko rastvaranje zato što se radna elektroda (kao i cela elektrohemijaska ćelija) još uvek nalazi u kolu sa potenciostatom/galvanostatom, a to onemogućava proizvoljnu brzinu uspostavljanja reverzibilnog potencijala radne elektrode kakva

bi bila pri stvarno otvorenom kolu. Ovim postupkom brzina uspostavljanja ravnotežnog potencijala radne elektrode određena je unutrašnjim otporom potenciostata/galvanostata ($10^{14} \Omega$) i strujom od $0,2 \mu\text{Acm}^{-2}$. U zavisnosti od izabranih katodnih granica tokom ove metode moguće je zapaziti reverzibilne potencijale faza (legura) eventualno formiranih na radnoj elektrodi pri trajanju katodne prenapetosti.

2.5.1.4. Metoda potenciodinamičke polarizacije

Potenciodinamička polarizacija ima široku primenu u analizi korozije pri ravnotežnim uslovima kod metala i legura u funkciji potencijala u sredinama u kojima se takvi uzorci obično ispituju. Primenom ove tehnike u uslovima elektrohemijskog taloženja moguće je razlikovati potencijale rastvaranja eventualno formiranih vrsta sa površine uzorka.

Polarizaciona metoda uključuje veoma sporu (oko 1 mVs^{-1}) promenu potencijala radne elektrode što dovodi do pojave struje koja se menja sa vremenom i koja se prati u zavisnosti od zadatog potencijala. U slučaju postojanja višestrukih faza na površini radne elektrode izloženih anodnoj polarizaciji, očekivale bi se oštre promene u nivou gustine struje na potencijalima koji odgovaraju rastvaranju tih vrsta, dok bi se slične promene na krivama katodne polarizacije javljale na potencijalima taloženja tih faza.



Slika 2.10. Prikaz izgleda polarizacione krive

Merena struja tipično se prikazuje u logaritamskoj skali, u odnosu na primenjeni potencijal (slika 2.10.). Treba primetiti, da se na taj način gubi indikacija polarnosti struje.

U zavisnosti od smera primene potencijala polarizacija može biti:

- anodna polarizacija (potencijal radne elektrode se pomera u pozitivnom smeru)
- katodna polarizacija (potencijal radne elektrode se pomera u negativnom smeru)
- ciklička polarizacija (anodna i katodna polarizacija primenjuju se ciklički).

2.5.2. Metode karakterizacije ispitivanih uzoraka

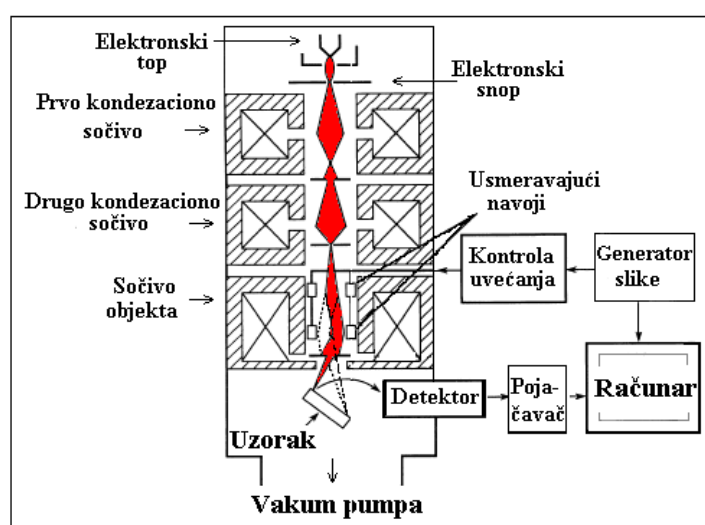
2.5.2.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Prvi snimak skenirajućim elektronskim mikroskopom napravio je 1935. godine Max Knoll na uzorku silicijumskog čelika [229].

Skenirajući elektronski mikroskop koristi fokusirani elektronski snop visokoenergetskih elektrona da bi se generisali različiti signali sa površine čvrstog uzorka. Signali koji se dobijaju u interakciji elektrona sa uzorkom pružaju informacije o morfologiji, teksturi uzorka i hemijskom sastavu [230-232]. U većini primena, podaci se beleže sa odabranih površina uzoraka, a dvodimenzionalnom slikom se prikazuju promene svojstava uzorka po površini. Površine širine od 5 μm do 1 cm se mogu snimiti skenirajućom tehnikom, SEM, (uvećanja od 20x do oko 50 000x i rezolucijom od 50 do 100 nm). SEM -om je moguće uraditi analize u izabranoj tački na uzorku; ovaj pristup je posebno koristan za kvalitativno ili semikvantitativno određivanje hemijskog sastava energetsko – disperzivnom spektroskopijom (EDS).

Sa površine uzorka se mogu detektovati reflektovani elektroni, sekundarni elektroni, rasejani i Auger -ovi elektroni, karakteristično rendgensko zračenje, kontinualno rendgensko zračenje, zatim vidljivo zračenje i toplota. Retko kada pojedinačni SEM ima detektore za sve navedene signale.

Uobičajeni SEM uređaj ima detektore za sekundarne elektrone i rasejane elektrone koji daju sliku uzorka. Sekundarni elektroni, koji su malih energija (0-30 eV) koriste se za prikazivanje morfologije i topografije uzorka jer dolaze iz dubine uzorka do 5 nm. Rasejani elektroni daju kontrast između faza u višefaznim uzorcima, a ukoliko uređaj ima odgovarajući detektor može se dobiti i difrakciona slika ovih elektrona. Reflektovani elektroni mogu da potiču iz dubine 1 do 2 μm tako da slika dobijena od njih predstavlja dubinu uzorka. Karakteristično rendgensko zračenje se koristi za dobijanje slike zastupljenosti i raspodele elemenata po površini uzorka. Osnovni delovi SEM-a su prikazani na slici 2.11.



Slika 2.11. Šematski prikaz skenirajućeg elektronskog mikroskopa

U tipičnom SEM -u, elektronski snop se termojonski emituje iz elektronskog topa koji

ima volframovu katodu. Elektronski snop koji obično poseduje energiju od 0,5 keV do 40 keV, fokusira se pomoću jednog ili dva kondenzaciona sočiva u tačku prečnika 0,4 nm do 5 nm. Snop zatim prolazi kroz parove usmeravajućih navoja ili parove odbijajućih ploča u završno sočivo, što omogućava kretanje snopa po X i Y osi u skladu sa unapred određenom matricom za skeniranje pravougaone površine uzorka. Od površine uzorka emitovani sekundarni elektroni nastali neelastičnim rasipanjem i elektromagnetno zračenje rasutih elektrona se prihvata od strane specijalizovanih detektora i formira potrebna slika. Prednosti SEM instrumentacije su lako rukovanje, kratko vreme pripremanja uzorka i akvizicije (obrade) podataka. Da bi se uzorci ispitivali SEM -om moraju biti stabilni u vakuumu reda veličine 10^{-5} do 10^{-6} torr -a. Međutim, postoje i SEM uređaji koji rade pri normalnim uslovima okoline i niskim vakuumima tako da se uzorci koji sadrže isparljive komponente mogu ispitati ovakvim specijalizovanim uređajima. Da bi se uzorci sa malom električnom provodljivošću ispitali na konvencionalnim SEM uređajima u visoko rezolucionom modu, moraju da se napare elektroprovodljivim materijalom obično ugljenikom, zlatom, nekim drugim metalom ili legurom. Kod uređaja koji rade pod niskim vakuumom naparavanje uzoraka nije potrebno.

SEM analiza se smatra nedestruktivnom metodom, jer prilikom emitovanja rendgenskog zračenja ne dolazi do gubljenja mase uzorka, tako da je moguće ponoviti analizu istog materijala više puta.

2.5.2.2. Energetsko - disperzivna spektroskopija (EDS)

Ova analitička metoda (EDS ili EDX ili EDXA, eng. Energy dispersive X-ray spectroscopy) upotrebljava se u kombinaciji sa skenirajućim elektronskim mikroskopom za kvalitativno ili semikvantitativno određivanje hemijskog sastava površinskog sloja uzorka [231, 233].

Ova tehnika koristi X - zrake emitovane iz uzorka za vreme bombardovanja elektronskim snopom iz SEM -a. Upadni snop elektrona pobuđuje elektron u unutrašnjim energetskim nivoima i izbacujući ga iz njegove osnovne ljuske, stvara u njoj elektronsku vakanciju. Elektron iz neke spoljašnje elektronske ljuske (sa višeg energetskog nivoa) će tada popuniti nastalu rupu i emitovaće se energetska razlika između višeg i nižeg nivoa u obliku X - zraka. Broj i energija tako emitovanih X - zraka sa posmatranog uzorka može se meriti energetsko - disperzivnim spektrometrom i formirati dijagram EDS spektra. Ovaj dijagram pokazuje talase različitih amplituda koje odgovaraju energijama detektovanih X - zraka. Kako su energije X - zraka karakteristične za razliku u energijama između dva energetska nivoa elektrona u nekom atomu, ali karakteristične i za svaki hemijski element iz koga su emitovani, ovo omogućava da se odredi hemijski sastav posmatranog uzorka. Svaki deo uzorka može se hemijski identifikovati poređenjem dobijenih X - zraka sa poznatim atomskim strukturama, jer svaki element ima jedinstvenu strukturu atoma pa time i spektar X - zraka. EDS detektori ne mogu detektovati lake elemente kao što su vodonik i helijum, a većina uređaja ne detektuje elemente sa redni brojem manjim od 11.

2.5.2.3. Mikroskopija atomskih sila (AFM)

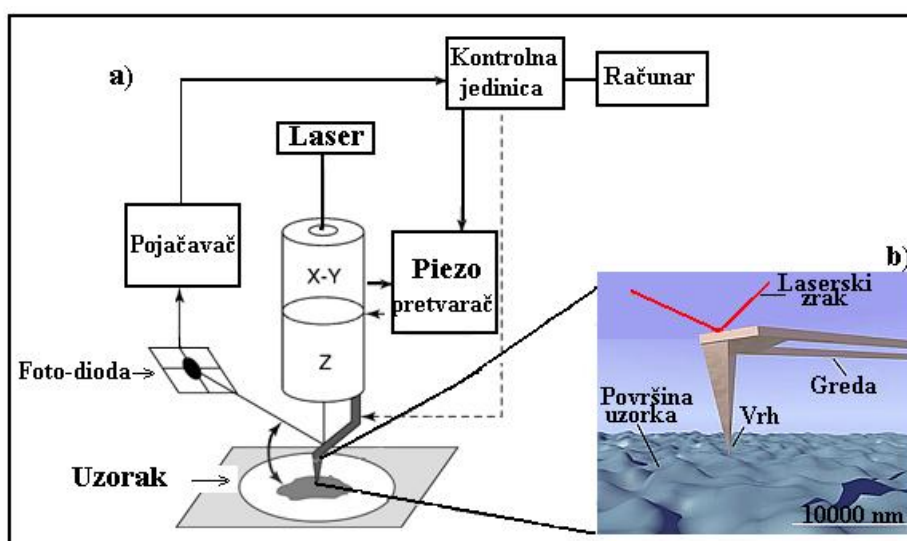
Mikroskopija atomskih (međuatomskih) sila (AFM, eng. Atomic Force Microscopy) je jedna iz grupe tehnika skenirajuće sondne mikroskopije (eng. Scanning Probe Microscopy). Prvi uređaj AFM su konstruisali Binnig, Quate i Gerber [234], čiji se rad zasniva na snimanju

površine materijala upotrebom fizičke sonde koja vrši skeniranje [231, 235-237]. Mikroskop koristi posebno dizajnirane sonde koje se sastoje od vrha (šiljka) postavljenog na mikronosač (kantilever). Skeniranje površine zasniva se na prevlačenju sonde po površini uzorka, a slika se formira na bazi promene položaja vrha „kantilevera“. Promena položaja vrha uslovljena je silama interakcija između atoma materijala vrha i materijala uzorka. Snimak površine uzorka dobija se skeniranjem interesne regije od tačke do tačke, na osnovu koga se konačna slika rekonstruiše spajanjem tačaka u red (liniju), a potom susednih redova (linija) u dvodimenzionalni prikaz (površinu). Rezolucija skenirajućih sondirajućih mikroskopa se danas kreće oko 1 pm, ili 10-12 nm, što trenutno zadovoljava najstrožije zahteve nauke o materijalima, a time i nano - nauke.

Na slici 2.12 predstavljeni su osnovni delovi tipičnog AFM uređaja. AFM omogućava dobijanje i 3D profila posmatrane površine na nanometarskom nivou, a zasniva se na merenju sila interakcije između šiljka (vrha kantilevera) i površine uzorka, na veoma maloj udaljenosti (0,2 - 10 nm udaljenost šiljak - uzorak). Privlačne i odbojne sile zavise od topografije površine uzorka i usled promene visine neke konture na površini uzorka one savijaju „kantilever“. Sila interakcije između vrha i uzorka zavisiće od krutosti „kantilevera“ i od njihove međusobne udaljenosti. Za opisivanje sile „kantilevera“ koristi se Hukov zakon (Hooke):

$$F = -k \cdot x \quad (50)$$

pri čemu je F - sila interakcije; k - koeficijent opruge kantilevera; x - deformacija, ugib „kantilevera“.



Slika 2.12. a) Šematski prikaz AFM mikroskopa; b) „Kantilever“ sa šiljkom (vrhom)

Uzorak koji se ispituje nalazi se na postolju koje pokreće piezoelektrični element, tj. senzor. Piezo - senzor, kod AFM -a, omogućuje kretanje uzorka u 3 dimenzije. Laserski zrak se iz laserskog izvora usmerava na zadnju stranu „kantilevera“ (koja je često premazana tankim reflektujućim slojem aluminijuma ili zlata). Odbijeni laserski zrak (odbijen od kantilevera) se dalje, pomoću ogledala, usmerava na fotodiodni senzor koji svetlost laserskog snopa pretvara u izlazni električni signal. Izlazni signal se šalje u korekcionni organ koji grešku nastalu odstupanjem trenutne vrednosti ugiba kantilevera od ravnoteže (koja je zabeležena na početku

snimanja), koriguje i šalje izlazni signal piezoelektričnom senzoru. Piezoelektrični element dalje vrši pomeranje nosača uzorka i omogućava održavanje ugiba „kantilevera“ na konstantnoj vrednosti. Sva pomeranja piezoelektričnog elementa uzrokovana su promenama u konturi površine uzorka tako da zapis vertikalnog pomeranja uzorka (piezo - senzora) predstavlja zapis topografije uzorka.

AFM poseduje tri osnovna režima (moda) rada: kontakni mod - vrh „kantilevera“ je u direktnom kontaktu sa površinom uzorka; bezkontaktni mod - vrh „kantilevera“ se nalazi na određenoj udaljenosti od površine uzorka; polukontaktni, (tapping ili pipkajući mod) - vrh „kantilevera“ dodiruje površinu uzorka u određenim tačkama. Svakom režimu rada odgovaraju određene promene sila interakcija i one predstavljaju suštinsku razliku između njih. U kontaktnom modu, na vrh „kantilevera“ deluju repulsivne (odbojne) Van der Valsove sile. Kako se vrh udaljava od površine uzorka, u bezkontaktnom režimu, na savijanje „kantilevera“ će uticati atraktivne (privlačne) Van der Valsove sile, dok u polukontaktnom režimu naizmenično deluju i atraktivne i repulsivne sile.

Primena ove metode uključuje ispitivanje termičkih i mehaničkih svojstava kao i morfologije ispitivanog materijala. Mikroskop atomskih sila (AFM) se koristi za topografska merenja površina na atomskom nivou, za merenje adhezije, elektrostatičkih sila, neravnina, utiskivanja, ali i za nanoobradu (nanolitografiju).

2.5.2.4. Difrakcija X - zraka (XRD)

Ubrzo nakon Rendgenovog otkrića X zraka 1895. godine, dolazi do intenzivnog razvoja novih analitičkih tehnika zasnovanih na interakciji materije i rendgenskog zračenja, od kojih se najčešće za istraživanje kristalne strukture uzorka koristi metoda difrakcije X - zraka [225, 238, 239]. Iako je fenomen difrakcije kompleksan, u osnovi do difrakcije dolazi usled konstruktivne interferencije monohromatskog rendgenskog zračenja reflektovanog sa kristalnih ravni uzorka, koja daje difraktovano zračenje kada je zadovoljen uslov određen Bragg -ovim zakonom (slika 2.13.) [240]:

$$n\lambda = 2d \sin\theta. \quad (51)$$

Zakon daje vezu između talasne dužine (λ) upadnog ugla zračenja (θ), na kome se javlja difrakcija i međuravanskog rastojanja (d), gde n predstavlja ceo broj. Ovaj matematički izraz odražava situaciju u kojoj se upadni zraci tačno određene talasne dužine λ totalno reflektuju od kristalnih površina na koju padaju i od nje se odbijaju pod uglom θ , na osnovu čega se međusobna udaljenost paralelnih kristalnih površi može identifikovati kao d .

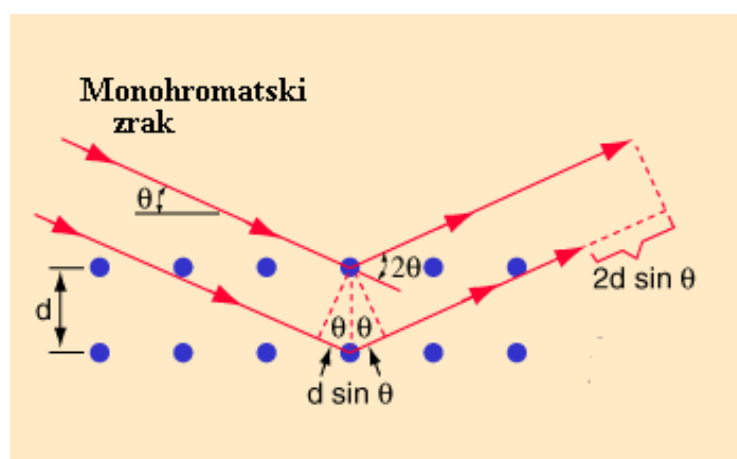
Za istraživanje uzoraka nepoznate kristalne strukture obično se koristi metoda obrtnog kristala, koja podrazumeva upućivanje monohromatskog X - zraka (tačno određene i konstantne talasne dužine λ) na uzorak koji menja svoj položaj (upadni ugao θ) u odnosu na upadni zrak i to u tačno definisanim koracima (stepenima i minutama ugla) u jedinici vremena.

Za monohromatske upadne zrake obično se bira $K_{\alpha 1}$ -linija materijala anode rendgenske cevi. Okretanjem posmatranog uzorka za neki ugao za upadni zrak ispunjavaju se uslovi Bragg -ovog zakona koji se detektuje i registruje kako bi se dobio raspored jasno izraženih difrakcionih maksimuma za dati uzorak. Na taj način dobijaju se rendgenogrami koji predstavljaju funkciju intenziteta refleksije kristalnih ravni u uzorku u funkciji upadnog, odnosno, reflektujućeg ugla. Svaki element, pa i hemijsko jedinjenje, u kristalnom stanju (kristalna faza) ima svoju

karakterističnu difrakcijsku sliku i to različitu od svih ostalih kristalnih faza. Zato se metoda difrakcije X - zraka može koristiti za jednoznačnu identifikaciju. Identifikacija je posebno jednostavna ako je uzorak polikristalan i ako ima slučajnu raspodelu kristalita u sebi.

Svako kristalno jedinjenje ima karakteristične položaje refleksija na osnovu kojih može da se identifikuje iz podataka dobijenih merenjem. Standardni podaci o strukturi kristalnih jedinjenja, metala i legura se nalaze u bazama podataka kao što su baze ICDD (International Centre for Diffraction Data), zatim ICSD (Inorganic Crystal Structure Database), FIZ (Fachinformationszentrum Karlsruhe) i druge baze.

Ako je uzorak smeša kristalnih faza, difrakcijska slika smeše je spoj (konvolucija) difrakcionih slika pojedinih faza učesnika. Tada se odgovarajućim razdvajanjem (dekonvolucijom) na osnovu baza podataka može uraditi kvalitativna fazna analiza. Poređenjem intenziteta difrakcionih maksimuma („pikova“ ili „linija“ na difraktogramu) može se utvrditi udeo pojedinih kristalnih faza u uzorku, tj. obaviti i kvazi - kvantitativna analiza.



Slika 2.13. Grafički prikaz Bragg -ovog zakona

Kvantitativna analiza pomoću difrakcije bazirana je na činjenici da intenzitet difrakcionog maksimuma određene faze u višefaznoj smeši zavisi od koncentracije te faze u smeši. Odnos između intenziteta i koncentracije nije generalno linearan, zato je neophodno na poseban način pripremiti uzorak ili se zadovoljiti kvazi - kvantitativnim nivoom analize.

Prednosti metode su brza identifikacija materijala, u većini slučajeva pouzdana identifikacija, jednostavna priprema uzorka, dostupnost uređaja i relativno neposredna interpretacija podataka.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Elektrohemijski eksperimenti

3.1.1 Oprema za elektrohemijske eksperimente

Elektrohemijske tehnike, ciklička voltometrija i potenciostatski puls, realizovane su u elektrohemijskoj ćeliji sa rastvorom/rastopom pomoću potenciozata/galvanostata EG&G, „Princeton Applied Research“, Model 273A, SAD. Ovaj potenciostat ima ugrađen generator pulsa sposoban da radnoj elektrodi nametne pojedinačne ili ciklički ponavljane testeraste, pravougaone i sinusne pulseve potencijala raspona od $-2,000\text{ V}$ do $+2,000\text{ V}$. Brzina promene potencijala u cikličkoj voltometriji može da bude od $0,001\text{ Vs}^{-1}$ do $1,000\text{ Vs}^{-1}$, a kod potenciostatskog pulsa $10\text{ V}\mu\text{s}^{-1}$. Potenciostatom se upravlja pomoću računara, pri čemu se kontrola ostvaruje originalnim softverom proizvođača „Princeton Applied Research“ PowerSuite.



Slika 3.1. Sistem na kome su rađeni elektrohemijski eksperimenti (boca sa argonom, potenciostat 273A sa računarom za kontrolu i peč sa ćelijom).

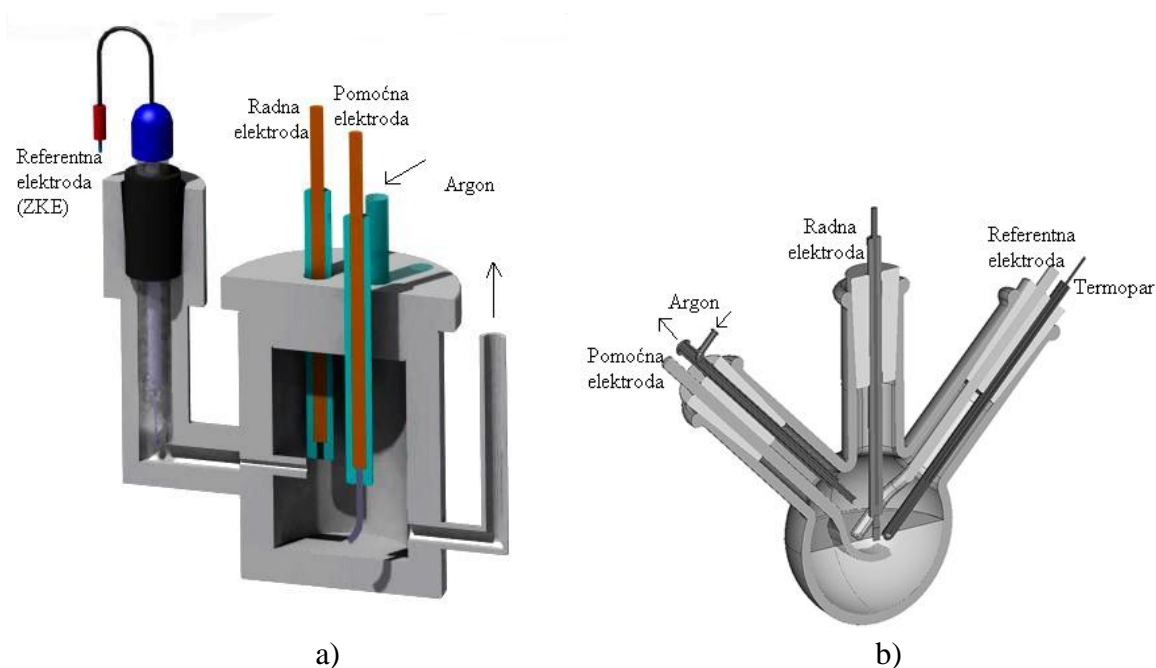
Elektrohemijska tehnika „otvoreno kolo“ izvođena je pomoću potenciozata/galvanostata EG&G, „Princeton Applied Research“, Model 362, SAD. Rezultati dobijani u analognom obliku snimani su na X-Y-t pisaču (X-Y Recorder VP- 6415 S, „Soltec“, SAD), zatim digitalizovani uz pomoć softvera Origin pro2015.

Oprema za postizanje i održavanje temperature u elektrohemijskom sistemu sa rastopom sastojala se od elektropeći „Elektron“ (Banja Koviljača tip LP-05), čiji se rad kontrolisao preko termopara (K-thermocouple, „TET“, SAD) i elektronskog termostata (model „TET-612“, SAD).

3.1.2. Elektrohemijaska ćelija i elektrode

Za potrebe izvođenja eksperimenata u fluoridnim rastvorima projektovana je i konstruisana posebna elektrohemijaska ćelija od teflona (PTFE, „Aldrich“, SAD), otporna na dejstvo kiselina, pre svega HF, (slika 3.2.a). U sastavu ćelije, zapremine 50 cm³, nalazi se Luggin -ova kapilara koja obezbeđuje praćenje potencijala radne elektrode u poređenju sa zasićenom kalomelovom referentnom elektrodom ($E_{zke} = 244$ mV vs. NVE), slika 3.2.a. Ćelija se zatvara čepom koji ima tri brušena otvora. Kroz središnji otvor (sl. 3.2.a) prolazi teflonski nosač radne elektrode. Kroz otvor na desnoj strani ćelije (sl. 3.2.a) prolazi teflonski nosač pomoćne elektrode od niobijuma (99,99%, „LTS Chemical Inc.“, SAD) aktivne površine 1,2 cm². U ćeliju se uvodi argon (99,99%, „Messer“, Srbija) kojim se obezbeđuje inertna atmosfera u radnom prostoru. Sa desne strane ćelije obezbeđena je i cev za izvod argona i eventualnih gasova koji se razvijaju tokom rada, koji zatim prolaze kroz dve ispiralice (u prvoj je blago bazan, a u drugoj blago kiseo vodeni rastvor).

Kao radna elektroda korišćen je staklasti ugljenik („Sigma Aldrich“ SAD), površine 0,1256 cm², (za elektrohemijaska ispitivanja, SEM i EDS, sl. 3.3).

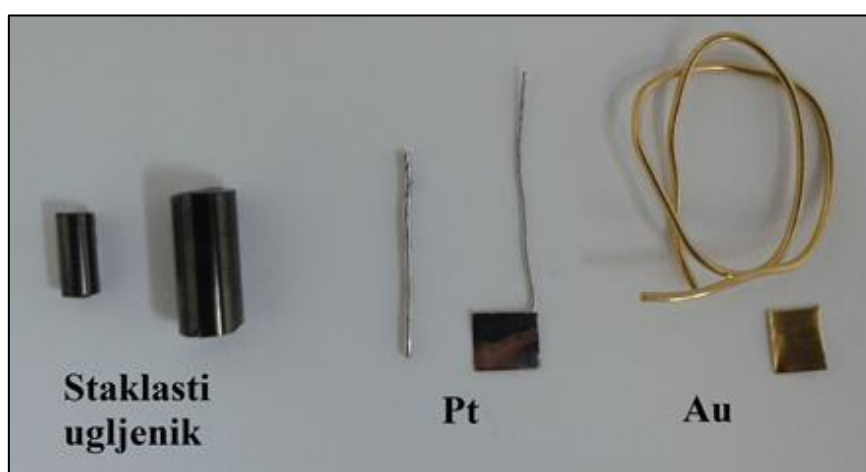


Slika 3.2. Presek primenjene elektrohemijaska ćelije a) za fluoridne rastvove; b) rastope

Elektrohemijaska ćelija koja je korišćena za eksperimente izvođene u rastopima, predstavlja trogrli balon od Pyrex stakla (termostabilno staklo do 620 K, „Duran glass“, SAD), zapremine 50 cm³ (slika 3.2.b), zatvoren čepovima (termički stabilan PTFE, „Aldrich“, SAD). Kroz teflonski čep centralnog grla prolazi aluminijumski nosač radne elektrode. Kroz levi čep u ćeliju se uvodi i iz nje izvodi argon (99,99%, „Messer“, Srbija) kojim se obezbeđuje inertna atmosfera u radnom prostoru. Kroz ovaj čep u ćeliju se unosi i pomoćna elektroda od niobijuma (99,99%, „LTS Chemical Inc.“, SAD) u obliku savijene lopatice aktivne površine 3,6 cm². Kroz desni teflonski čep unosi se staklena cev od tankog Pyrex stakla u koju je smešten termopar (K-thermocouple, „TET“, SAD) povezan sa elektronskim termostatom (model „TET-612“, SAD)

kojim se zadaje i održava željena temperatura rastopa (od 453 do 573 K) u elektropeći („Elektron“ Banja Koviljača, Tip LP-05). Kroz isti čep unosi se i Luggin -ova kapilara sa aluminijumskom (99,999%, „LTS Chemical Inc.“, SAD) šipkom ($\phi 3,5$ mm) koja služi kao referentna elektroda ili u nekim drugim slučajevima kapilara sa niobijumskom šipkom (99,99%, „LTS Chemical Inc.“, SAD, $\phi 3,5$ mm) kao referentna elektroda. Luggin -ova kapilara može se pomerati vertikalno i/ili rotirati oko svoje ose kako bi se njen vrh primakao površini radne elektrode na optimalnu udaljenost i time minimizirao pseudoomski pad napona.

Elektrohemijska ćelija je nakon unošenja odabrane soli zatvarana čepovima, unošena u elektropeć izolovanu od okoline kutijom od pleksiglasa (debljina zidova 6 mm) nakon čega je obezbeđivan kontakt sa kontrolnim instrumentima i uređajem za prikupljanje podataka (slika 3.1). Kutija od pleksiglasa omogućavala je termičku izolaciju od okoline da bi se temperaturna razlika, između manjih delova nosača elektrode i elektroda koji su van radne ćelije i onih većih koji su u ćeliji, svela na minimum.



Slika 3.3. Izgled upotrebljenih radnih elektroda

Kao radne elektrode korišćene su (slika 3.3):

- staklasti ugljenik („Sigma Aldrich” SAD) u obliku cilindričnog štapića prečnika 3 mm ili 5 mm, dužine 1,5 – 2,0 cm (za elektrohemijska merenja i SEM i EDS analize);
- zlatno (99,9999%, „Johnson, Matthey & Co. Ltd. Chemical division”, SAD) u obliku žice kvadratnog preseka $\approx 1 \times 1$ mm (za elektrohemijska merenja), ili u obliku pločice dimenzija 6 x 5 mm i debljine ≈ 1 mm (za SEM, AFM, EDS i XRD analize);
- platina (99,9999%, „Johnson, Matthey & Co. Ltd. Chemical division”, SAD) u obliku žice kvadratnog preseka $\approx 1 \times 1$ mm (za elektrohemijska merenja) ili u obliku pločice dimenzija 5 x 5 mm i debljine ≈ 1 mm (za SEM, AFM, EDS i XRD analize).

Elektrohemijske ćelije (teflonska i staklena) pre izvođenja eksperimenata pripremane su na identičan način. Pre svakog eksperimenta stakleni i teflonski delovi ćelija prani su toplim rastvorom deterdženta i ispirani većim količinama česmenske vode. Zatim su prani hromsumpornom kiselinom i ispirani većim količinama česmenske i destilovane vode. Nakon toga ćelije su prane mešavinom cc. HNO_3 : cc. $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 : 1$ i ispirane većom količinom česmenske, destilovane i dejonizovane vode. Elektrohemijske ćelije nakon toga sušene su u sušnici na 105 °C.

3.1.3 Priprema elektroda

Elektrode od staklastog ugljenika (GC) prvo su mehanički polirane brusnim papirom (silicijumkarbid veoma fine granulacije FEPA P-4000, „Struers“, SAD) do visokog sjaja, zatim na filcu za poliranje („Struers“, SAD) sa impregnisanim Al_2O_3 prahom („Banner Scientific Ltd.“, SAD) granulacije od 1 μm , 0,3 μm i 0,05 μm površina je dovođena do ogledalskog sjaja. Nakon mehaničkog poliranja elektroda je prana u razblaženoj HCl (p.a. „Merck“, Nemačka), zatim ispirana česmenskom, destilovanom i na kraju, dejonizovanom vodom. Elektrode su sušene na vazduhu.

Elektrode od zlata i platine prvo su mehanički polirane brusnim papirom (vidi gore) zatim ispirane česmenskom pa destilovanom vodom. Nakon mehaničke pripreme elektrode su hemijski nagrižene u carskoj vodi (cc. HCl : cc. HNO_3 = 3 : 1, p.a. „Merck“, Nemačka) uz mešanje u tri intervala od po 10 s prekidanih ispiranjem destilovanom vodom, na kraju elektrode su ispirane velikom količinom dejonizovane vode. Elektrode su sušene na vazduhu.

Elektrode od aluminijuma su mehanički polirane brusnim papirom zatim ispirane česmenskom pa destilovanom vodom. Nakon mehaničke pripreme elektrode su hemijski nagrižene u vodenom rastvoru 50% HF + 15% H_2O_2 uz intenzivno mešanje 30 s do 1 minut (p.a. „Acros organics“ SAD i „Merck“, Nemačka, respektivno). Zatim su elektrode prenošene u rastvor cc. NH_4NO_3 + 5% H_2O_2 u kome se stajale 30 s do 1 minut (p.a. „Merck“, Nemačka). Na kraju, elektrode su dobro ispirane sa destilovanom i dejonizovanom vodom i apsolutnim etilalkoholom (p.a. „Zorka Pharma“, Srbija) radi brzog sušenja.

Elektrode od niobijuma su mehanički polirane brusnim papirom zatim su ispirane česmenskom, pa destilovanom vodom. Nakon mehaničke pripreme elektrode su hemijski nagrižene uz mešanje u smeši kiselina cc. HF : cc. HNO_3 = 1 : 1 (p.a. „Acros organics“ SAD i „Merck“, Nemačka, respektivno) u tri intervala od po 10 s prekidanih ispiranjem dejonizovanom vodom, zatim detaljno ispirane dejonizovanom vodom, pa apsolutnim etilalkoholom, nakon čega su elektrode sušene na vazduhu.

Zasićena kalomelova elektroda pre upotrebe je ispirana većom količinom dejonizovane vode.

Posle navedene pripreme, kontrola površine elektroda pod mikroskopom i XRD nije pokazivala prisustvo kontaminirajućih elemenata.

3.1.4. Priprema elektrolita

Sve hemikalije korišćene u pripremi elektrolita su p.a. kvaliteta.

Kao elektroliti u radu korišćeni su:

- fluoridni rastvori:

- I. 0,01M Nb + 2M H_2SO_4 + 1,4M HF + 0,8M HNO_3 ;
- II. 0,02M Nb + 1M H_2SO_4 + 0,7M HF + 0,4M HNO_3 ;
- III. 0,05M Nb + 1M H_2SO_4 + 0,7M HF + 0,4M HNO_3 ;
- IV. 0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO_3 .

Hemikalije korišćene za pripremanje fluoridnih rastvora: H_2SO_4 („Ricca chemical“, SAD), HF („Acros organic“, SAD), HNO_3 („Merck“, Nemačka) i dejonizovana voda. Postupak

pripreme rastvora I-III odgovarajućeg molariteta sastojao se od rastvaranja metalnog niobijuma (99,99%, „LTS Chemical Inc.“, SAD) u smeši kiselina $H_2SO_4 + HF + HNO_3$, dok je rastvor IV pripremljen rastvaranjem metalnog niobijuma u HF i HNO_3 . Svi elektroliti su pripremani neposredno, pre izvođenja eksperimenta. Elektrohemijska ispitivanja su vršena na sobnoj temperaturi ($25\text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ$).

-hloroaluminatni rastopi:

- I. $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl} + 0,02\text{M Nb}_2\text{O}_5$
- II. $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl} + (1,5 \times 10^{-4}\text{M} - 8,6 \times 10^{-3}\text{M}) \text{Nb}$

Kao rastop korišćena je istopljena ekvimolarna smeša aluminijum-hlorida (anhidrovani AlCl_3 , „Aldrich Chemical Company Inc.“, SAD) i natrijum-hlorida („Merck“, Nemačka). Anhidrovani AlCl_3 je veoma osetljiv na vlagu i kiseonik zbog čega se posebno vodilo računa o načinu čuvanja hemikalija i pripremi rastopa. Potrebna količina aluminijum (III) hlorida za svaki izvedeni eksperiment uzimana je iz originalnog pakovanja, čuvanog u eksikatoru sa većom količinom silikagela i direktno unošena u čistu staklenu elektrohemijsku ćeliju. Natrijum - hlorid pre svake upotrebe sušen je 10 sati u peći na $550\text{ }^\circ\text{C}$ i čuvan u staklenim posudama sa šlifom u eksikatoru sa velikom količinom silikagela. Jon niobijuma u ovom rastopu obezbeđivan je anodnim rastvaranjem metalne šipke niobijuma (99,99%, „LTS Chemical Inc.“, SAD) ili dodavanjem odgovarajuće količine Nb_2O_5 („Fluka AG“, Švajcarska) u rastop. U zavisnosti od izvora niobijum-jona razlikovala se priprema ova dva rastopa.

Proces pripreme rastopa– elektrolita I: prvo je izvagan i direktno ubačen AlCl_3 na dnu elektrohemijske ćelije, zatim je dodata odgovarajuća količina Nb_2O_5 (koji je pre upotrebe sušen na $180\text{ }^\circ\text{C}$, 5 h i čuvan u eksikatoru sa većom količinom silikagela) i na kraju je dodata potrebna količina NaCl. Takva smeša je postepeno rastapana do $200\text{ }^\circ\text{C}$ u inertnoj atmosferi argona. Pre svakog elektrohemijskog eksperimenta (i unošenja referentne, pomoćne i izabrane radne elektrode) vršena je predelektroliza ovako pripremljenog rastopa, pri čemu je radna elektroda bila pločica od platine ($P = 0,5\text{ cm}^2$), referentna i pomoćna elektroda od metalnog niobijuma velike čistoće (99,99%). Predelektroliza je rađena u inertnoj atmosferi argona, pri temperaturi od $200\text{ }^\circ\text{C}$ i konstantnoj struji od $I = -0,1\text{ mA}$ u trajanju od 10 h [135].

Proces pripreme rastopa-elektrolita II: u čistu elektrohemijsku ćeliju prvo je odmeren i direktno ubačen AlCl_3 koji je odmah prekrivan odgovarajućom količinom NaCl, ova smeša je postepeno rastapana do temperature od $200\text{ }^\circ\text{C}$ pod neprestanim dotokom argona. Tokom ovog postupka AlCl_3 je sublimisao formirajući homogeni ekvimolarni rastop $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u reakciji sa NaCl. Pre dodavanja niobijum jona u ovaj rastop, vršena je predelektroliza u cilju odstranjivanja eventualnih nečistoća. Predelektroliza je trajala 10 h, radna elektroda bila je Pt ($P = 0,5\text{ cm}^2$), dok su referentna i pomoćna elektroda od aluminijuma velike čistoće 99,999% (primenjena struja $I = -0,15\text{ mA}$ [135]). Nakon predelektrolize vršeno je anodno rastvaranje niobijuma, pri čemu su sve elektrode u ćeliji bile od niobijuma. Radna elektroda je rastvarana u atmosferi argona (struja rastvaranja bila je 150 mAcm^{-2}) dovoljno dugo da bi se obezbedila

željena koncentracija niobijuma [219, 220]. Količina rastvorenog niobijuma kretala se u rasponu od 0,4 do 1,2 mol% NbCl₅ u rastopu, što je kontrolisano merenjem mase anode od niobijuma.

3.1.5 Tehnike izvođenja elektrohemijskih eksperimenata

Elektrohemijski eksperimenti u fluoridnim rastvorima izvođeni su na sobnoj temperaturi (25 ± 1 °C), na elektrodi od staklastog ugljenika radne površine 0,126 cm². Elektrohemijski eksperimenti u hlorauminatnim rastopima izvođeni su na temperaturi od 200 °C, na radnim elektrodama od staklastog ugljenika, platine i zlata. Radne elektrode su bile u obliku žica (radne površine oko 0,2 cm²) ili u obliku pločica (radne površine oko 0,5cm²) (sl. 3.3).

3.1.5.1. Način izvođenja eksperimenata

Eksperimenti sa izabranom radnom elektrodom (slaklasti ugljenik, platina, zlato) u određenom elektrolitu (rastvor ili rastop) obično su započinjali snimanjem polarizacionih krivih sa brzinom promene potencijala od 1 mV/s do 5 mV/s (na određenoj temperaturi u rastopima). Početni potencijal snimanja E_i je najčešće bio 50 do 100 mV negativniji od reverzibilnog potencijala radne elektrode u izabranom elektrolitu, išlo se u smeru negativnijih potencijala sve do vrednosti ravnotežnog potencijala niobijuma odnosno aluminijuma (u nekim slučajevima i katodnije), merenog u odnosu na ZKE u rastvorima i u odnosu na Al referentnu elektrodu u rastopima. Odmah zatim snimala se polarizaciona kriva u suprotnom smeru.

Eksperimenti koji su izvođeni tehnikom jednog ciklusa ili serije ciklusa linearne promene potencijala podrazumevali su promenu potencijala radne elektrode izabranom brzinom (od 5 mV s⁻¹ do 500 mV s⁻¹) od početnog potencijala E_i , koji je bio najčešće 50 mV negativniji od reverzibilnog potencijala radne elektrode (slaklasti ugljenik, platina, zlato) u izabranom elektrolitu, do nekog potencijala E_f koji je bio pozitivniji ili negativniji od reverzibilnog potencijala niobijuma odnosno aluminijuma, u datom elektrolitu, a zatim nazad do E_i . Dobijeni ciklički voltamogrami beleženi su u računaru u digitalnom obliku.

Eksperimenti izvođeni tehnikom jednog potenciostatskog pulsa podrazumevali su naglu promenu potencijala (brzinom od 10 V μs⁻¹) radne elektrode od početnog, E_i , koji je najčešće bio bar 50 mV negativniji od reverzibilnog potencijala radne elektrode u datom elektrolitu, do krajnjeg potencijala, E_f , koji je u jednoj grupi slučajeva bio određeni broj milivolti pozitivniji, odnosno u drugoj grupi slučajeva više milivolti negativniji od reverzibilnog potencijala niobijuma odnosno aluminijuma u datom elektrolitu. E_f je trajao 120 (ili više) minuta, nakon čega su radne elektrode vađene iz ćelije pod naponom, kako bi se eventualno deponovani materijal u potpunosti očuvao. Ovako pripremljene elektrode su analizirane tehnikama SEM, EDS, XRD i AFM.

U eksperimentima izvođenim tehnikom „otvorenog kola“, tj. jednog potenciostatskog pulsa praćenog kvazi - galvanostatskim rastvaranjem eventualno istaloženog materijala, nakon potenciostatskog pulsa primenjenog na gore opisani način, električno kolo se „otvaralo“ prekidanjem dejstva potenciostatsata, maksimalnom strujom od 2×10^{-5} A, koliko dopušta unutrašnji otpor potenciostatsata, radna elektroda ostavljana da se vrati na svoj početni reverzibilni potencijal u datom elektrolitu. Tokom ovih eksperimenata praćena je promena potencijala radne elektrode pri „otvorenom kolu“ sa vremenom, što je registrovano na X-Y-t pisaču.

3.2. Karakterizacija uzoraka

Nakon što su bile podvrgnute tehnici jednostrukog potenciostatskog pulsa, radne elektrode su pod naponom vađene iz elektrohemijske ćelije i brzo ispirane većom količinom apsolutnog etanola, odnosno do potpunog uklanjanja vidljivih ostataka iz rastopa i sušene na vazduhu. Suve elektrode su unošene u plastične kesice (uvek dve kesice jedna u drugoj), iz kojih je istiskivan vazduh, kesice zatvarane i stavljane u eksikator sa većom količinom silikagela do odnošenja na SEM, EDS, XRD ili AFM analizu. Uzorci za navedene analize su odnošeni uvek u eksikatoru. Prvo su obavljane SEM i EDS analize, a zatim su uzorci analizirani XRD i AFM tehnikom.

3.2.1. Oprema za karakterizaciju kristalne strukture, morfologije i sastava uzoraka

Pre i posle elektrohemijskih eksperimenata morfologija površine radnih elektroda ispitivana je mikroskopijom atomskih sila (AFM) pomoću NanoScope 3D (Veeco, SAD) mikroskopa u sobnim uslovima. Upotrebljavane su probe od silicijum nitrida čija je konstanta opruge bila 20-80 N/m.

Za snimanje površine radnih elektroda nakon obavljenih elektrohemijskih eksperimenata korišćen je i skenirajući elektronski mikroskop (Scanning electron microscop) „JEOL“, model JSM-5800, Japan.

Sastav i hemijske karakteristike površina radnih elektroda posle elektrohemijskih eksperimenata određivane su energetsom disperzivnom spektrometrijom (EDS) na uređaju „Oxford INCA 3.2“, V. Britanija, koji je bio spregnut sa gore pomenutim skenirajućim elektronskim mikroskopom.

Metoda difrakcije rendgenskih zraka (X-ray Diffraction) korišćena je za određivanje kristalne strukture, na uređaju „Enraf Nonius powder diffractometer“, Nemačka, primenjujući Ni filtraciju $\text{CuK}\alpha$ zračenja (talasna dužina $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) i scintilirajući detektor u rasponu vrednosti za 2θ od $20-80^\circ$ i koracima od $0,05^\circ$ (vreme skeniranja 5 s po koraku).

Napomena: Numerički rezultati dobijeni elektronskim putem navedeni su sa decimalnom tačkom, a naši rezultati sa decimalnom zapetom.

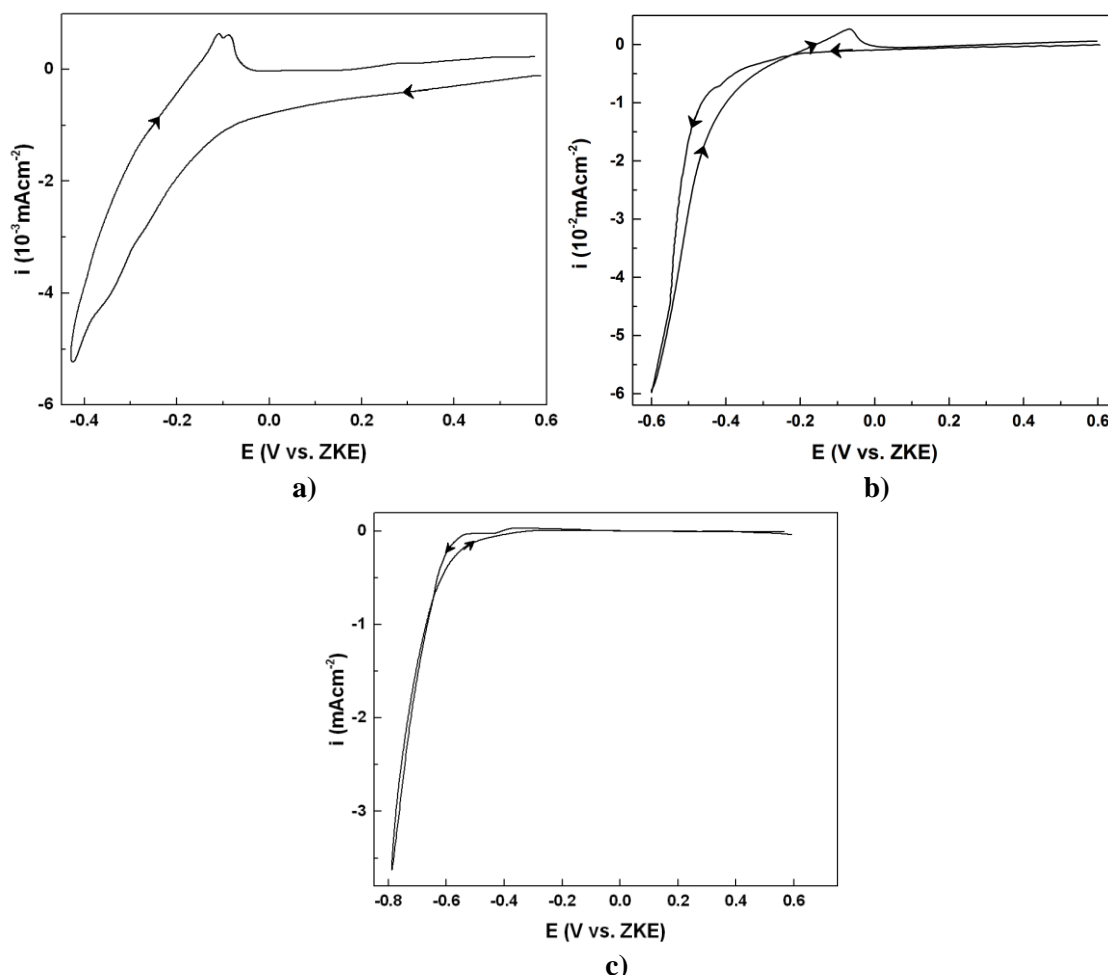
4. REZULTATI i DISKUSIJA

4.1 Rezultati dobijeni u fluoridnim rastvorima

Elektrohemijski eksperimenti u fluoridnim rastvorima I – IV vršeni su u sistemu u kome je staklasti ugljenik radna elektroda – katoda, zasićena kalomelova elektroda (ZKE) – referentna elektroda i niobijum pomoćna elektroda – anoda. Svi eksperimenti su rađeni u atmosferi argona na sobnoj temperaturi.

4.1.1. I – 0,01M Nb + 2M H₂SO₄ + 1,4M HF + 0,8M HNO₃

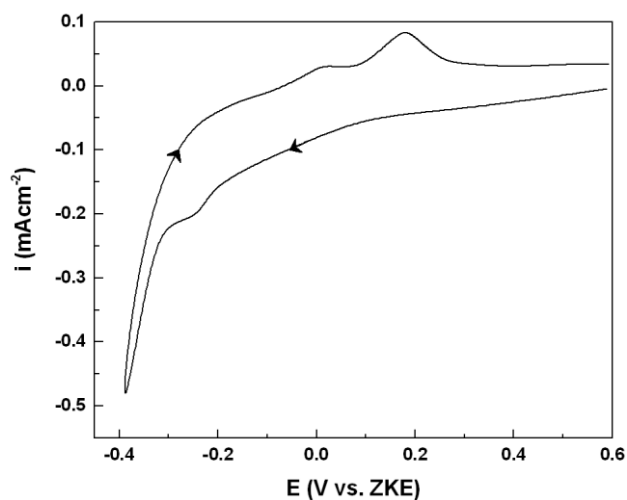
Izmereni reverzibilni potencijal radne elektrode u ovom rastvoru iznosio je ≈ 650 mV vs. ZKE. Tipični voltamogrami dobijeni na staklastom ugljeniku u izabranom fluoridnom rastvoru, prikazani su na sl. 4.1.1.1 i 4.1.1.2.



Slika 4.1.1.1. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u 0,01M Nb + 2M H₂SO₄ + 1,4M HF + 0,8M HNO₃, $v = 10$ mV/s; redosled promene potencijala: **a)** $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -450$ mV; **b)** $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -600$ mV; **c)** $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -800$ mV.

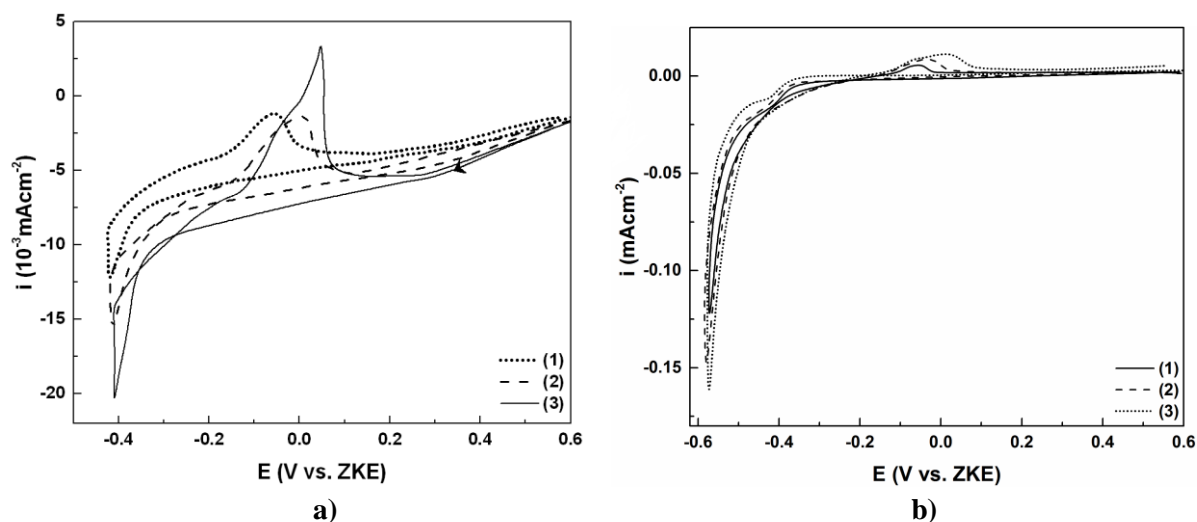
Voltamogrami pokazuju da se pri manjim katodnim prenapetostima (slika 4.1.1.1 a, b i 4.1.1.2.) javljaju dva katodna strujna talasa za koje se u anodnom delu voltamograma vide i

odgovarajući anodni talasi. Pri većim katodnim prenapetostima (od -650 mV i više) voltamogrami imaju izražen katodni pik, na koji nema anodnih odgovora.

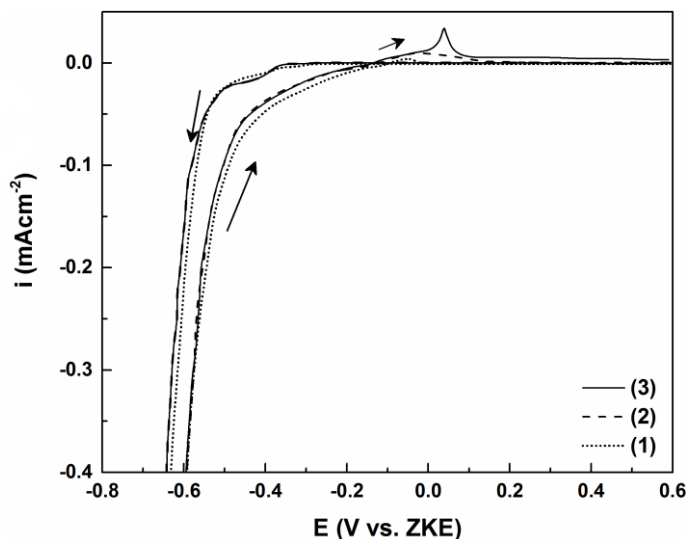


Slika 4.1.1.2. Voltamogram dobijen na GC elektrodi u $0,01M$ Nb + $2M$ H_2SO_4 + $1,4M$ HF + $0,8M$ HNO_3 , $v = 30$ mV/s, redosled promene potencijala $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -400$ mV.

Sledeći rezultati (sl. 4.1.1.3 i 4.1.1.4) su dobijeni primenom cikličke voltametrije pri čemu se krajnji negativni potencijal održavao konstantnim određeno vreme. Sa porastom vremena zadržavanja izabranog katodnog (graničnog) potencijala dolazi do bolje definisanih anodnih strujnih talasa, kao i do povećanja gustine struje za iste vrednosti potencijala.

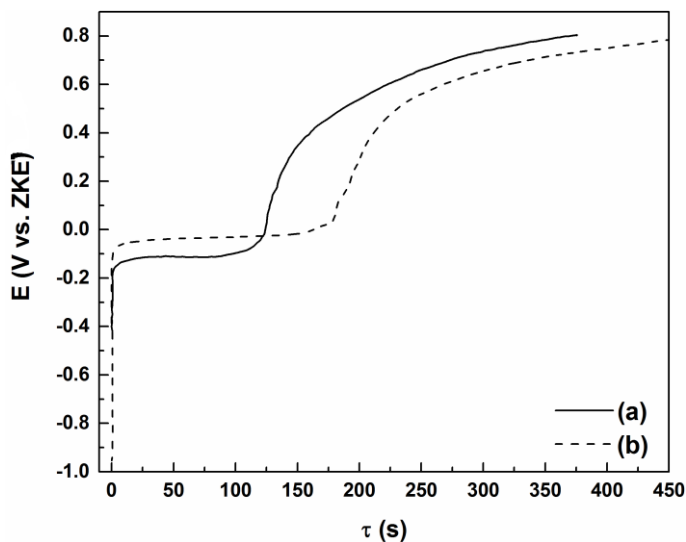


Slika 4.1.1.3. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,01M$ Nb + $2M$ H_2SO_4 + $1,4M$ HF + $0,8M$ HNO_3 ; redosled promene potencijala **a)** $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -450$ mV; sa zadržavanjem na E_f potencijalu u trajanju od: 1) 60 s; 2) 300 s i 3) 600 s; **b)** $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -600$ mV; sa zadržavanjem na E_f potencijalu u trajanju od: 1) 60 s; 2) 300 s i 3) 600 s; $v = 10$ mV/s.



Slika 4.1.1.4. Voltamogram dobijen na GC elektrodi u $0,01M Nb + 2M H_2SO_4 + 1,4M HF + 0,8M HNO_3$; redosled promene potencijala $E_i = 600 mV \rightarrow E_f = -800 mV$; $v = 10 mV/s$ sa zadržavanjem na $E_f = -800 mV$ u trajanju od: 1) 60 s; 2) 300 s i 3) 600 s.

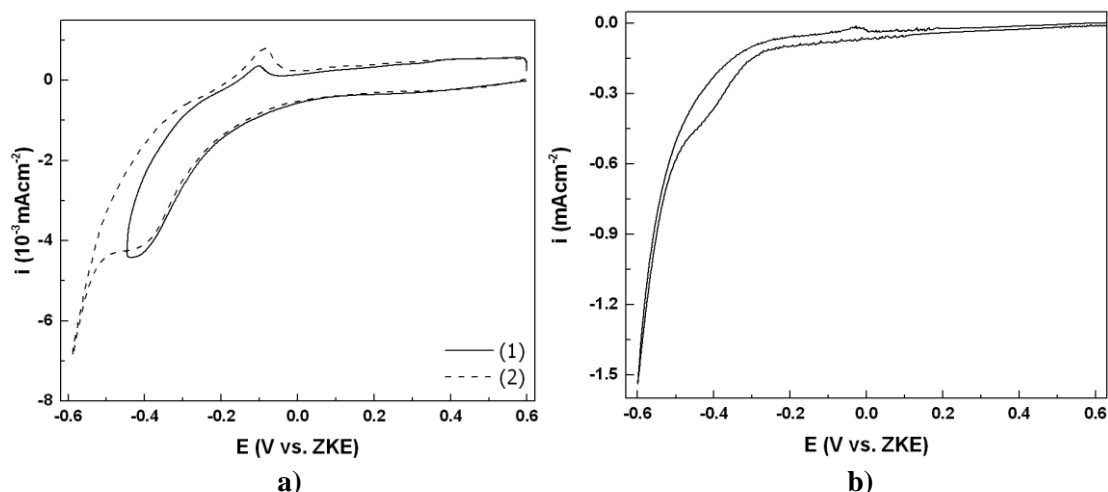
Zavisnost promene potencijala staklastog ugljenika sa vremenom, tokom rastvaranja eventualno nastalih faza, prilikom primene potenciostatskog pulsa u trajanju od 5 minuta, dobijena je metodom merenja „otvorenog kola“ za dve različite katodne prenapetosti. Dobijeni rezultati prikazani su na sl. 4.1.1.5. U oba slučaja mogu se identifikovati po dva „kolena“ (promena smera kretanja potencijala) čije su vrednosti potencijala u skladu sa rezultatima dobijenim drugim elektrohemijским metodama, pod istim uslovima, koji sugerišu da na staklastom ugljeniku dolazi do taloženja niobijuma, najverovatnije u vidu nekog oksida.



Slika 4.1.1.5. Promena potencijala GC elektrode pri „otvorenom kolu“ nakon 5 minuta delovanja katodne prenapetosti (a) – 450 mV i (b) – 1000 mV nametnute jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 600 mV$.

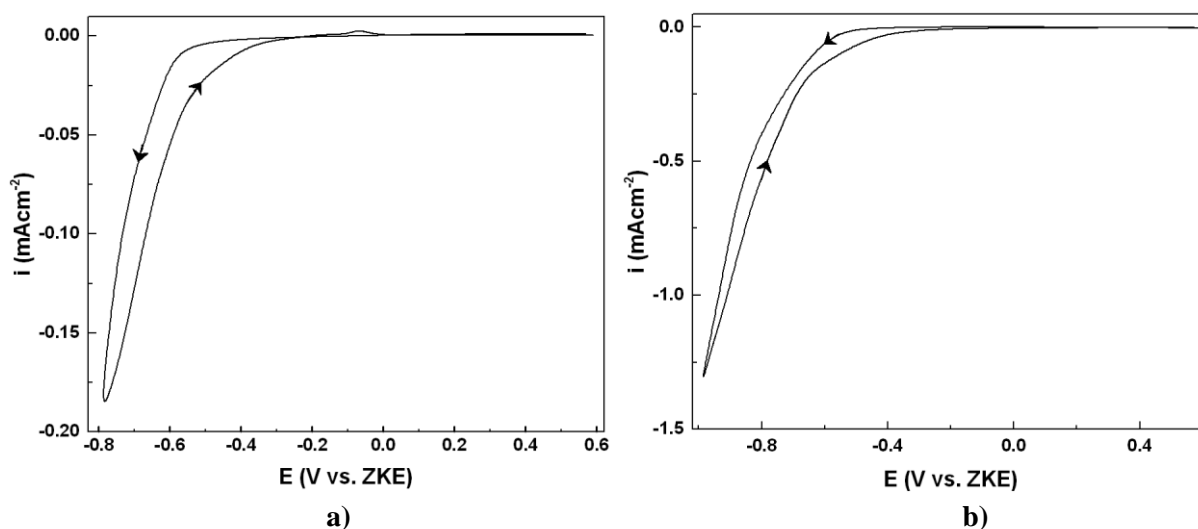
4.1.2. II – 0,02M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃

Izmereni reverzibilni potencijal radne elektrode od staklastog ugljenika u ovom rastvoru iznosio je ≈ 650 mV. Tipični predstavnici cikličkih voltamograma dobijenih na staklastom ugljeniku u izabranom fluoridnom rastvoru, prikazani su na sl. 4.1.2.1 i 4.1.2.2.



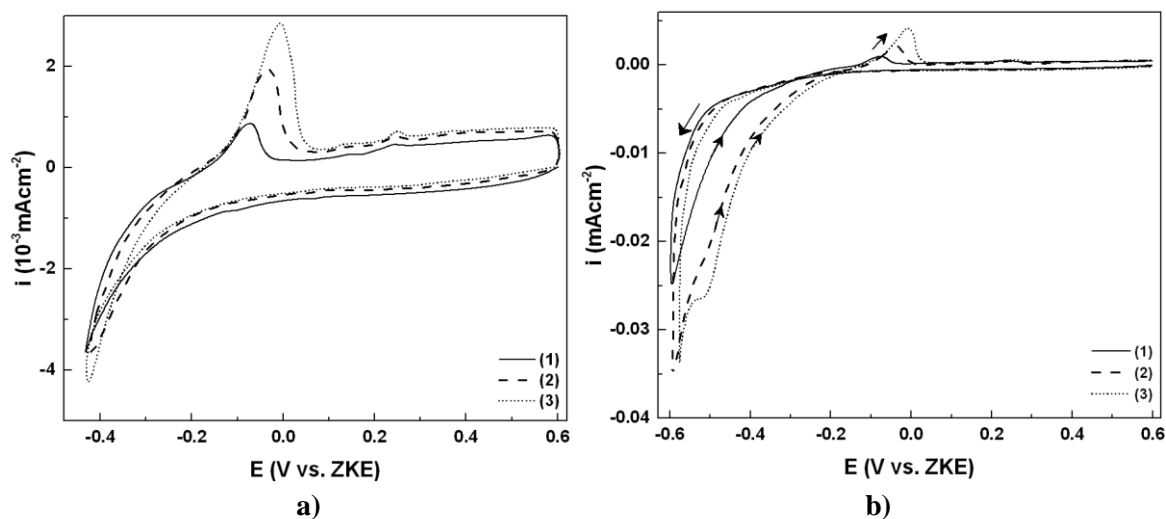
Slika 4.1.2.1. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u 0,02M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃, redosled promene potencijala ; **a)** 1) $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -450$ mV; 2) $E_f = -600$ mV; $v = 10$ mV/s; **b)** $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -600$ mV; $v = 20$ mV/s.

Voltamogrami pokazuju da se pri manjim katodnim prenapetostima (sl. 4.1.2.1 a, b) javljaju dva katodna strujna talasa za koje u anodnom delu voltamograma ima samo jedan odgovor. Pri većim katodnim prenapetostima (-800 mV i više) na voltamogramima se vidi izraženiji katodni pik, za koji nema anodni odgovor. Može se pretpostaviti da pri katodnim prenapetostima negativnijim od -800 mV dolazi do izvajanja vodonika, što bi objasnilo odsustvo anodnih strujnih talasa.

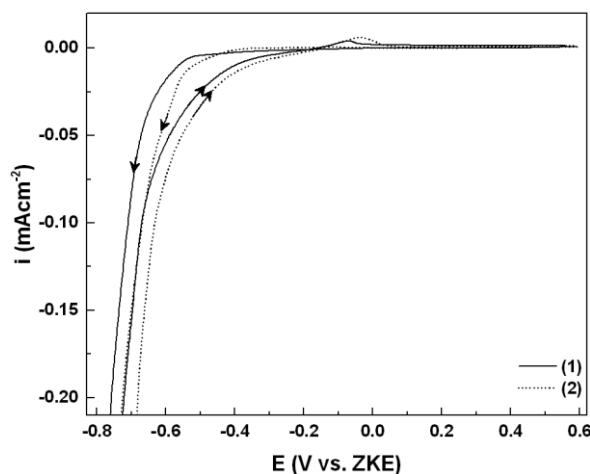


Slika 4.1.2.2. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u 0,02M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃, $v = 10$ mV/s redosled promene potencijala : **a)** $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -800$ mV; **b)** $E_i = 600$ mV \rightarrow $E_f = -1000$ mV.

Eksperimentalni podaci dobijeni primenom cikličke voltametrije pri čemu se krajnji negativni potencijal održavao konstantnim određeno vreme prikazani, su na sl. 4.1.2.3 i 4.1.2.4. Sa porastom vremena zadržavanja izabranog katodnog (graničnog) potencijala dolazi do bolje definisanih anodnih strujnih talasa, kao i do povećanja gustine struje za iste vrednosti potencijala sa vremenom zadržavanja potencijala na izabranoj katodnoj granici.

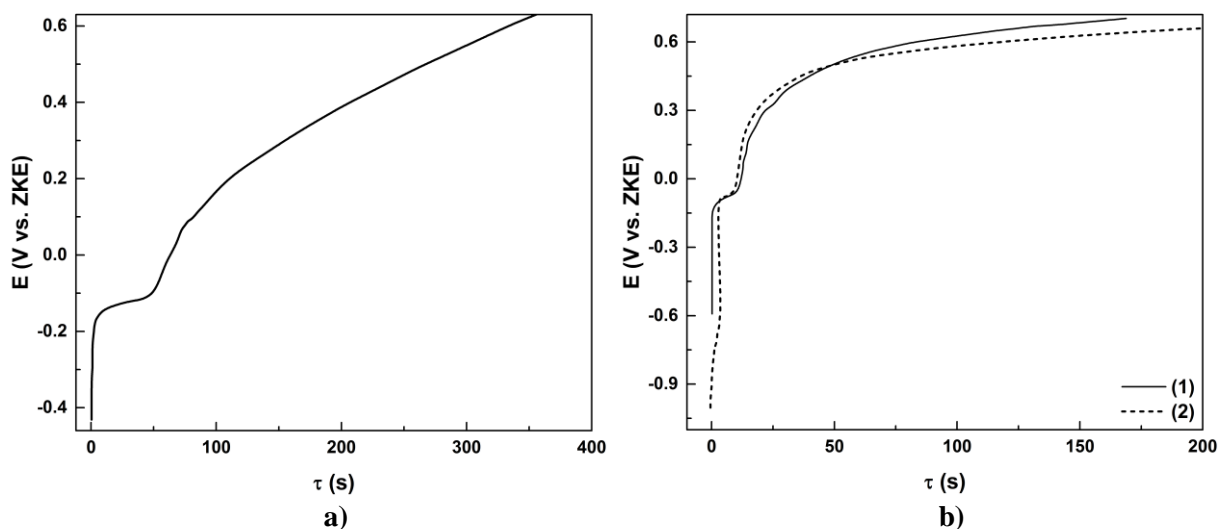


Slika 4.1.2.3. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,02M Nb + 1M H_2SO_4 + 0,7M HF + 0,4M HNO_3$; sa zadržavanjem potencijala na E_f a) $E_f = -450 mV$; b) $E_f = -600 mV$; u trajanju od: 1) 60 s; 2) 300 s i 3) 600 s, $v = 10 mV/s$.

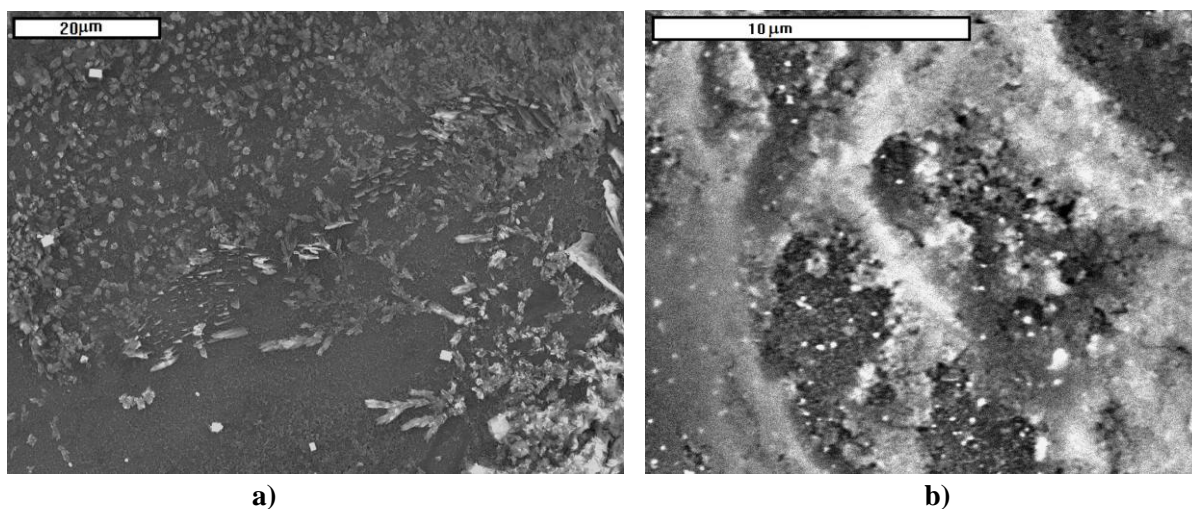


Slika 4.1.2.4. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,02M Nb + 1M H_2SO_4 + 0,7M HF + 0,4M HNO_3$; redosled promene potencijala $E_i = 600 mV \rightarrow E_f = -800 mV$; $v = 10 mV/s$ sa zadržavanjem na $E_f = -800 mV$ u trajanju od: 1) 300 s i 2) 600 s.

Primeri promene potencijala sa vremenom trajanja „otvorenog kola“ nakon primenjenog jediničnog potenciostatskog pulsa katodne prenapetosti prikazani su na sl. 4.1.2.5. Izgled površine radne elektrode nakon delovanja katodne prenapetosti od $-400 mV$, ostvarene jediničnim potenciostatskim pulsom, u trajanju od 60 minuta prikazana je na sl. 4.1.2.6. Ovi dobijeni rezultati potvrđuju da na radnoj elektrodi dolazi do formiranja faza tokom delovanja katodne prenapetosti.



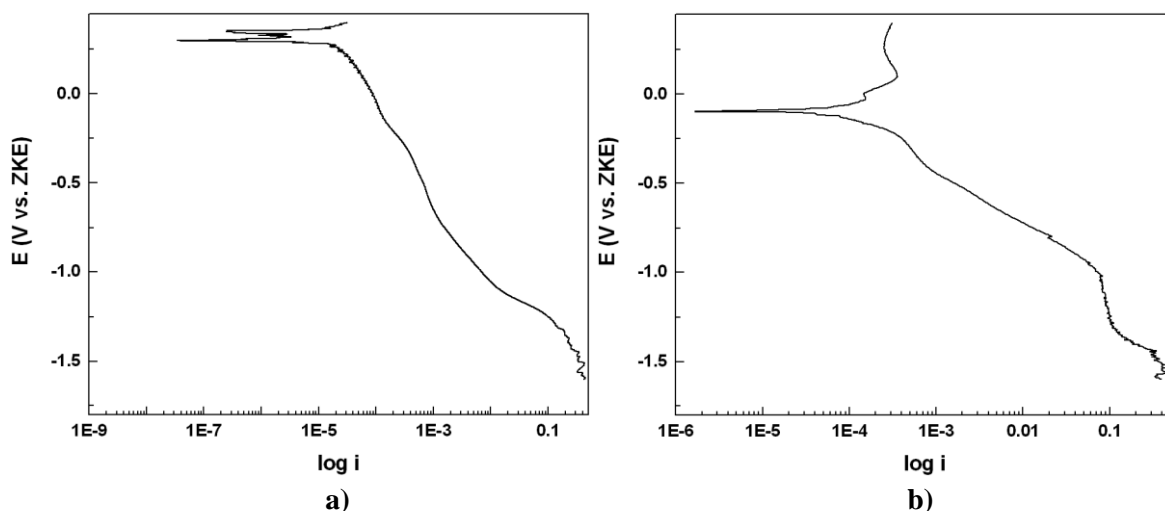
Slika 4.1.2.5. Promena potencijala GC elektrode pri „otvorenom kolu“ nakon 5 minuta delovanja katodne prenapetosti nametnute jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 600 \text{ mV}$ na **a)** -450 mV ; **b)** (1) -600 mV i (2) -1000 mV .



Slika 4.1.2.6. SEM fotografije površine GC elektrode snimljene nakon 60 minuta delovanja katodne prenapetosti od -400 mV ostvarene jediničnim potenciostatskim pulsom; **a)** uvećanje $1500\times$; **b)** uvećanje $6000\times$.

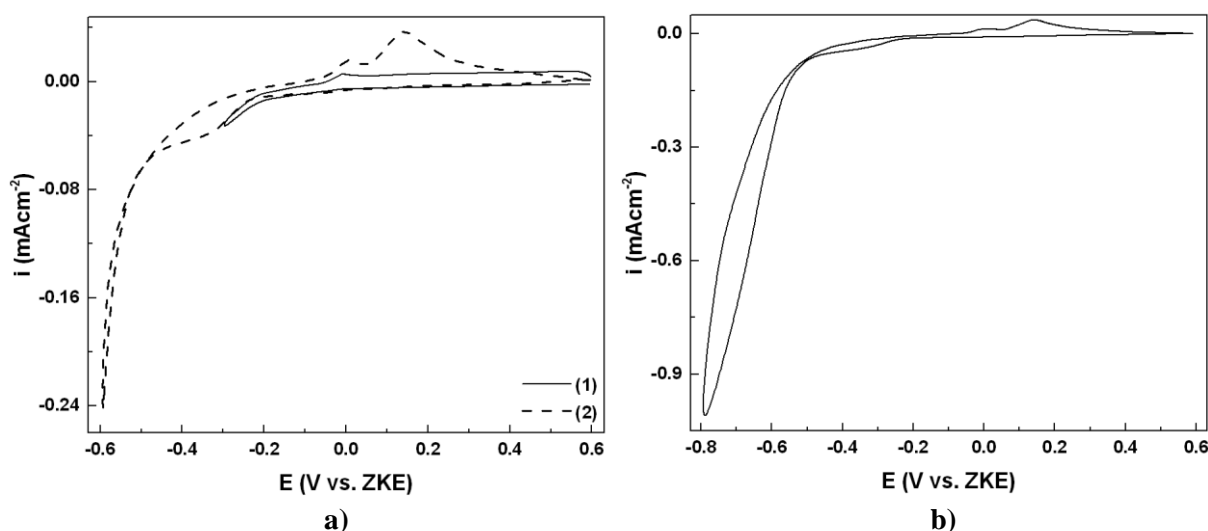
4.1.3. III – $0,05\text{M Nb} + 1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,7\text{M HF} + 0,4\text{M HNO}_3$

Izmereni reverzibilni potencijal radne elektrode od staklastog ugljenika u ovom rastvoru iznosio je $\approx 610 \text{ mV}$. Polarizacione krive staklastog ugljenika snimane su od njegovog reverzibilnog potencijala do katodnih prenapetosti, kao i one u suprotnom smeru, primeri takvih krivih dati su na slikama 4.1.3.1 a i b.

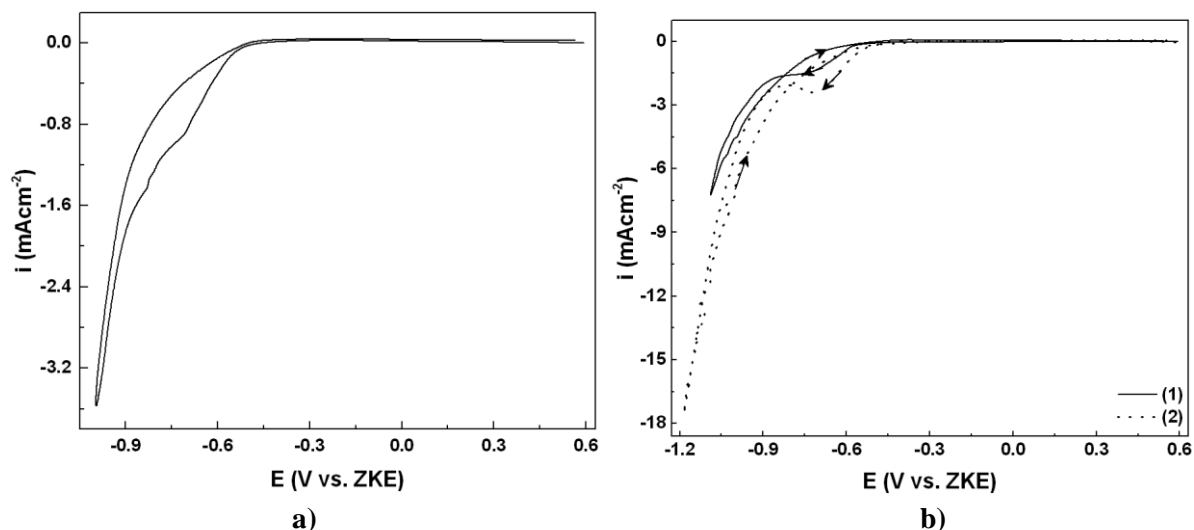


Slika 4.1.3.1. Polarizaciona kriva radne GC elektrode pri režimu promene potencijala: **a)** $E_i = 400 \text{ mV} \rightarrow E_f = -1600 \text{ mV}$; **b)** $E_i = -1600 \text{ mV} \rightarrow E_f = 400 \text{ mV}$, $v = 5 \text{ mV/s}$.

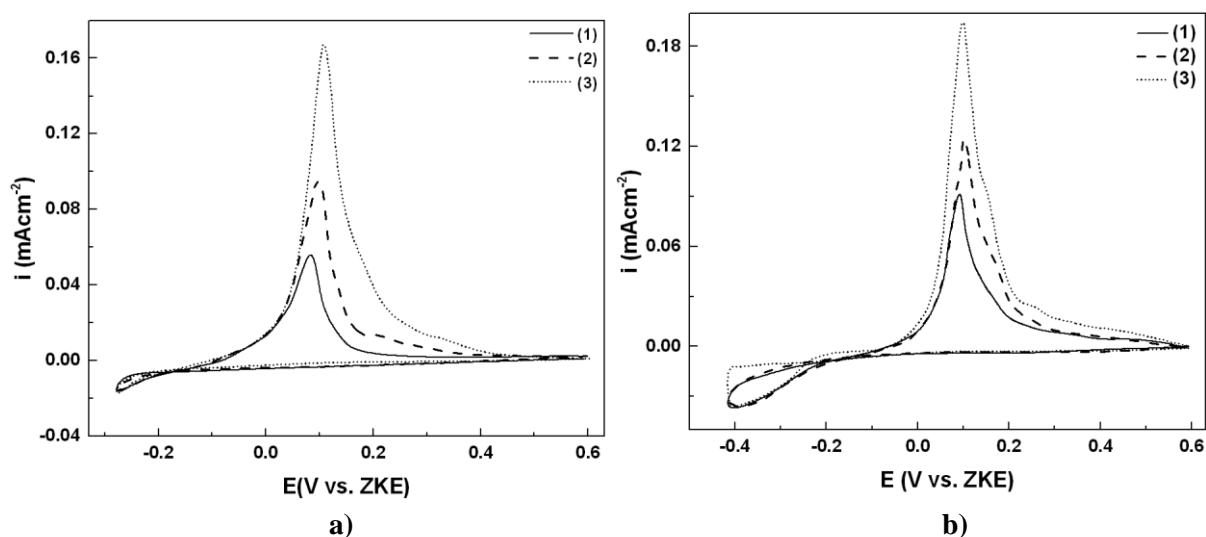
Tipični voltamogrami dobijeni na staklastom ugljeniku u izabranom fluoridnom rastvoru, prikazani su na sl. 4.1.3.2 i 4.1.3.3. Voltamogrami pokazuju da se pri katodnim prenapetostima do -800 mV (sl. 4.1.3.2) javljaju dva katodna strujna talasa za koje se u anodnom delu voltamograma vide i odgovarajući anodni strujni talasi. Pri katodnim prenapetostima većim od -900 mV (sl. 4.1.3.3) dolazi do značajnog povećanja gustine struje krajnjeg katodnog strujnog talasa što bi se moglo pripisati izdvajanju vodonika pošto u anodnom delu voltamograma nema odgovarajućih strujnih odgovora.



Slika 4.1.3.2. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,05M \text{ Nb} + 1M \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,7M \text{ HF} + 0,4M \text{ HNO}_3$, $v = 10 \text{ mV/s}$; redosled promene potencijala; **a)** 1) $E_i = 600 \text{ mV} \rightarrow E_f = -300 \text{ mV}$; 2) $E_i = 600 \text{ mV} \rightarrow E_f = -600 \text{ mV}$; **b)** $E_i = 600 \text{ mV} \rightarrow E_f = -800 \text{ mV}$.

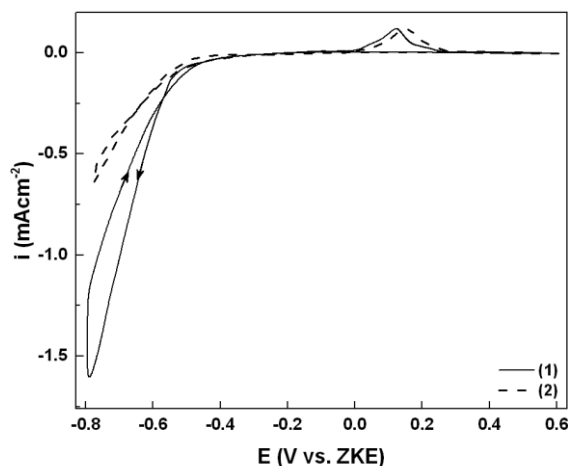


Slika 4.1.3.3. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,05M Nb + 1M H_2SO_4 + 0,7M HF + 0,4M HNO_3$, $v = 10 mV/s$; redosled promene potencijala; **a)** $E_i = 600 mV \rightarrow E_f = -1000 mV$; **b)** 1) $E_i = 600 mV \rightarrow E_f = -1100 mV$; 2) $E_i = 600 mV \rightarrow E_f = -1200 mV$.

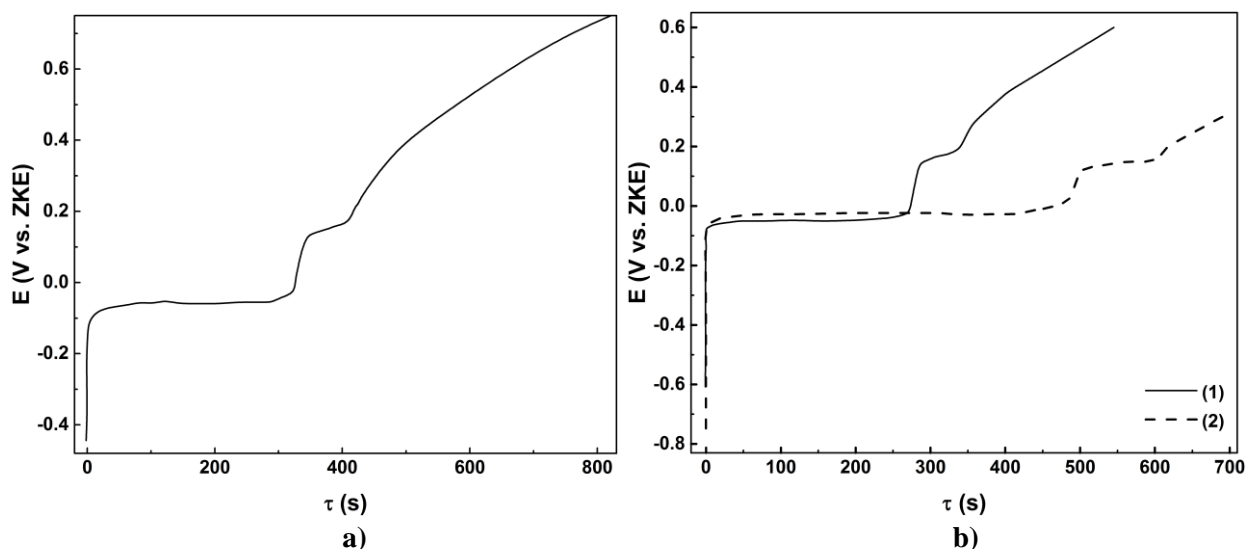


Slika 4.1.3.4. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,05M Nb + 1M H_2SO_4 + 0,7M HF + 0,4M HNO_3$; sa zadržavanjem potencijala na E_f ; **a)** $E_f = -300 mV$; **b)** $E_f = -450 mV$; sa zadržavanjem u trajanju od: 1) 60 s; 2) 300 s i 3) 600 s, $v = 10 mV/s$.

Ciklički voltamogrami dobijeni na staklastom ugljeniku, u primenjenom fluoridnom rastvoru, pri čemu se krajnji negativni potencijal održavao konstantnim određeno vreme, prikazani su na slikama 4.1.3.4 i 4.1.3.5. Može se uočiti da su sa porastom vremena zadržavanja krajnjeg katodnog potencijala anodni strujni talasi bolje definisani, kao i da dolazi do povećanja gustine struje anodnih pikova za iste vrednosti potencijala u odnosu na vreme zadržavanja potencijala na izabranoj katodnoj granici.

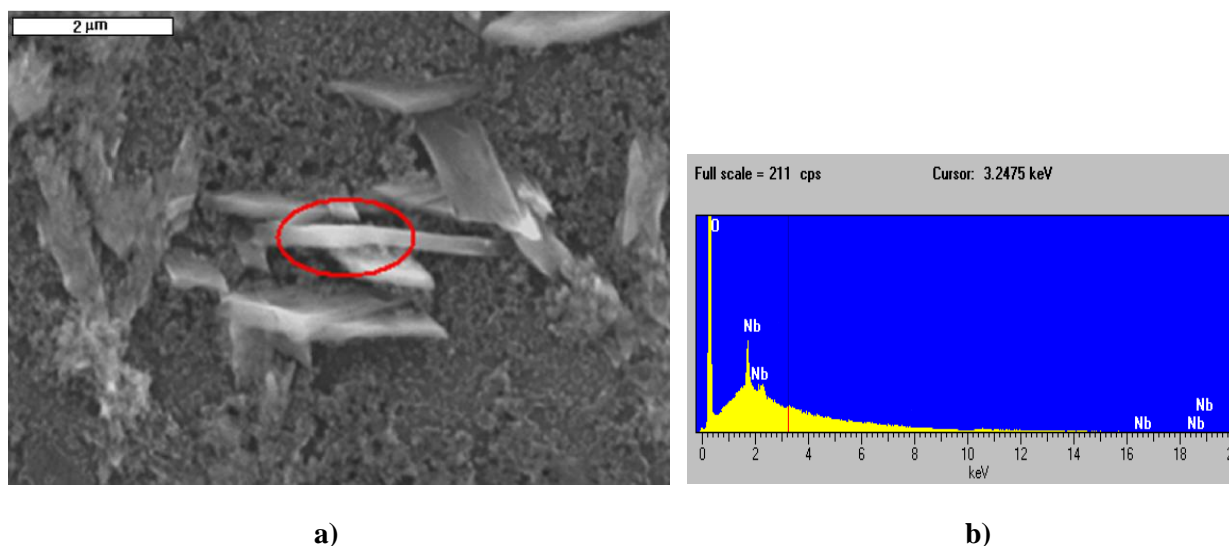


Slika 4.1.3.5. Voltamogram dobijen na GC elektrodi u $0,05M Nb + 1M H_2SO_4 + 0,7M HF + 0,4M HNO_3$; sa zadržavanjem potencijala na $E_f = -800 mV$ u trajanju od: 1) 60 s; 2) 120 s, $v = 10 mV/s$; redosled promene potencijala $E_i = 600 mV \rightarrow E_f = -800 mV$.



Slika 4.1.3.6. Promena potencijala GC elektrode pri „otvorenom kolu“ nakon 5 minuta delovanja katodne prenapetosti na a) – 450 mV; b) (1) – 600 mV i (2) – 800 mV.

Dijagrami zavisnosti potencijala radne elektrode od vremena tokom rastvaranja eventualno istaloženog depozita potenciostatskim pulsem u trajanju od 5 minuta, dobijeni merenjem pri „otvorenom kolu“ za različite vrednosti katodnog potencijala prikazani su na sl. 4.1.3.6. U svim slučajevima mogu se identifikovati tri „kolena“ (promena smera kretanja potencijala). Uzimajući u obzir prethodne rezultate dobijene drugim elektrohemijским metodama u istom sistemu i pod istim uslovima, može se ustanoviti da se elektoredukcija niobijuma odvija u više stupnjeva i da najverovatnije dolazi do formiranja različitih niobijum-oksida.



Slika 4.1.3.7. SEM i EDS fotografije površine GC elektrode snimljene nakon 60 minuta delovanja katodne prenapetosti od -400 mV ostvarene jediničnim potenciostatskim pulsom; **a)** uvećanje 15000x; **b)** EDS analiza obeleženog kristala na slici 4.1.3.7.a.

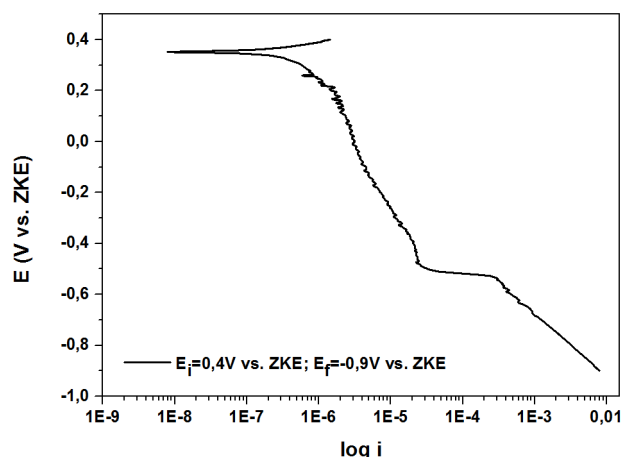
Na slici 4.1.3.7 prikazani su rezultati dobijeni skenirajućim elektronskim mikroskopom i analizom energetske disperzivne spektroskopije na radnoj elektrodi na kojoj je primenjen potenciostatski puls na -400 mV u trajanju od 60 minuta. Dobijeni rezultati idu u prilog pretpostavci da se elektroredukcijom niobijuma iz ovih elektrolita mogu formirati niobijum oksidi, što i potvrđuje EDS analiza površine uzorka (tabela 4.3.1.).

Tabela 4.1.3. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.1.3.7.

Element	Tip spektra	Element (%)	Atomski (%)	
C	K	ED	18,5	10,32
O	K	ED	77,09	88,81
Nb	L	ED	4,41	0,87
Ukupno			100,00	100,00

4.1.4. IV – 0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO₃

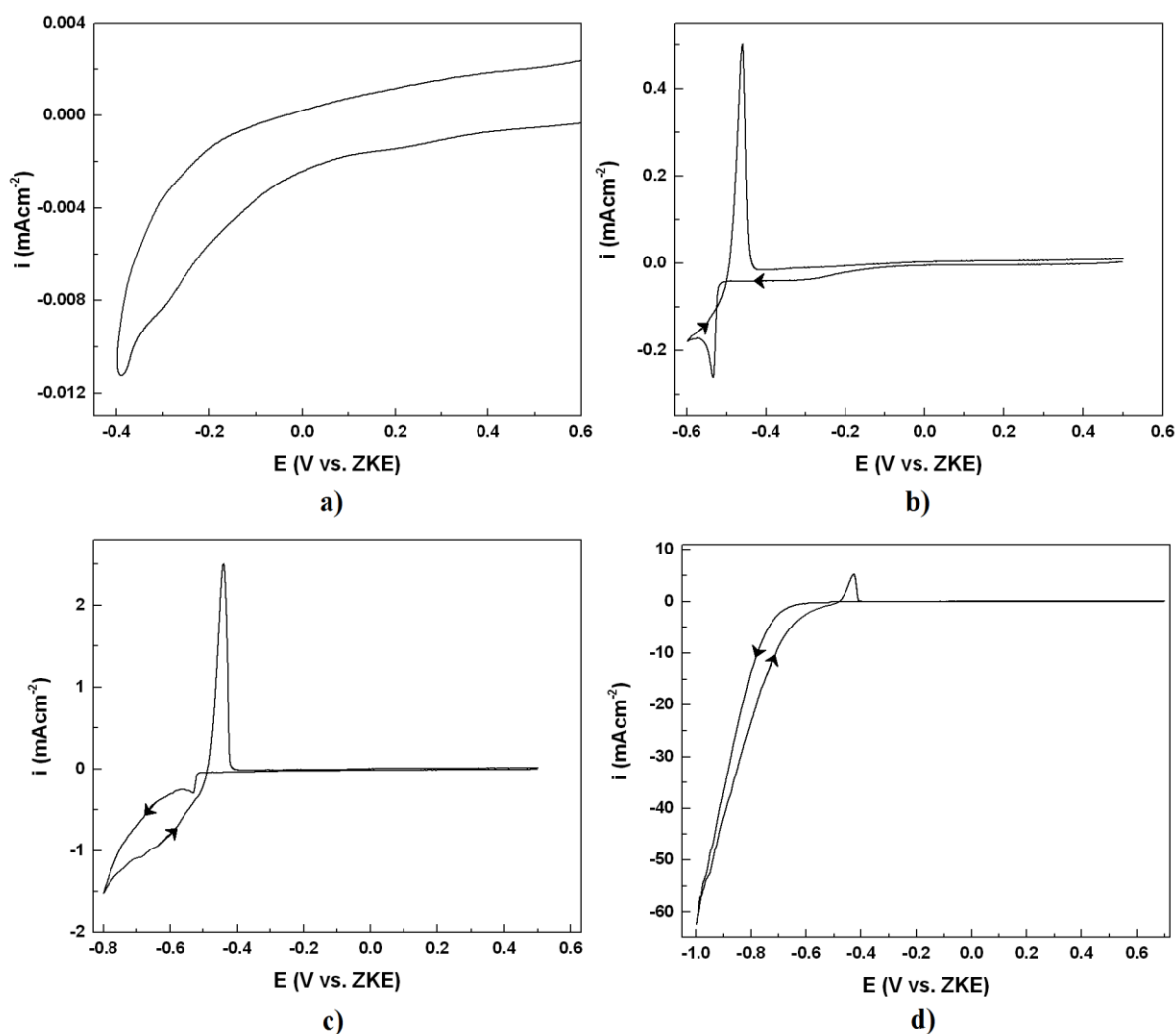
Izmereni reverzibilni potencijal radne elektrode od staklastog ugljenika u ovom fluoridnom rastvoru iznosio je ≈ 460 mV. Polarizaciona kriva staklastog ugljenika snimana od njegovog reverzibilnog potencijala do katodnih prenapetosti u odnosu na referentnu elektrodu, data je na slici 4.1.4.1. Tipični predstavnici dobijenih cikličkih voltamograma na staklastom ugljeniku u izabranom fluoridnom rastvoru, predstavljeni su na sl. 4.1.4.2.



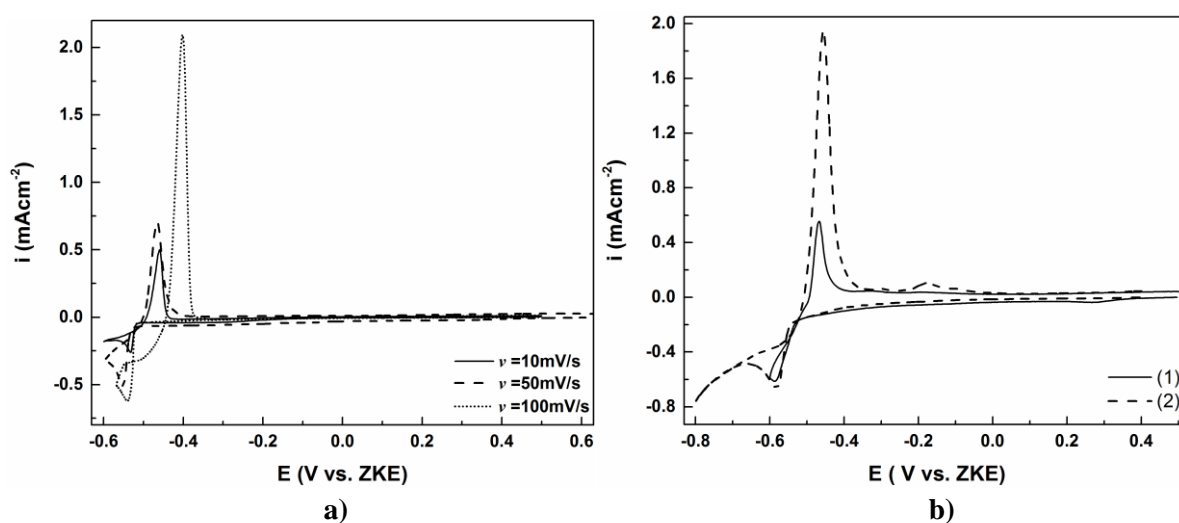
Slika 4.1.4.1. Polarizaciona kriva GC elektrode; režim promene potencijala $E_i = 400$ mV \rightarrow $E_f = -900$ mV; $v = 5$ mV/s.

Voltamogrami pokazuju da se pri svim izabranim katodnim prenapetostima uvek javlja jedan katodni strujni talas za koji se u anodnom delu voltamograma detektuje i odgovarajući anodni strujni talas. Pri većim katodnim prenapetostima od -900 mV (sl. 4.1.4.2.d) dolazi do značajnog povećanja gustine struje krajnjeg katodnog strujnog talasa, što bi se moglo pripisati izdvajanju vodonika, ali ne izostaje anodni strujni talas. Primeri voltamograma ponovljenih ciklusa pri različitim brzinama promene potencijala uz pomeranje katodne granice prikazani su na sl. 4.1.4.3. Sa povećanjem brzine promene potencijala može se uočiti povećanje gustina struja katodnih, a naročito anodnih strujnih talasa za iste vrednosti potencijala.

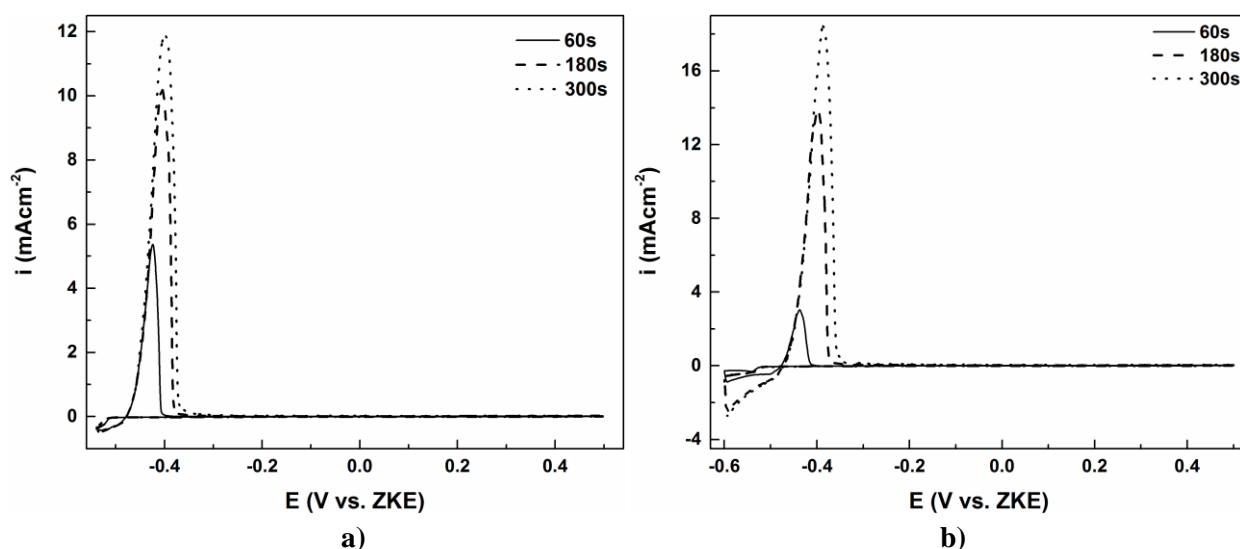
Ciklički voltamogrami dobijeni na staklastom ugljeniku, u primenjenom fluoridnom rastvoru, pri čemu se izabrani krajnji katodni potencijal održavao konstantnim određeno vreme, prikazani su na slikama 4.1.4.4 i 4.1.4.5. Može se uočiti da su sa porastom vremena zadržavanja krajnjeg katodnog potencijala katodni i anodni strujni talasi bolje definisani, kao i da dolazi do povećanja gustine struje anodnih pikova za iste vrednosti potencijala u odnosu na vreme zadržavanja potencijala na izabranoj katodnoj granici.



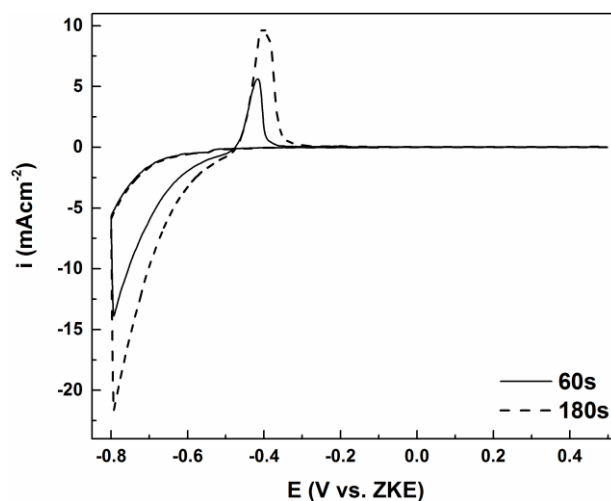
Slika. 4.1.4.2. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,05M \text{ Nb} + 0,7M \text{ HF} + 0,4M \text{ HNO}_3$, $v = 10 \text{ mV/s}$; redosled promene potencijala : **a)** $E_i = 500 \text{ mV} \rightarrow E_f = -500 \text{ mV}$; **b)** $E_i = 500 \text{ mV} \rightarrow E_f = -600 \text{ mV}$; **c)** $E_i = 500 \text{ mV} \rightarrow E_f = -800 \text{ mV}$; **d)** $E_i = 700 \text{ mV} \rightarrow E_f = -1000 \text{ mV}$.



Slika 4.1.4.3. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,05M \text{ Nb} + 0,7M \text{ HF} + 0,4M \text{ HNO}_3$, **a)** redosled promene potencijala $E_i = 600 \text{ mV} \leftrightarrow E_f = -600 \text{ mV}$; sa različitim brzinama promene potencijala; **b)** redosled promene potencijala $E_i = 600 \text{ mV} \leftrightarrow E_{f(1)} = -600 \text{ mV}$; $E_i = 600 \text{ mV} \leftrightarrow E_{f(2)} = -800 \text{ mV}$; $v = 100 \text{ mV/s}$.

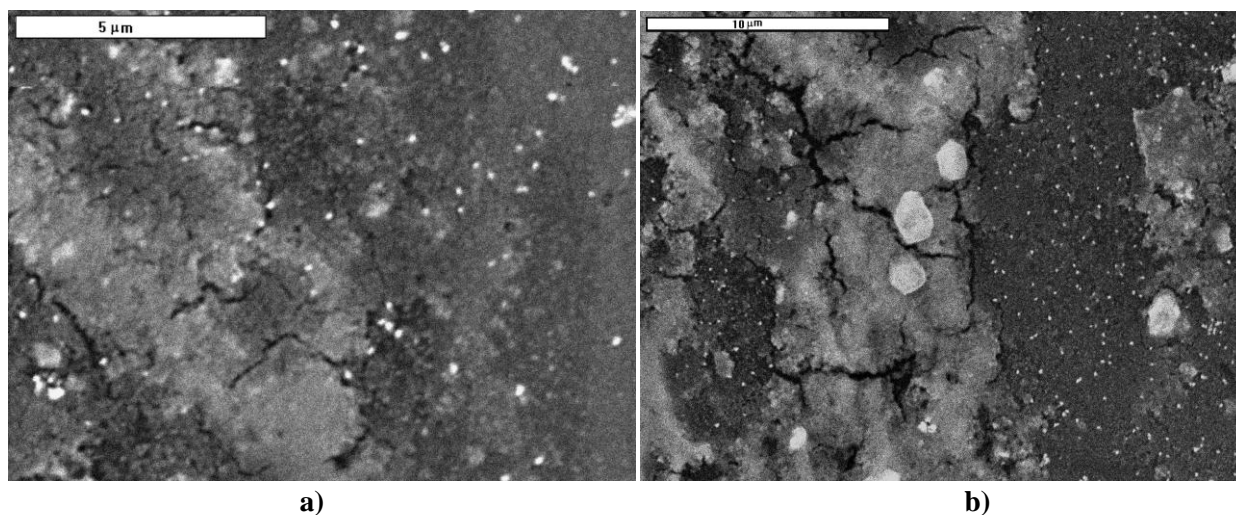


Slika 4.1.4.4. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO_3$; $v = 10 mV/s$; sa zadržavanjem potencijala na E_f izabrano vreme; **a)** $E_f = -540 mV$; **b)** $E_f = -600 mV$.

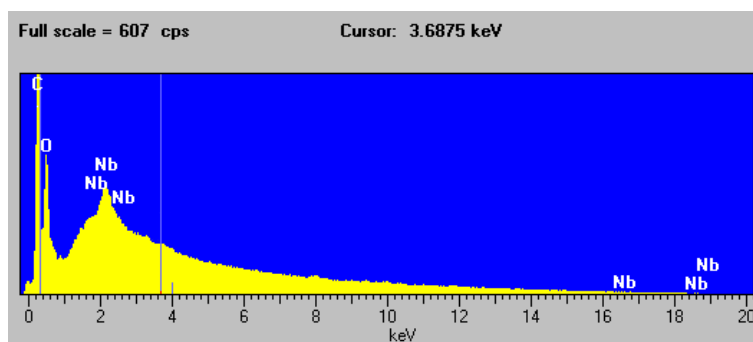


Slika 4.1.4.5. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO_3$; $E_i = 500 mV \rightarrow E_f = -800 mV$; sa zadržavanjem na $E_f = -800 mV$ izabrano vreme; $v = 10 mV/s$.

Na slikama 4.1.4.6 i 4.1.4.7 prikazani su rezultati dobijeni pomoću SEM i EDS metoda na radnoj elektrodi nakon delovanja katodne prenapetosti od $-420 mV$ u trajanju od 180 minuta. Dobijeni rezultati pokazuju da na površini radne elektrode dolazi do stvaranja taloga i idu u prilog pretpostavci da se elektrotaloženjem niobijuma iz ovih elektrolita mogu formirati niobijum-oksidi, što i potvrđuje EDS analiza površine uzorka data u tabeli 4.1.4.



Slika 4.1.4.6. SEM fotografije površine staklastog ugljenika snimljene nakon 180 minuta delovanja katodne prenapetosti od -420 mV ostvarene jediničnim potenciostatskim pulsom; **a)** uvećanje 120x; **b)** uvećanje 5000x.



Slika 4.1.4.7. EDS analiza taloga sa SEM fotografije 4.1.4.6.

Tabela 4.1.4. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.1.4.6.

Element	Tip	Element	Atomski	
	spektra	(%)	(%)	
C	K	ED	45,55	23,23
O	K	ED	49,36	75,45
Nb	L	ED	5,09	1,34
Ukupno			100,00	100,00

4.1.5. Diskusija dobijenih rezultata

Izmerene vrednosti ravnotežnih potencijala staklastog ugljenika u ispitivanim elektrolitima prikazane su u tabeli 4.1.5.1. Zapaža se da povećanjem koncentracije niobijuma i smanjenjem koncentracije sumporne kiseline, ravnotežni potencijal radne elektrode pomera ka negativnijim vrednostima.

REZULTATI i DISKUSIJA

Tabela 4.1.5.1. *Izmerene vrednosti ravnotežnih potencijala radne elektrode od staklastog ugljenika u ispitivanim fluoridnim rastvorima.*

Elektrolit	E [mV vs. ZKE]
0,01M Nb + 2M H ₂ SO ₄ + 1,4M HF + 0,8M HNO ₃	650
0,02M Nb + 1M H ₂ SO ₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO ₃	650
0,05M Nb + 1M H ₂ SO ₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO ₃	610
0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO ₃	460

Rezultati dobijeni cikličkom voltametrijom u sva četiri ispitivana rastvora (tabela 4.1.5.2), pokazuju dva redukciona strujna talasa, a na potencijalima negativnijim od – 700 mV i dodatni nagli porast gustine struje. U anodnom delu voltamograma, kao odgovori, javljaju se jedan veći i razvučeniji talas sa više maksimuma ili dva oksidaciona strujna talasa.

Kada je radna elektroda zadržavana duže na graničnom katodnom potencijalu linearne promene potencijala (slike 4.1.1.3, 4.1.1.4, 4.1.2.3, 4.1.2.4, 4.1.3.4, 4.1.3.5, 4.1.4.4, 4.1.4.5), u sva četiri ispitivana elektrolita (I - IV) uočeno je da su:

- vrednosti gustine struje i katodnih (redukcionih) i anodnih (oksidacionih) vrhova strujnih talasa rasli sa povećanjem vremena zadržavanja na graničnom katodnom potencijalu, (tabela 4.1.5.3);
- i da su količine naelektrisanja ograničene redukcionim i oksidacionim strujnim talasom rasle sa povećanjem vremena zadržavanja na graničnom katodnom potencijalu.

Tabela 4.1.5.2. *Srednje vrednosti potencijala vrhova redukcionih i oksidacionih strujnih talasa dobijenih linearnom promenom potencijala (jedan ciklus) za upotrebenu elektrodu u datim elektrolitima.*

Elektrolit (katoda-staklasti ugljenik)	Srednje vrednosti vrhova katodnih strujnih talasa		Srednje vrednosti vrhova anodnih strujnih talasa	
	Potencijal [mV vs. ZKE]	Gustina struje [mAcm ⁻²]	Potencijal [mV vs. ZKE]	Gustina struje [mAcm ⁻²]
0,01M Nb + 2M H₂SO₄ + 1,4M HF + 0,8M HNO₃	k₁ = - 250 k₂ = - 400	k _{1i} = - 0,100 k _{2i} = - 0,013	a₁ = 50 a₂ = - 60	a _{1i} = 0,041 a _{2i} = 0,067
0,02M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃	k₁ = - 390 k₂ = - 520	k _{1i} = - 0,131 k _{2i} = - 0,070	a₁ = - 70	a _{1i} = 0,0012
0,05M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃	k₁ = - 370 k₂ = - 680 k₃ = - 890	k _{1i} = - 1,2 k _{2i} = - 4,5 k _{3i} = -10,58	a₁ = 20 a₂ = 10	a _{1i} = 0,01 a _{2i} = 0,05
0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO₃	k₁ = - 300 k₂ = - 550	k _{1i} = - 0,039 k _{2i} = - 0,46	a₁ = - 440	a _{1i} = 2,45

Dobijeni talog na radnoj elektrodi od staklastog ugljenika javlja se u vidu tankog crnog sloja, koji je delimično kristaličan.

Polarizacioni dijagrami radne elektrode u upotrebjenim vodenim elektrolitima u rasponu potencijala od 500 mV do potencijala negativnijih od – 500 mV i nazad, pokazuju reverzibilne potencijale po vrednosti slične vrednostima potencijala vrhova anodnih strujnih talasa (sl. 4.1.3.1, 4.1.4.1).

REZULTATI i DISKUSIJA

Tabela 4.1.5.3. Promena vrednosti maksimuma anodnih strujnih talasa sa povećanjem vremena zadržavanja na izabranom graničnom katodnom potencijalu.

Elektrolit (katoda-staklasti ugljenik)	Potencijal [mV vs. ZKE]	Zadržavanje [s]	Srednje vrednosti vrhova anodnih strujnih talasa	
			Potencijal [mV vs. ZKE]	Gustina struje [μAcm^{-2}]
I	- 450	60	- 50	- 1,2
		300	0,0	- 1,3
		600	40	3,3
	- 600	60	- 50	5
		300	- 40	9
		600	5	10
	- 800	60	- 50	5
		300	- 10	10
		600	40	33
II	- 450	60	$a_1 = - 70$ $a_2 = 240$	0,8 0,4
		300	$a_1 = - 30$ $a_2 = 250$	1,9 0,6
		600	$a_1 = 0,0$ $a_2 = 250$	2,8 0,7
	- 600	60	- 70	10
		300	- 40	2
		600	- 10	4
	- 800	300	- 70	4
		600	- 40	6
	III	- 300	60	80
300			100	90
600			110	160
- 450		60	90	90
		300	100	120
		600	100	190
- 800		60	120	120
		120	160	120
IV		- 540	60	- 420
	180		- 400	10000
	300		- 390	11000
	- 600	60	- 440	2900
		180	- 400	13000
		300	- 380	18000
	- 800	60	- 410	5600
		180	- 400	9800

Ekspirimenti koji su podrazumevali snimanje promene potencijala „otvorenog kola“ radne elektrode nakon zadržavanja te elektrode neko vreme na potencijalima negativnijim od potencijala vrhova redukcionijskih strujnih talasa, pokazali su dva kolena - prevoja i to na

potencijalima gotovo identičnim potencijalima vrhova anodnih strujnih talasa (-100 mV i 110 mV, slike 4.1.1.5, 4.1.2.5 i 4.1.3.6).

Naelektrisanje potrošeno na odvijanje redukcija u dva katodna strujna talasa kada je krajnji negativni potencijal zadržavan neko vreme na vrednostima pozitivnijim od -500 mV i naelektrisanje ograničeno oksidacionim strujnim talasima u anodnom delu voltamograma se međusobno neznatno razlikuju (slike 4.1.1.3.a, 4.1.2.3.a, 4.1.3.4). To nije slučaj u eksperimentima u kojima je krajnji negativni potencijal radne elektrode dozeo ili zadržavan neko vreme na vrednostima negativnijim od -500 mV (sl. 4.1.1.4, 4.1.2.4, 4.1.3.5, 4.1.4.3, 4.1.4.5). U takvim primerima razmenjeno naelektrisanje ograničeno samo trećim katodnim talasom (onim koji se javlja pri najnegativnijim primenjenim potencijalima ciklusa linearne promene potencijala) bilo je 4, 5 i više puta veće od ukupnog naelektrisanja ograničenog anodnim strujnim talasima.

U nama dostupnoj literaturi [164, 165, 242-245] nema dovoljno podataka o procesima koji se javljaju pri elektrohemijском taloženju i rastvaranju niobijuma iz vodenih rastvora uopšte, a posebno ne iz fluoridnih rastvora koji bi mogli direktno da objasne ove rezultate. U ovom radu su upotrebljeni jako kiseli fluoridni, nitrati i sulfatni elektroliti koji se razlikuju od onih koji se mogu naći u literaturi (kiseli ili bazni, hloridni, sulfatni, sa organskim dodacima). Istovremeno, u ovom radu radna elektroda bila je staklasti ugljenik za razliku od Hg, Nb, Pt, SnO₂ koji se sreću u navedenoj literaturi.

Dobijeni rezultati ukazuju na formiranje različitih faza na površini radne elektrode tokom primene potencijala negativnijih od -300 mV i njihovog delimičnog rastvaranja pri potencijalima pozitivnijim od -300 mV. Dva redukciona strujna talasa koji se javljaju pri potencijalima pozitivnijim od -500 mV najverovatnije pripadaju redukciji niobijumovih jona iz viših u niže oksidaciono stanje. Treći redukcioni nagli porast struje koji se javlja na potencijalima negativnijim od -500 mV mora se pripisati izdvajanju vodonika, jer se primećuju i gasni mehurovi. Vrlo negativan potencijal pri kome dolazi do početka izdvajanja vodonika i pored veoma niske pH vrednosti mora se pripisati velikoj prenapetosti izdvajanja vodonika na staklastom ugljeniku.

Dakle, jedan ili dva zabeležena anodna strujna talasa trebala bi da predstavljaju povratnu oksidaciju niobijumovih jona iz nižih u viša oksidaciona stanja. To, međutim, dovode u pitanje talosi koji se dobijaju pri svim primenjenim potencijalima (slike 4.1.2.6, 4.1.3.7 i 4.1.4.6), a čija EDS analiza (slike 4.1.3.7.b i 4.1.4.7) ukazuje na prisustvo niobijuma, kiseonika i ugljenika. Pourbaix -ov dijagram za sistem Nb/H₂O [163] ukazuje na formiranje nekoliko oksida i hidroksida niobijuma (NbO, NbO₂, Nb₂O₅, Nb(OH)₄⁻) u veoma kiselim sredinama (pH < 1) i u korišćenom rasponu potencijala od 500 mV do -1000 mV. U prilog ovoj pretpostavci idu i rezultati nekih autora [164, 165] dobijeni u hloridnim rastvorima koji tvrde da se redukcija niobijuma odvija u najmanje dva koraka i to od Nb (V) do Nb (IV) na -495 mV i od Nb (IV) do Nb (II) na -750 mV, koji je nestabilan i brzo prelazi u Nb (III), pri čemu put redukcije je u zavisnosti od koncentracije niobijuma u elektrolitu. Ti autori tvrde da u rastvorima gde je koncentracija niobijuma veća, dolazi do dimerizacije molekula Nb (V) i stvaranja kompleksa sa jonima prisutnim u elektrolitu, pa je samim tim put redukcije komplikovaniji za razliku od razblaženih rastvora gde je niobijum (V) monomer i redukcija je jednostavnija i u postupnim koracima [164, 165].

Proces izdvajanja vodonika u neposrednoj blizini elektrode formira atmosferu OH⁻ jona koji sa prisutnim niobijumovim jonima mogu da daju niobijum hidrokside, koji daljom

redukcijom mogu formirati okside. Istovremeno, može doći do redukcije nitrata u nitrite i sulfata u sulfite uz formiranje O^{2-} jona koji sa prisutnim niobijumovim jonima mogu formirati okside, a sa niobijumovim hidrosidima oksihidrokside [163, 241, 243-245]. Osim oksida i oksihidroksida u upotrebljenom elektrolitu na radnoj elektrodi može doći i do formiranja drugih kompleksnih taloga na bazi kiseonika, fluorida, nitrata, sulfata i njihovih derivata sa niobijumom [246]. Kako u izvedenim eksperimentima elektrolit nije mešan, postojanje lokalne prielektrodne bazne zone je olakšano, posebno pri potencijalima pozitivnijim od -300 mV, kada izdvajanje vodonika nije burno. U literaturi se sugeriše i formiranje hidrida NbH_{1-x} [241] na površini elektrode u sličnim uslovima. Ovim procesima, koji su posledice redukcije vrsta na elektrodi treba dodati i oksidacione procese formiranja niobijumovih oksida koji se beleže kao deo anodnih strujnih talasa.

Dakle, slika koju pružaju rezultati primenjenih elektrohemijskih metoda sugerišu da:

- pri promeni radnog potencijala od 500 mV u negativnu stranu (a negativnijim od $0,0$ V vs. ZKE) dolazi do simultanog odvijanja procesa redukcije niobijumovih, vodonikovih, hidrosidnih, nitratnih i sulfatnih jona, što u formiranoj baznoj sredini u neposrednoj blizini radne elektrode dovodi do nastanka nekoliko niobijumovih oksida i oksihidroksida na njenoj površini;

- mada dolazi do redukcije niobijumovih jona nema čvrstih dokaza da se njihova redukcija odvija do formiranja održivih nakupina metalnog niobijuma;

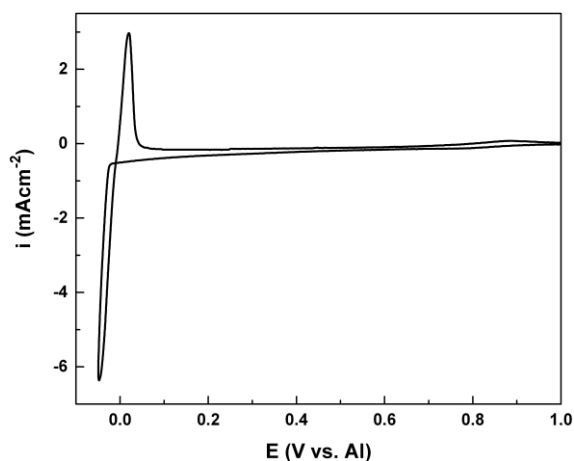
- pri promeni radnog potencijala u pozitivnom smeru (pri potencijalima pozitivnijim od onih pri kojima se prethodno formiraju redukcioni strujni talasi) dolazi do zajedničkog odvijanja oksidacije niobijumovih jona nižeg oksidacionog stepena i dodatno se formiraju niobijumovi oksidi.

Rezultati dobijeni SEM i EDS analizama potvrđuju gore navedene pretpostavke, a morfologija dobijenih taloga i uočene kristalografske forme slične su onima prikazanim u literaturi [241, 244, 245].

4.2. Rezultati dobijeni u hlороaluminatnim rastopima

4.2.1. Staklasti ugljenik

Pre dodatka niobijum jona u rastop ekvimolarne smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$, snimljen je ciklički voltamogram na radnoj elektrodi od staklastog ugljenika. Dobijeni voltamogram u izabranom rasponu potencijala i pri temperaturi od $200\text{ }^\circ\text{C}$, pokazuje samo taloženje i rastvaranje aluminijuma (slika 4.2.1). U rastopu ekvimolarne smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ aluminijum na staklastom ugljeniku počinje da se taloži pri -25 mV vs. Al .



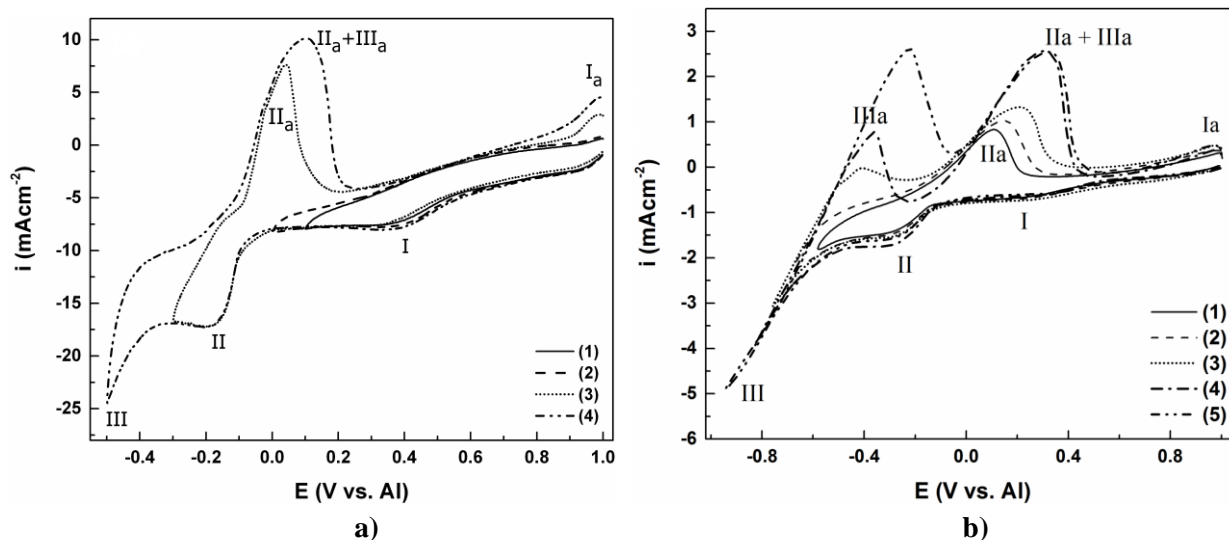
Slika 4.2.1. Voltamogram dobijen na GC elektrodi u $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl}$ rastopu, $v = 20\text{ mV/s}$, redosled promene potencijala $E_i = 1000\text{ mV} \leftrightarrow E_f = -50\text{ mV}$, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.1.1. Hloroaluminatni rastop kome je dodat Nb_2O_5

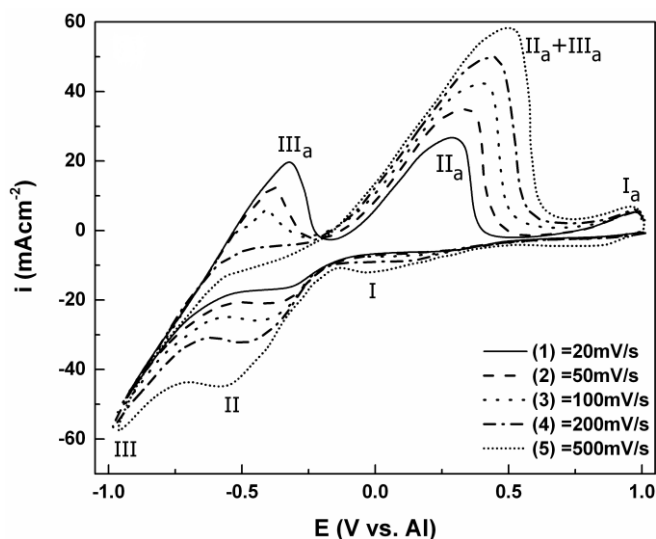
Sledeći rezultati dobijeni su iz rastopa $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl} + 0,02\text{M Nb}$ na staklastom ugljeniku na temperaturi od $200\text{ }^\circ\text{C}$. Prisustvo niobijum-jona obezbeđeno je rastvaranjem Nb_2O_5 u ekvimolarnom rastopu smeše aluminijum-hlorida i natrijum-hlorida. Izmereni reverzibilni potencijal staklastog ugljenika u ovom rastopu u odnosu na aluminijumovu referentnu elektrodu iznosio je $\approx 1320\text{ mV}$. Sve vrednosti izmerenih potencijala u eksperimentalnim rezultatima u datom rastopu prikazani su u odnosu na aluminijumsku referentnu elektrodu.

Tipični predstavnici rezultata dobijenih primenom linearne voltametrije prikazani su na slici 4.2.1.1.1 i u tabeli 4.2.1.1. Na voltamogramima se mogu uočiti:

- jedan redukcioni i jedan oksidacioni strujni talas, kada je granica negativnog potencijala bila do 100 mV ;
- dva redukciona i dva oksidaciona strujna talasa, kada je granica negativnog potencijala bila do -250 mV ;
- dva redukciona strujna talasa i jedno uvećanje redukcionе struje, kao i tri oksidaciona strujna talasa, kada je katodna granica bila negativnija od -500 mV .



Slika 4.2.1.1.1. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u $0,19M AlCl_3 + 0,19M NaCl + 0,02M Nb_2O_5$ rastopu, $v = 20 mV/s$, redosled promene potencijala; **a)** $E_i = 1000 mV \leftrightarrow E_f = (1) 100 mV$; (2) $0,0 mV$; (3) $-300 mV$; (4) $-500 mV$; **b)** $E_i = 1000 mV \leftrightarrow E_f = (1) -600 mV$; (2) $-700 mV$; (3) $-800 mV$; (4) $-900 mV$; (5) $-1000 mV$; $T = 200 ^\circ C$.



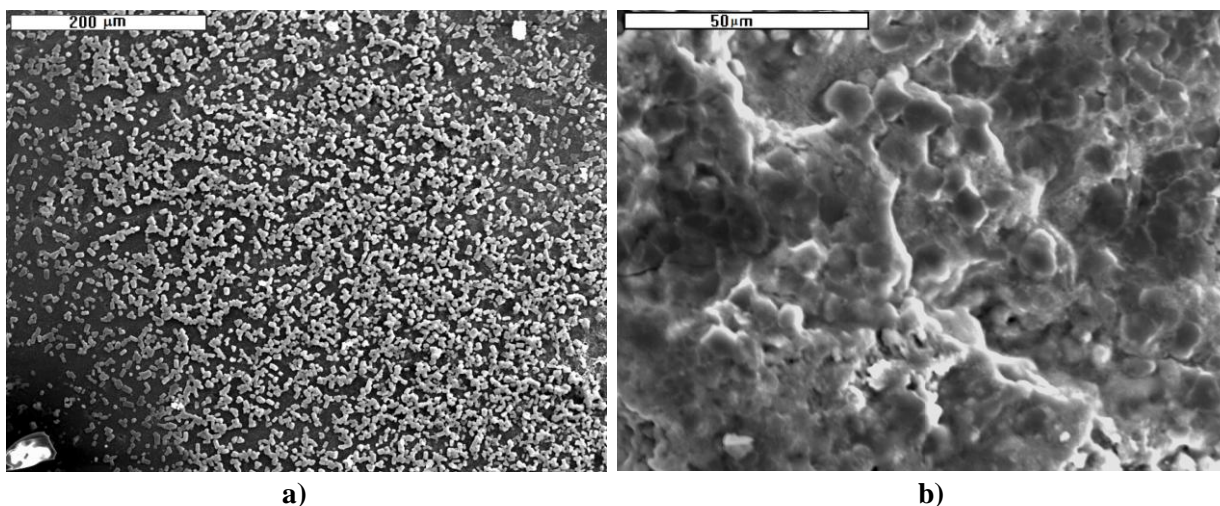
Slika 4.2.1.1.2. Voltamogram dobijen na GC elektrodi u $0,19M AlCl_3 + 0,19M NaCl + 0,02M Nb_2O_5$ rastopu, redosled promene potencijala $E_i = 1000 mV \leftrightarrow E_f = -1000 mV$ pri različitim brzinama promene potencijala; $T = 200 ^\circ C$.

Primeri voltamograma dobijenih različitim brzinama promene potencijala, a za isto područje primenjenog potencijala, prikazani su na slici 4.2.1.1.2. Može se uočiti da su sa povećanjem brzine promene potencijala i katodni i anodni strujni talasi bolje definisani i da dolazi do očekivanog povećanja gustina struja za iste vrednosti potencijala.

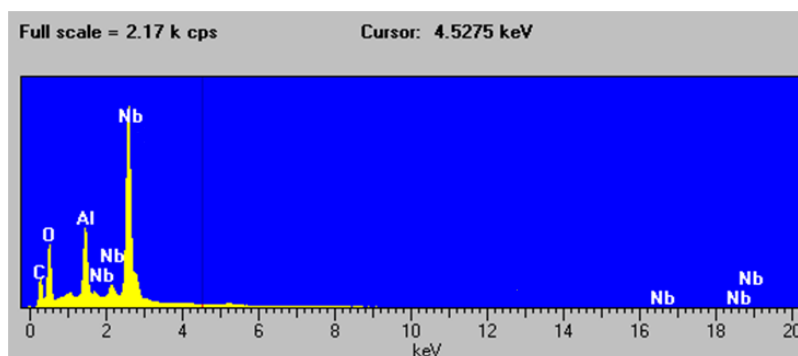
Na slikama 4.2.1.1.3, 4.2.1.1.4 i u tabeli 4.2.1.2 prikazani su rezultati dobijeni SEM i EDS metodama na elektrodi od staklastog ugljenika nakon primenjenog potenciostatskog pulsa od $-450 mV$ u trajanju od 2 sata. Ovi rezultati ukazuju na to da se na površini radne elektrode nalazi talog koji sadrži niobijum, aluminijum i kiseonik, a koji je dobijen elektrotaloženjem iz upotrebljenih rastopa pri nametnutim uslovima eksperimenta.

Tabela 4.2.1.1. Srednje vrednosti potencijala vrhova redukcionih i oksidacionih strujnih talasa dobijenih linearnom promenom potencijala (jedan ciklus) u području elektrotaloženja Nb i Al na staklastom ugljeniku na 200 °C, iz rastopa ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl$ obogaćenog Nb.

Elektroda	Vrh strujnog talasa	$E / [mV \text{ vs. Al}]$	
		$AlCl_3 + NaCl + Nb_2O_5$	$AlCl_3 + NaCl + Nb$ anodno rastv.
GC	Katodni I	380	50
	Katodni II	-260	
	Naglo katodno povećanje struje	Nakon -500	Nakon -30
	Anodni I	980	140
	Anodni II	170	20
	Anodni III	-330	-10



Slika 4.2.1.1.3. SEM fotografije površine GC elektrode nakon 2h delovanja katodne prenapetosti od -450 mV ostvarene jediničnim potenciostatskim pulsom; **a)** uvećanje 200x; **b)** uvećanje 1000x; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.2.1.1.4. EDS analiza površine GC elektrode snimljena nakon 2h delovanja katodne prenapetosti od -450 mV (slika 4.2.1.1.3); $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela 4.2.1.2. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.2.1.1.4.

Element	Tip Spektra	Element (%)	Atomski (%)
C	L	ED	39,31
Nb	L	ED	5,44
Al	K	ED	7,11
O	K	ED	48,14
Ukupno			100,00

Na osnovu poređenja voltamograma sa slika 4.2.1.1.1 i 4.2.1.1.2 sa voltamogramom sa slike 4.2.1 može se pretpostaviti da prva dva redukciona talasa (koji se javljaju pri pozitivnijim potencijalima) i njihovi odgovarajući anodni odgovori predstavljaju redukciju i oksidaciju niobijuma i to u dva koraka [193, 196, 198, 199, 201, 203]. Prvi korak redukcije, najverovatnije Nb (V) u Nb (IV), pojavljuje se na oko 380 mV, dok se drugi korak Nb (IV) u Nb (III) javlja na oko - 200 mV. Analiza zavisnosti vrednosti maksimuma strujnog talasa od brzine promene potencijala $i_{\text{pik}} = f(v^{1/2})$, za strujne talase čiji su maksimumi pri potencijalima $E_k = -340$ mV i $E_a = 240$ mV (slika 4.2.1.1.2 i tabela 4.2.1.3) pokazuje linearnu zavisnost. Analiza odnosa $i_{\text{pik katodno}} / i_{\text{pik anodno}}$ i odnosa $E_{\text{pik katodno}} / E_{\text{pik anodno}}$ sugerise da se ovaj korak redukcije Nb (IV) u Nb (III) odigrava pod mešovitom kontrolom [247].

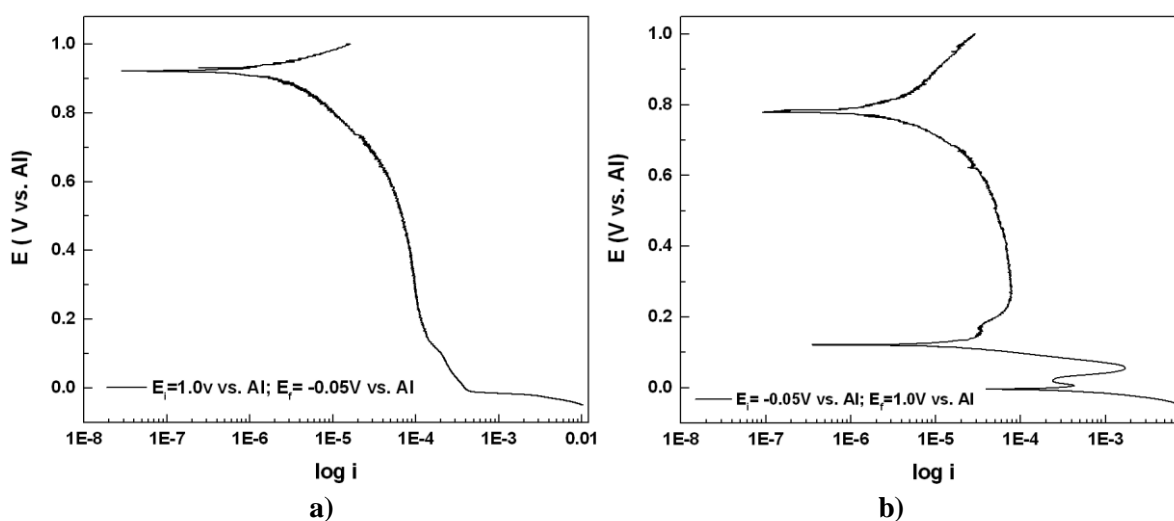
 Tabela 4.2.1.3. Promena vrednosti maksimuma katodnih i anodnih strujnih talasa sa povećanjem brzine linearne promene potencijala od 1000 mV do - 1000 mV na staklastom ugljeniku na 200 °C, iz rastopa ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl + Nb_2O_5$.

Brzina promene potencijala [mVs ⁻¹]	Vrh strujnog talasa	Potencijal [mV vs. Al]	Gustina struje [mAcm ⁻²]
20	Katodni I	- 340	- 1,64
	Anodni I	- 320	1,9
	Anodni II	290	2,6
50	Katodni I	- 360	- 2,1
	Anodni I	- 380	1,22
	Anodni II	370	3,4
100	Katodni I	- 430	- 2,64
	Anodni I	- 400	0,58
	Anodni II	400	4,25
200	Katodni	- 490	- 3,2
	Anodni	440	4,96
500	Katodni I	- 20	- 1,25
	Katodni II	- 570	- 4,47
	Anodni	500	5,84

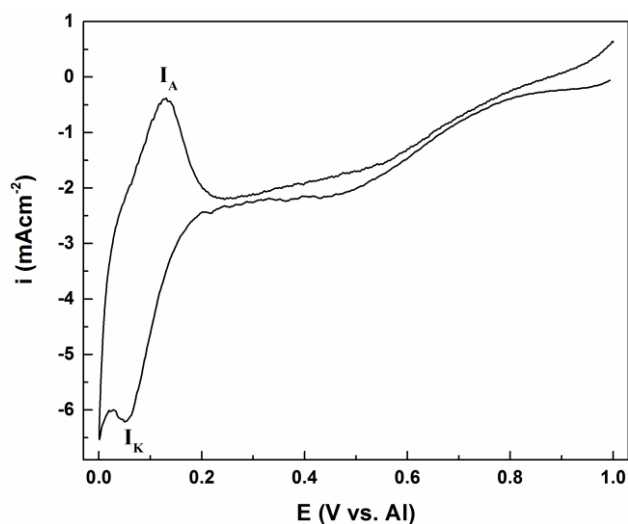
Čini se da se aluminijum i niobijum pri katodnim prenapetostima negativnijim od -300 mV zajednički talože. Pri tome, povećanjem katodne prenapetosti preko -300 mV, niobijum nastavlja da se taloži graničnom difuzionom strujom, a Al sa povećanom brzinom taloženja. Anodni strujni talasi koji se javljaju podržavaju ovu pretpostavku (tabela 4.2.1.3). Pri tome, prvi anodni pik, koji se javlja na oko -320 mV, najverovatnije predstavlja rastvaranje istaloženog aluminijuma, dok drugi anodni pik (300 mV) predstavlja rastvaranje kodeponovanih Al i Nb, najverovatnije Nb - Al legure sa različitim koncentracijama niobijuma zastupljenim u toj leguri.

4.2.1.2. Hloroaluminati rastop u kome je anodno rastvoren niobijum

Sledeći rezultati dobijeni su iz rastopa $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl} + 5 \times 10^{-3}\text{M Nb}$ na staklastom ugljeniku na temperaturi od 200 °C. U ovom rastopu prisustvo niobijum-jona obezbeđeno je anodnim rastvaranjem niobijuma u atmosferi argona (struja rastvaranja bila je 150 mAcm^{-2}) na 200 °C, dovoljno dugo da bi se obezbedila željena koncentracija niobijuma [219, 220]. Količina rastvorenog niobijuma kretala se u rasponu od $0,4$ do $1,2$ mol% NbCl_5 u rastopu, što je kontrolisano merenjem mase anode od niobijuma. Izmereni reverzibilni potencijal staklastog ugljenika u ovom rastopu u odnosu na aluminijumovu referentnu elektrodu iznosio je ≈ 1140 mV. Vrednosti izmerenih potencijala u eksperimentalnim rezultatima prikazani su u odnosu na Al referentnu elektrodu.



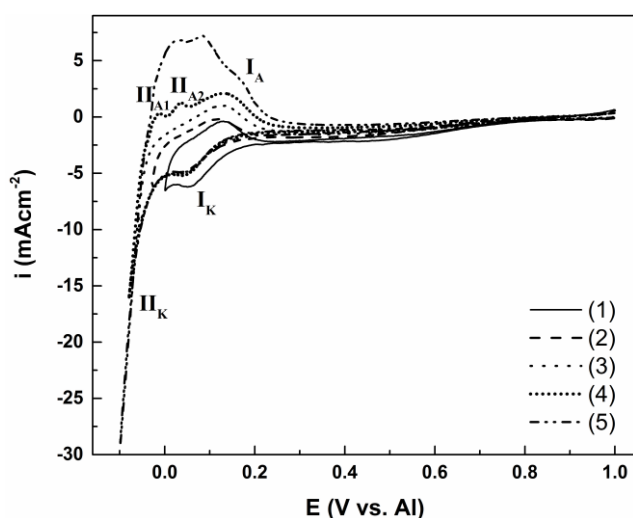
Slika 4.2.1.2.1. Polarizaciona kriva radne GC elektrode u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200$ °C; $v = 1$ mV/s; režim promene potencijala: a) $E_i = 1000$ mV \rightarrow $E_f = -50$ mV; b) $E_i = -50$ mV \rightarrow $E_f = 1100$ mV.



Slika 4.2.1.2.2. Voltamogram dobijen na GC elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb, redosled promene potencijala $E_i = 1200 \text{ mV} \leftrightarrow E_f = 0,0 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mV/s}$; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

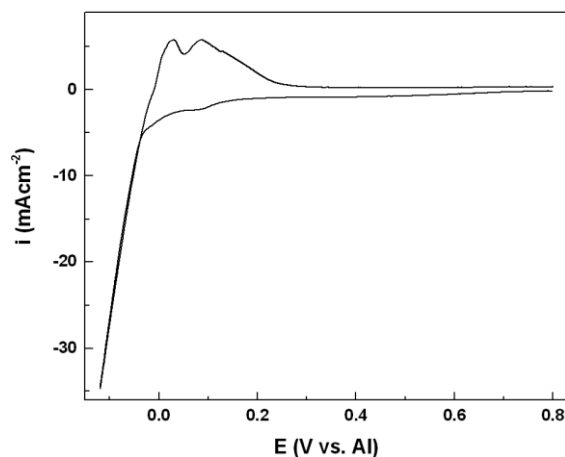
Polarizacione krive staklastog ugljenika snimane su od njegovog ravnotežnog potencijala do katodnih prenapetosti i nazad u odnosu na referentnu elektrodu (ravnotežni potencijal aluminijuma u datom rastopu). Primeri takvih krivih dati su na slikama 4.2.1.2.1 a i b.

Tipični predstavnici cikličkih voltamograma dobijenih na staklastom ugljeniku u ispitivanom rastopu, predstavljeni su na slikama 4.2.1.2.2, 4.2.1.2.3 i 4.2.1.2.4.

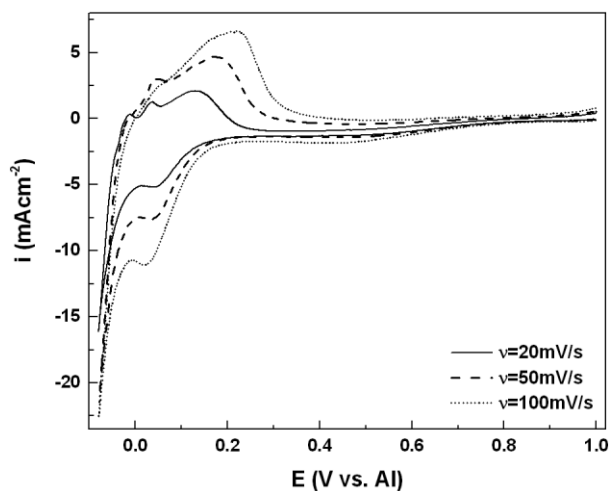


Slika 4.2.1.2.3. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb, $v = 20 \text{ mV/s}$, $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, redosled promene potencijala $E_i = 1000 \text{ mV} \leftrightarrow E_{f(1)} = 0,0 \text{ mV}$; $E_{f(2)} = -30 \text{ mV}$; $E_{f(3)} = -60 \text{ mV}$; $E_{f(4)} = -80 \text{ mV}$; $E_{f(5)} = -100 \text{ mV}$.

Primeri voltamograma ostvarenih u istom području potencijala, ali snimljenih pri različitim brzinama promene potencijala prikazani su na sl. 4.2.1.2.5. Sa povećanjem brzine promene potencijala može se uočiti da su katodni i anodni strujni talasi bolje definisani i da dolazi do povećanja odgovarajućih gustina struje.

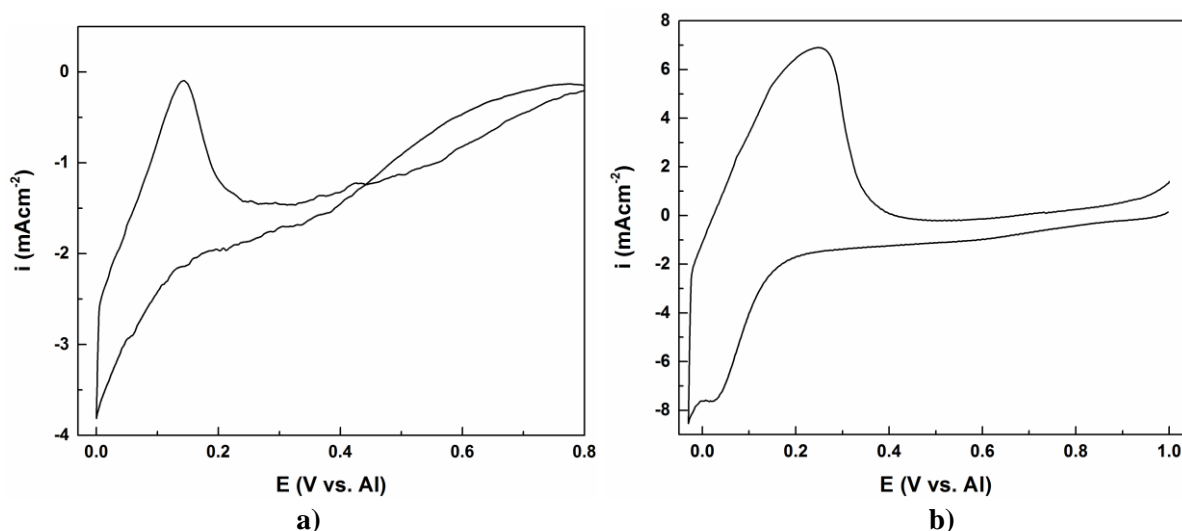


Slika 4.2.1.2.4. Voltamogram dobijen na GC elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb, $v = 10 \text{ mV/s}$, redosled promene potencijala $E_i = 800 \text{ mV} \leftrightarrow E_f = -120 \text{ mV}$; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$.

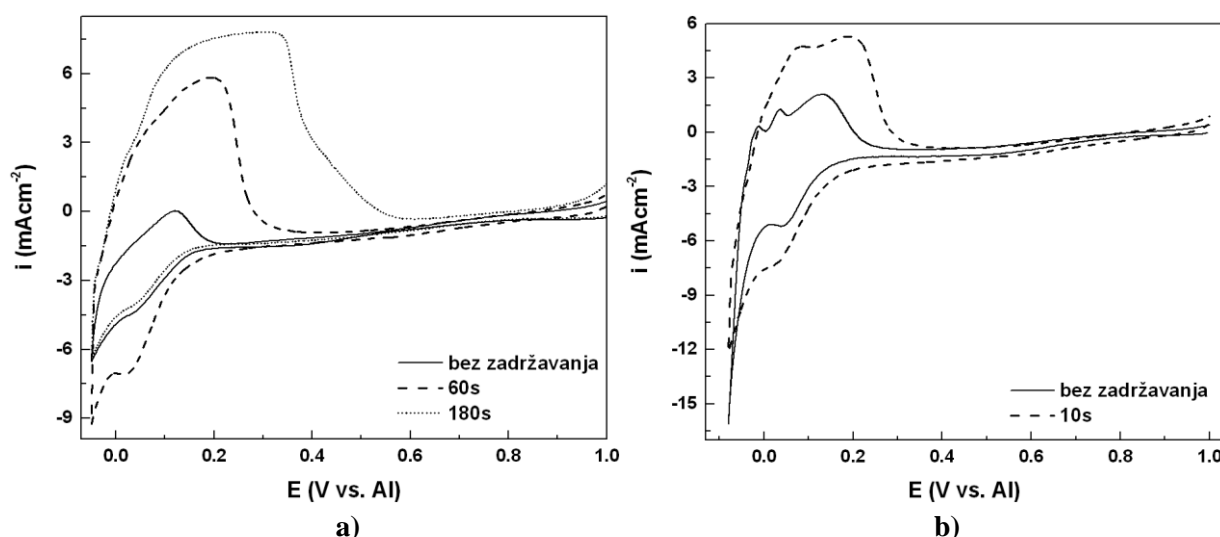


Slika 4.2.1.2.5. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb, sa različitim brzinama promene potencijala, $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, redosled promene potencijala $E_i = 1000 \text{ mV} \leftrightarrow E_f = -80 \text{ mV}$.

Rezultati dobijeni primenom linearne promene potencijala pri čemu se granični negativni potencijal, E_f , održavao konstantnim neko vreme pre nego što se vrati na početnu vrednost, E_i (E_i je vrednost 50 mV negativnija od izmerenog ravnotežnog potencijala radne elektrode u odnosu na reverzibilni potencijal aluminijuma u istom rastopu pod istim uslovima) predstavljeni su na slikama 4.2.1.2.6 i 4.2.1.2.7. Sa porastom vremena zadržavanja negativnog graničnog potencijala, E_f , uz iste ostale uslove, u području aluminijumovog i niobijumovog potpotencijala (slika 4.2.1.2.6) i natpotencijala (slika 4.2.1.2.7) dolazi do bolje definisanih anodnih strujnih talasa. Povećanje količine naelektrisanja u oblasti potencijala ograničenoj anodnim strujnim talasima prati povećanje količine rastvorenog (prethodno istaloženog) niobijuma i aluminijuma.

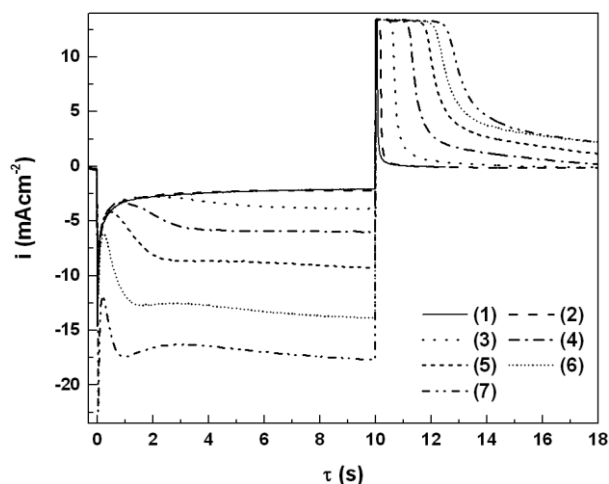


Slika 4.2.1.2.6. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; **a)** redosled promene potencijala $E_i = 800 \text{ mV} \rightarrow E_f = 0,0 \text{ mV}$; $v = 10 \text{ mV/s}$ sa zadržavanjem na E_f potencijalu u trajanju od 300 s; **b)** redosled promene potencijala $E_i = 1000 \text{ mV} \rightarrow E_f = -30 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mV/s}$ sa zadržavanjem na E_f potencijalu u trajanju od 180 s.



Slika 4.2.1.2.7. Voltamogrami dobijeni na GC elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $v = 20 \text{ mV/s}$; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; **a)** redosled promene potencijala $E_i = 1000 \text{ mV} \rightarrow E_f = -50 \text{ mV}$ bez zadržavanja i sa zadržavanjem na E_f potencijalu; **b)** redosled promene potencijala $E_i = 1000 \text{ mV} \rightarrow E_f = -80 \text{ mV}$ bez zadržavanja i sa zadržavanjem na E_f potencijalu.

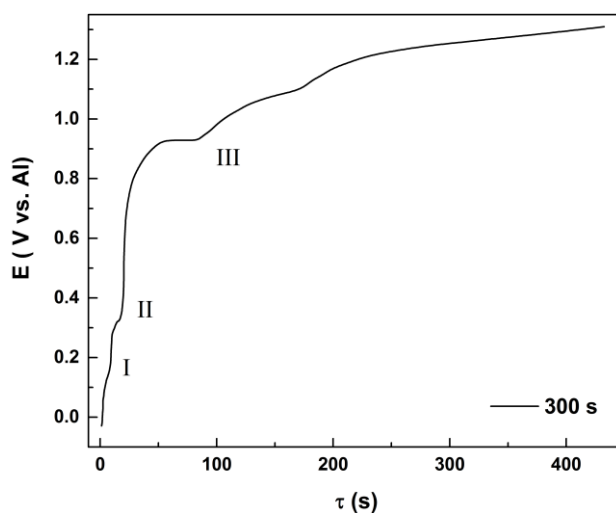
Potenciostatski dupli pulsevi čije amplitude su se kretale od reverzibilnog potencijala staklastog ugljenika do natpotencijala niobijuma i aluminijuma u rastopu i nazad do početnog potencijala dati su na slici 4.2.1.2.8.



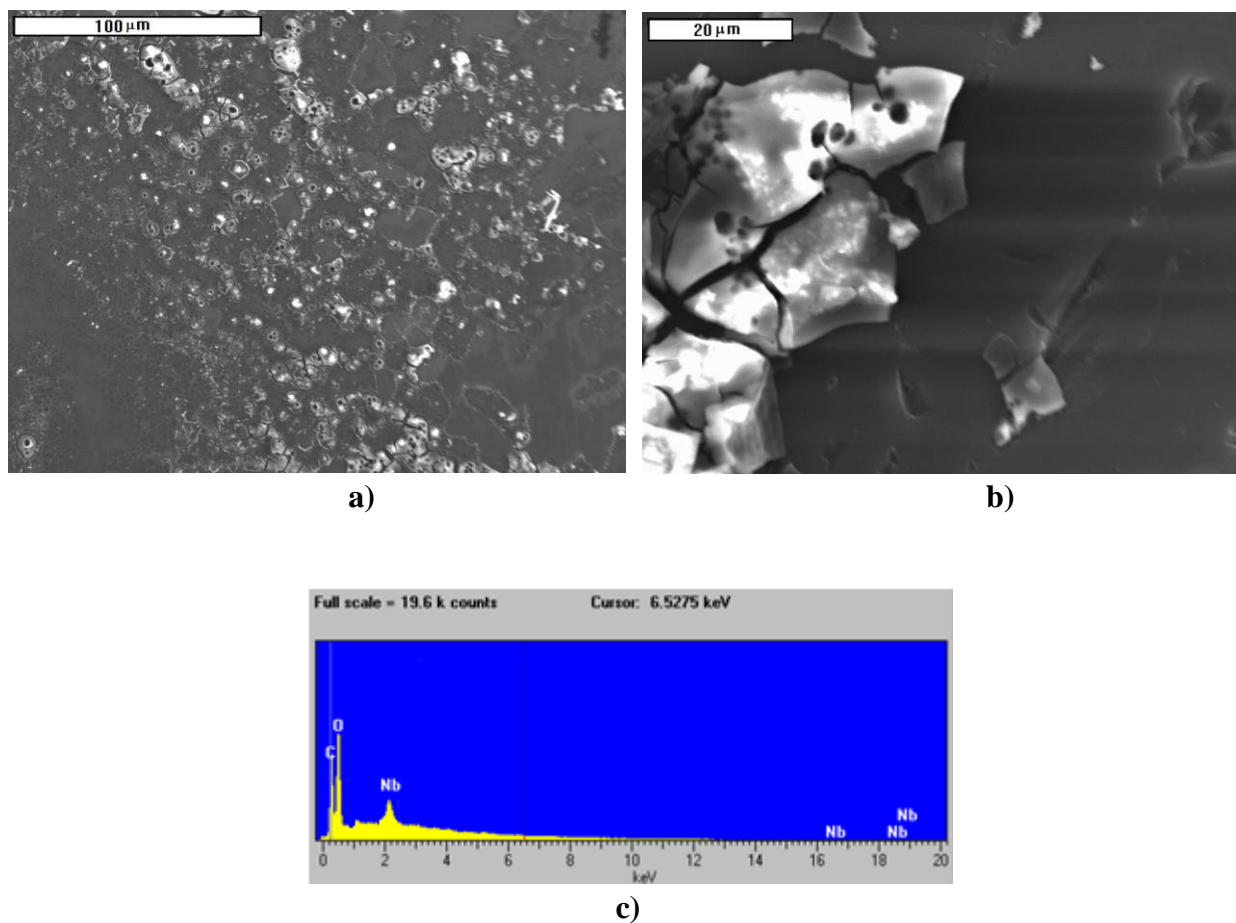
Slika 4.2.1.2.8. Ekvimolarni rastop $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ sa anodno rastvorenim Nb, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; promena gustine struje sa vremenom - odziv na dvostruki potenciostatski puls: početni potencijal $E_i = 800\text{ mV}$; prvi (katodni) puls do prenapetosti: $E_1 = 0,0\text{ mV}$; $E_2 = -30\text{ mV}$; $E_3 = -40\text{ mV}$; $E_4 = -50\text{ mV}$; $E_5 = -60\text{ mV}$; $E_6 = -70\text{ mV}$; $E_7 = -80\text{ mV}$ u trajanju od $\tau = 10\text{ s}$ i drugi (anodni) puls do potencijala $E = 800\text{ mV}$ u trajanju od $\tau = 20\text{ s}$.

Dijagram zavisnosti potencijala od vremena tokom rastvaranja aluminijuma i niobijuma sa radne elektrode istaloženih potenciostatskim pulsom u trajanju od 5 minuta, dobijen merenjem pri „otvorenom kolu“ na temperaturi od $200\text{ }^\circ\text{C}$ prikazan je na sl. 4.2.1.2.9.

Na sl. 4.2.1.2.10 i 4.2.1.2.11 kao i u tabelama 4.2.1.4 i 4.2.1.5. prikazani su rezultati dobijeni SEM i EDS metodama na elektrodi od staklastog ugljenika nakon primenjenog potenciostatskog pulsa u području niobijumovog i aluminijumovog potpotencijala u trajanju od 2 i 4 sata. Ovi rezultati ukazuju na to da se na staklastom ugljeniku iz upotrebljenih rastopa elektrotaloženjem formira talog u kome ima niobijuma.



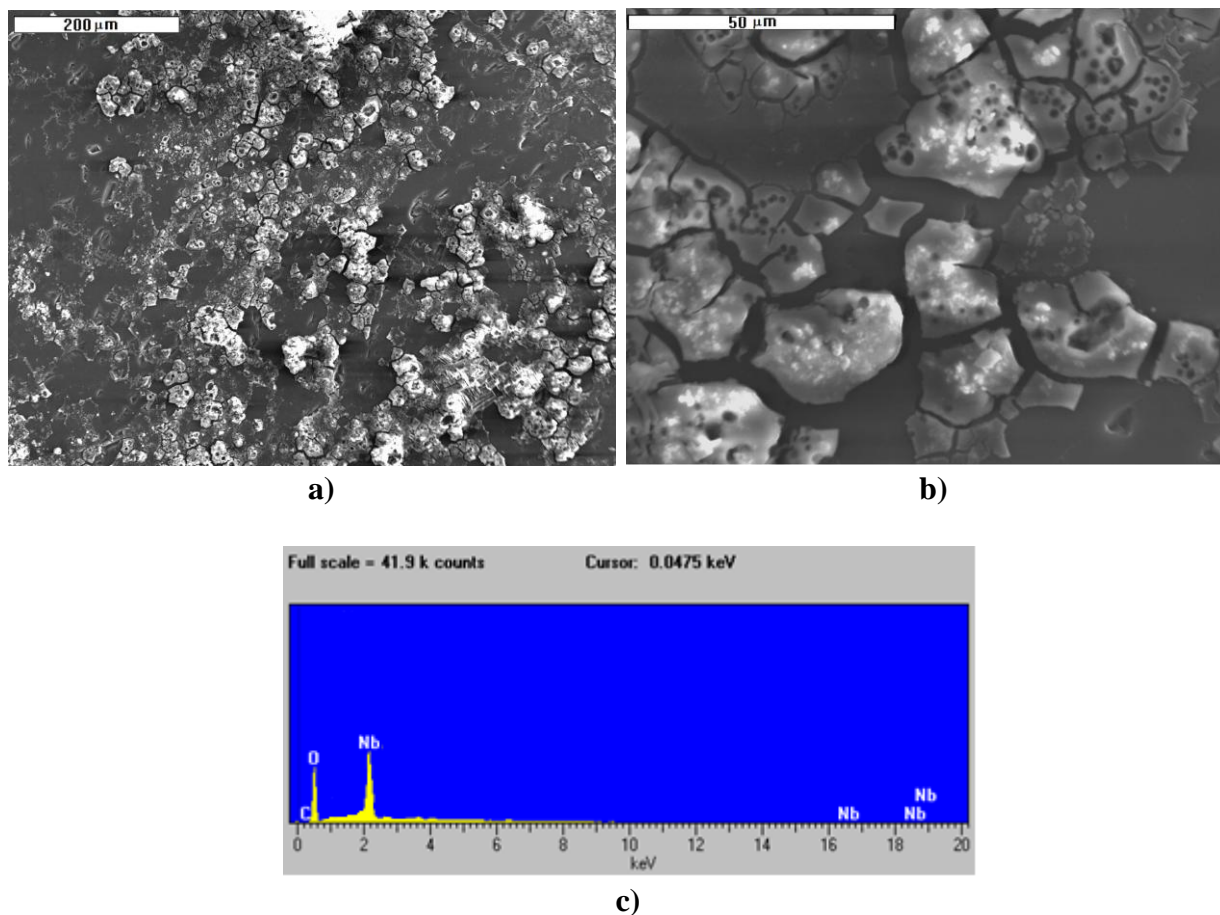
Slika 4.2.1.2.9. Promena potencijala GC elektrode pri „otvorenom kolu“ nakon 300 s delovanja potencijala $E = -50\text{ mV}$ nametnutog jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 1000\text{ mV}$ u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$.



Slika 4.2.1.2.10. SEM fotografija površine GC elektrode snimljena nakon 2 h delovanja potencijala $E = 10$ mV ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200$ °C; **a)** uvećanje 500x; **b)** uvećanje 1500x; **c)** EDS analiza površine istog uzorka.

Tabela 4.2.1.4. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.2.1.2.10.

Element	Tip Spektra	Element (%)	Atomski (%)	
Nb	L	ED	9,16	3,71
O	K	ED	39,11	35,45
C	K	ED	51,73	60,84
Ukupno			100	100

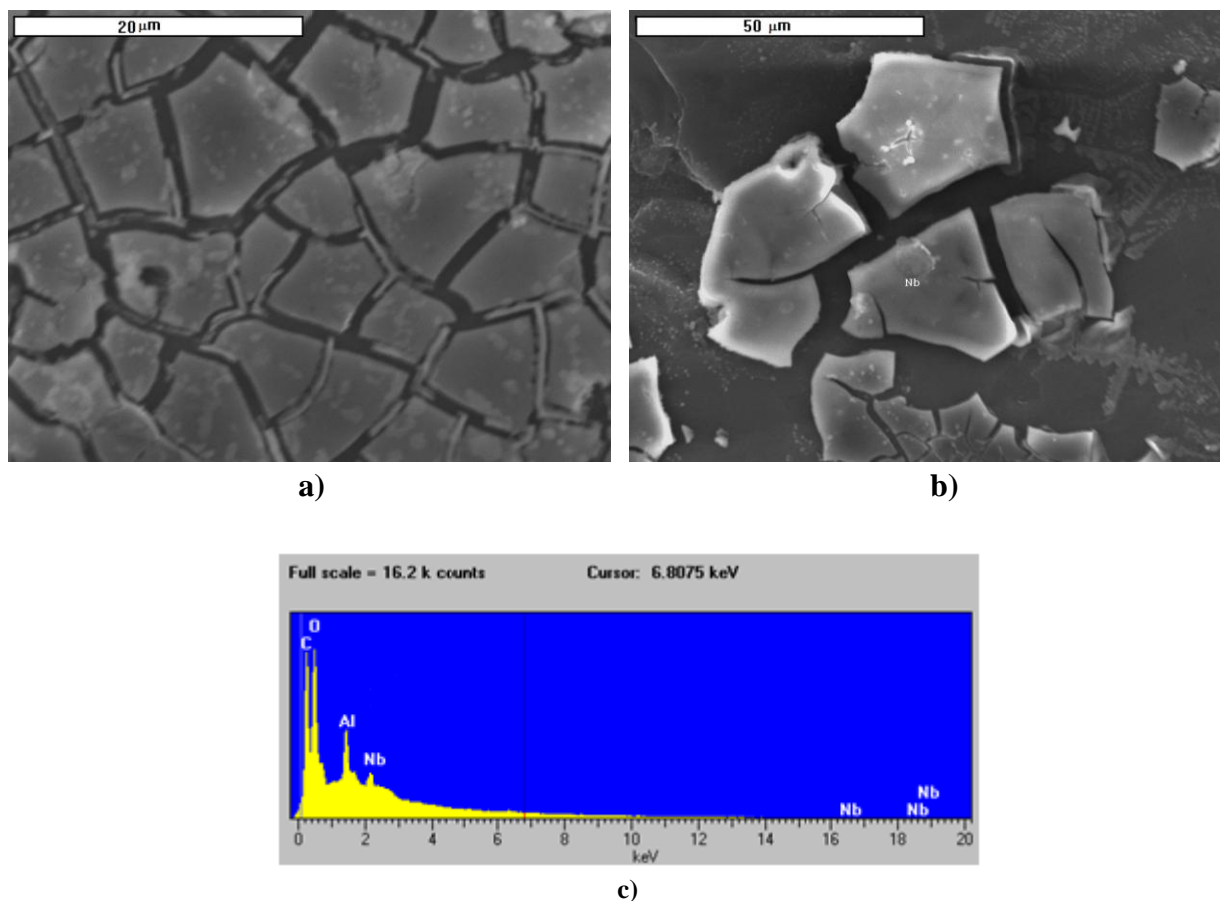


Slika 4.2.1.2.11. SEM fotografija površine GC elektrode snimljene nakon 4 h delovanja potencijala $E = 10 \text{ mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; **a)** uvećanje 170x; **b)** uvećanje 1100x; **c)** EDS analiza površine istog uzorka.

Tabela 4.2.1.5. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.2.1.2.11.

Element	Tip	Element	Atomski	
	Spektra	(%)	(%)	
Nb	L	ED	31,56	11,87
O	K	ED	22,16	41,29
C	K	ED	46,28	46,84
Ukupno			100	100

Rezultati dobijeni primenom potenciostatskog pulsa u području niobijumovog i aluminijumovog natpotencijala u trajanju od 4 h zabeleženi su SEM i EDS metodama na elektrodi od staklastog ugljenika prikazani su na sl. 4.2.1.2.12, a EDS analiza dobijenih podataka prikazana je u tabeli 4.2.1.6. Dobijeni rezultati ukazuju da se na staklastom ugljeniku iz upotrebljenih rastopa elektrotaloženjem formira talog u kome ima i niobijuma i aluminijuma.



Slika 4.2.1.2.12. SEM fotografija površine GC elektrode snimljena nakon 4 h delovanja potencijala $E = -30$ mV ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200$ °C; a) uvećanje 3000x; b) uvećanje 1200x; c) EDS analiza površine istog uzorka.

Tabela 4.2.1.6. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.2.1.2.12.

Element	Tip	Element	Atomski	
	Spektra	(%)	(%)	
Nb	L	ED	5,32	2,15
Al	K	ED	34,14	23,18
O	K	ED	46,24	52,86
C	K	ED	14,30	21,81
Ukupno			100	100

U katodnom delu voltamograma, čiji primeri su prikazani na sl. 4.2.1.2.2 - 4.2.1.2.5, i podataka koji su sumirani u tabeli 4.2.1.1 uočljivi su jedan redukcionni pik i jedno redukcionno uvećanje struje. Prvi redukcionni pik, I_k , verovatno predstavlja redukciju jona niobijuma do metalnog oblika (početak strujnog talasa na oko 100 mV), dok drugi, I_{k2} , (katodno uvećanje gustine struje) počinje na oko - 25 mV i najverovatnije odražava taloženje čistog aluminijuma i zajedničko taloženje sa niobijumom. Analiza vrednosti gustine struje pikova, za koje pretpostavljamo da odražavaju elektrotaloženje niobijuma, I_k , (slika 4.2.1.2.5, tabela 4.2.1.7) prema jednačini $i_{\text{pik}} = f(v^{1/2})$ koja daje pravu liniju i analiza odnosa $i_{\text{pik katodno}} / i_{\text{pik anodno}}$ i odnosa

$E_{\text{pik katodno}} / E_{\text{pik anodno}}$ sugerišu da se taj proces elektrotaloženja odigrava pod mešovitom kontrolom.

U anodnom delu voltamograma mogu se uočiti tri oksidaciona pika. Rastvaranje niobijuma odražava najpozitivniji pik, I_A , u oksidacionom delu voltamograma (≈ 135 mV), dok se rastvaranje istaloženog čistog aluminijuma i onog kodeponovanog sa niobijumom odražava na druga dva anodna pika, II_{A1} i II_{A2} , koji se nalaze na negativnijim potencijalima (tabela 4.2.1.1).

Tabela 4.2.1.7. Promena vrednosti maksimuma katodnih i anodnih strujnih talasa sa povećanjem brzine linearne promene potencijala od 1000 mV do – 80 mV na staklastom ugljeniku na 200 °C, iz rastopa ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl$ u kome je anodno rastvoren niobijum.

Brzina promene potencijala [mVs ⁻¹]	Vrh strujnog talasa	Potencijal [mV vs. Al]	Gustina struje [mAcm ⁻²]
20	Katodni I	- 50	- 5,17
	Anodni I	- 10	0,33
	Anodni II	40	1,28
	Anodni III	130	2,09
50	Katodni I	- 40	- 7,59
	Anodni I	50	3,0
	Anodni II	180	4,6
100	Katodni I	- 30	- 11,0
	Anodni I	220	6,6

Tabela 4.2.1.8. Potencijali tačaka prevoja na krivama promene potencijala „otvorenog kola“ sa vremenom rastvaranja niobijuma i aluminijuma elektrotaloženih na staklastom ugljeniku iz $AlCl_3 + NaCl$ rastopa u kome je anodno rastvoren niobijum (200 °C).

Elektroda	Broj tačaka	E [mV vs. Al]
GC	I	180
	II	330
	III	930

Kao posledica zadržavanja katodnog graničnog potencijala, E_t , javlja se povećanje količine naelektrisanja ograničenog anodnim strujnim talasima što znači i povećanje količine rastvorenog prethodno elektrotaloženog niobijuma i aluminijuma i mogućih legura (tabela 4.2.1.10). Kao prilog tvrdnjama su i rezultati SEM i EDS analize dobijeni na staklastom ugljeniku u smeši rastopa u kome je anodno rastvoren Nb.

Tabela 4.2.1.9. Vrednosti ravnotežnih potencijala procesa formiranja i rastvaranja faza pri elektrotaloženju niobijuma i aluminijuma na staklastom ugljeniku određeni na osnovu polarizacionih krivih dobijenih u hloroaluminantnom rastopu u kome je anodno rastvoren niobijum.

Elektroda	Tranzicija	E (Od katodnih vrednosti ka anodnim)	E (Od anodnih vrednosti ka katodnim)
GC	$\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}$	- 4 mV vs. Al	- 8 mV vs. Al
	?	20 mV vs. Al	
	?	120 mV vs. A	100 mV vs. Al
	?	170 mV vs. Al	
	?	770 mV vs. Al	920 mV vs. Al

Tabela 4.2.1.10. Promena vrednosti maksimuma anodnih strujnih talasa i količine naelektrisanja sa povećanjem vremena zadržavanja potencijala na katodnim granicama na elektrodi od staklastog ugljenika na 200 °C, iz rastopa ekvimolarne smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren niobijum.

Katodna granica [mV vs. Al]	Vreme zadržavanja [s]	Oksidacioni talas [mV vs. Al]	Gustina struje [mAcm^{-2}]	Razmenjena količina naelektrisanja [mAsc^{-2}]
0,0	300	140	- 0,109	30,52
-30	180	250	6,85	76,75
-50	60	200	5,85	67,125
	180	300	7,83	143,62
-80	10	190	5,3	32,0
		80	4,76	51,0

Voltamogrami zbirno dati na slici 4.2.1.2.3 prikazuju redosled redukcionih i oksidacionih procesa koji se odigravaju na radnoj elektrodi, u zavisnosti od primenjenog potencijala. Kada je granični negativni potencijal ciklusa $E_f = 0,0$ mV javlja se jedan redukcionni strujni talas, I_k , čiji pik je na oko 50 mV i njegov oksidacioni odgovor, I_A , na oko 130 mV. EDS analiza taloga dobijenog na istoj radnoj elektrodi, iz istog rastopa, potenciostatski na potencijalima jednakim ili pozitivnijim od 0,0 mV na primer, 10 mV (slike 4.2.1.2.10 i 4.2.1.2.11) pokazuje prisustvo samo niobijuma, ne i aluminijuma. Potenciodinamički rezultati pokazuju naglo povećanje logaritma gustine struje pri potencijalu od oko 100 mV, (slika 4.2.1.2.1.a), pri kretanju potencijala u negativnom smeru i ravnotežni potencijal od oko 120 mV (slika 4.2.1.2.1.b), pri kretanju potencijala u pozitivnom smeru. Tim podacima treba dodati rezultate rastvaranja potenciostatski formiranog taloga pri „otvorenom kolu“ (slika 4.2.1.2.9) koji pokazuje koleno (indikaciju ravnotežnog potencijala čvrste faze sa okolinom) na oko 120 mV. Upravo nabrojano dozvoljava

da se zaključi da elektrotaloženje metalnog niobijuma na staklastom ugljeniku u upotrebljenom rastopu pri temperaturi od 200 °C počinje na potencijalu bliskom vrednosti ≈ 120 mV. To se najverovatnije odigrava redukcijom Nb (IV) ili jona nekog nižeg oksidacionog stanja jer se u rasponu potencijala od 700 mV do 300 mV, na nekim voltamogramima može uočiti mali redukcionni strujni talas (bez odgovarajućeg anodnog odgovora) koji najverovatnije predstavlja redukciju Nb (V) jona u neko niže oksidaciono stanje [198, 199, 201, 203, 204]. Kada E_f pređe vrednost potencijala od -25 mV za samo 10 do 30 mV, kao odgovor na početak eksponencijalno rastuće redukcionne struje, I_k , javlja se oksidacioni strujni talas I_A , čiji pik je na oko 20 mV. EDS analiza taloga dobijenog primenom potencijala od -30 mV pokazuje prisustvo i Nb i Al. Ovo znači da se na potencijalima negativnijim od -25 mV, Al i Nb talože zajednički – kotalože. Pomeranje graničnog negativnog potencijala, E_f , ka još negativnijim vrednostima uzrokuje pojavu dodatnih oksidacionih talasa sabranih u jedan veliki strujni talas sa više pikova. Do ovoga dolazi zato što su potencijali oksidacije više vrsta međusobno vrlo bliski, pa se to odražava u strujnim odgovorima koji beleže oksidaciju naredne vrste koja počinje pre nego što se oksidacija prethodne vrste završi. Posledica ovoga su pikovi I_{A1} (rastvaranje dominantno aluminijuma) i I_{A2} (rastvaranje legure aluminijuma i niobijuma) i I_A (rastvaranje niobijuma), slike 4.2.1.2.3, 4.2.1.2.5 i 4.2.1.2.7.

Polarizacioni rezultati, slika 4.2.1.2.1, i rezultati merenja pri „otvorenom kolu”, sl. 4.2.1.2.9, u saglasnosti su sa ovom pretpostavkom.

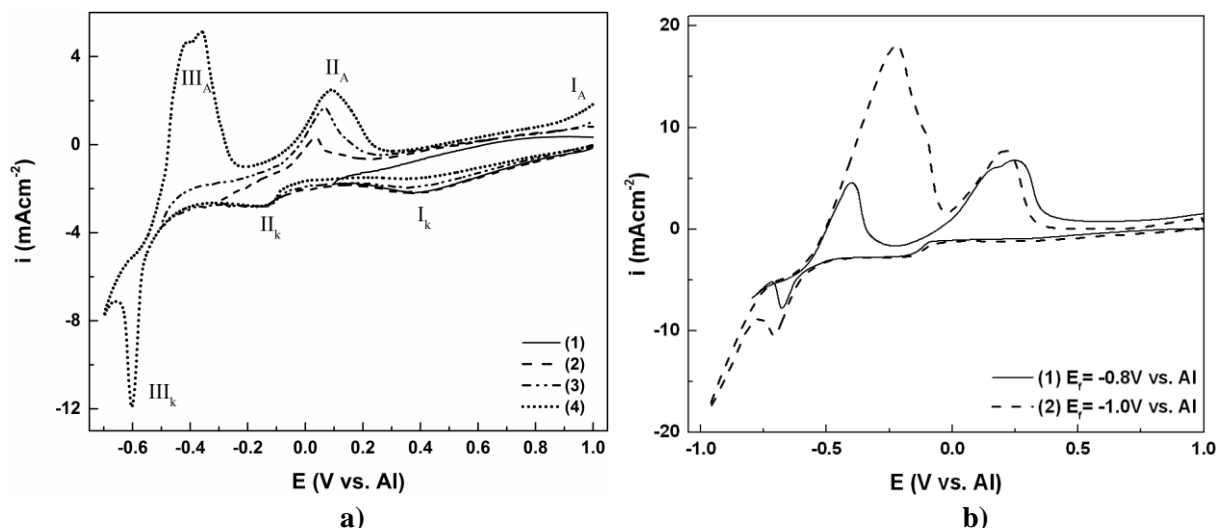
Strujni odgovori na potenciostatske pulseve u području negativnijem od -25 mV, slika 4.2.1.2.8, pokazuju dva talasa elektrotaloženja i jedinstveni talas rastvaranja, što je takođe u saglasnosti sa gornjim pretpostavkama.

Rezultati dobijeni primenom linearne i cikličke voltametrije su i inače očigledno u dobroj saglasnosti sa rezultatima drugih primenjenih tehnika što se može i videti poređenjem dobijenih rezultata prikazanih u tabelama 4.2.1.8 i 4.2.1.9.

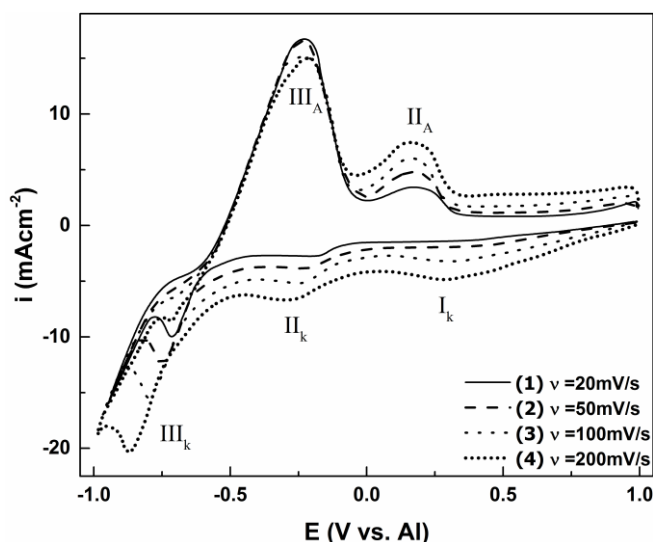
4.2.2. Platina

4.2.2.1. Hloroaluminatni rastop kome je dodat Nb_2O_5

Sledeći rezultati dobijeni su iz rastopa $0,19M AlCl_3 + 0,19M NaCl + 0,02M Nb$ na platini na temperaturi od $200\text{ }^\circ C$. Niobijum-jon obezbeđen je rastvaranjem Nb_2O_5 u ekvimolarnom rastopu smeše aluminijum-hlorida i natrijum-hlorida. Izmereni reverzibilni potencijal radne elektrode od platine u ovom rastopu iznosio je $\approx 1360\text{ mV}$. Sve vrednosti izmerenih potencijala u eksperimentalnim rezultatima prikazani su u odnosu na Al referentnu elektrodu.



Slika 4.2.2.1.1. Voltamogrami dobijeni na Pt elektrodi u $0,19M AlCl_3 + 0,19M NaCl + 0,02M Nb_2O_5$ rastopu; redosled promene potencijala **a)** $E_i = 1000\text{ mV} \leftrightarrow E_{f(1)} = 0,00\text{ mV}$; $E_{f(2)} = -300\text{ mV}$; $E_{f(3)} = -500\text{ mV}$; $E_{f(4)} = -700\text{ mV}$; **b)** $E_i = 1000\text{ mV} \leftrightarrow E_{f(1)} = -800\text{ mV}$; $E_{f(2)} = -1000\text{ mV}$; $v = 20\text{ mV/s}$; $T = 200\text{ }^\circ C$.



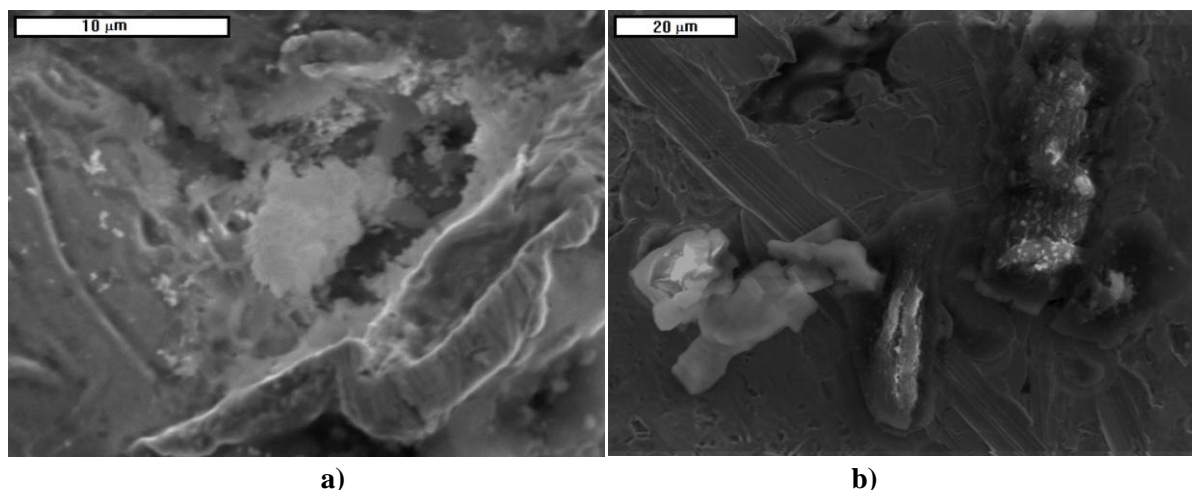
Slika 4.2.2.1.2. Voltamogrami dobijeni na Pt elektrodi u $0,19M AlCl_3 + 0,19M NaCl + 0,02M Nb_2O_5$ rastopu; redosled promene potencijala $E_i = 1000\text{ mV} \leftrightarrow E_f = -1000\text{ mV}$ sa različitim promenama brzine potencijala; $T = 200\text{ }^\circ C$.

Tipični predstavnici voltamograma dobijenih primenom linearne voltametrije dati su na slici 4.2.2.1.1. Primeri voltamograma ponovljenih ciklusa pri različitim brzinama promene potencijala prikazani su na sl. 4.2.2.1.2. Sa povećanjem brzine promene potencijala može se uočiti da su katodni i anodni strujni talasi bolje definisani i da dolazi do povećanja gustina struja katodnih strujnih talasa.

Tabela 4.2.2.1. Promena vrednosti maksimuma katodnih i anodnih strujnih talasa sa povećanjem brzine linearne promene potencijala u opsegu od 1000 mV do -1000 mV na Pt, $T = 200^{\circ}\text{C}$, iz rastopa smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl} + \text{Nb}_2\text{O}_5$.

<i>Brzina promene potencijala</i> [mVs ⁻¹]	<i>Vrh strujnog talasa</i>	<i>Potencijal</i> [mV vs. Al]	<i>Gustina struje</i> [mAcm ⁻²]
20	Katodni I	- 170	- 2,63
	Katodni II	- 710	- 10,01
	Katodni III	- 930	- 15,45
	Anodni I	- 230	16,68
	Anodni II	190	3,4
50	Katodni I	- 210	- 3,85
	Katodni II	- 750	- 12,37
	Katodni III	- 950	- 15,77
	Anodni I	- 230	16,53
	Anodni II	180	4,83
100	Katodni I	330	- 3,35
	Katodni II	- 240	- 5,14
	Katodni III	- 800	- 15,45
	Anodni I	- 240	15,05
	Anodni II	180	5,08
500	Katodni I	310	- 4,82
	Katodni II	- 270	- 6,69
	Katodni III	- 870	- 20,3
	Anodni I	- 220	14,97
	Anodni II	180	7,34

Na SEM fotografijama (sl. 4.2.2.1.3) prikazan je izgled taloga dobijenog na Pt elektrodi nastao dejstvom potenciostatskog pulsa u području aluminijumovog natpotencijala u trajanju od 1 h.



Slika 4.2.2.1.3. SEM fotografije površine Pt elektrode snimljene nakon 1h delovanja potenciostatskog pulsa na -455 mV u hloroaluminantnom rastopu; $T = 200$ °C; **a)** uvećanje 4500x; **b)** uvećanje 1300x.

Analizom voltamograma (slike 4.2.2.1.1 i 4.2.2.1.2.) dobijenih na radnoj elektrodi od platine iz rastopa smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je rastvoren Nb_2O_5 (tabela 4.2.2.2.) mogu se uočiti:

- jedan redukcionni pik (I_k) na koji se anodni odgovor nalazi na ≈ 750 mV (I_A) kada je katodna granica promene potencijala 0,0mV;
- dva redukciona (I_k i II_k) i dva oksidaciona pika (I_A i II_A) kada je katodna granica do - 300 mV;
- dva redukciona pika i jedno katodno uvećanje struje (I_k , II_k i III_k) i tri oksidaciona pika (I_A , II_A , III_A) kada je katodna granica potencijala - 600 mV i negativnija.

Na osnovu dostupne literature može se pretpostaviti da se redukcija niobijuma u ovom rastopu odvija u dva koraka ($\text{Nb (V)} \rightarrow \text{Nb (IV)} \rightarrow \text{Nb(0)}$) koji se odražavaju redukcionim pikovima I_k i II_k , a suprotan smer tih reakcija anodnim odgovorima I_A i II_A , tabele 4.2.2.1 i 4.2.2.2. Međutim, kako je već sugerisano u literaturi, tačan mehanizam odvijanja redukcije teško je odrediti, jer zbog prisustva kiseonika postoji mogućnost dimerizacije i formiranje klastera sa niobijumovim jonima kao i sa jonima prisutnim u rastopu [22, 186, 187, 194, 209, 248].

Katodno uvećanje struje koje se javlja na potencijalima negativnijim od -450 mV može se pripisati taloženju aluminijuma (III_k).

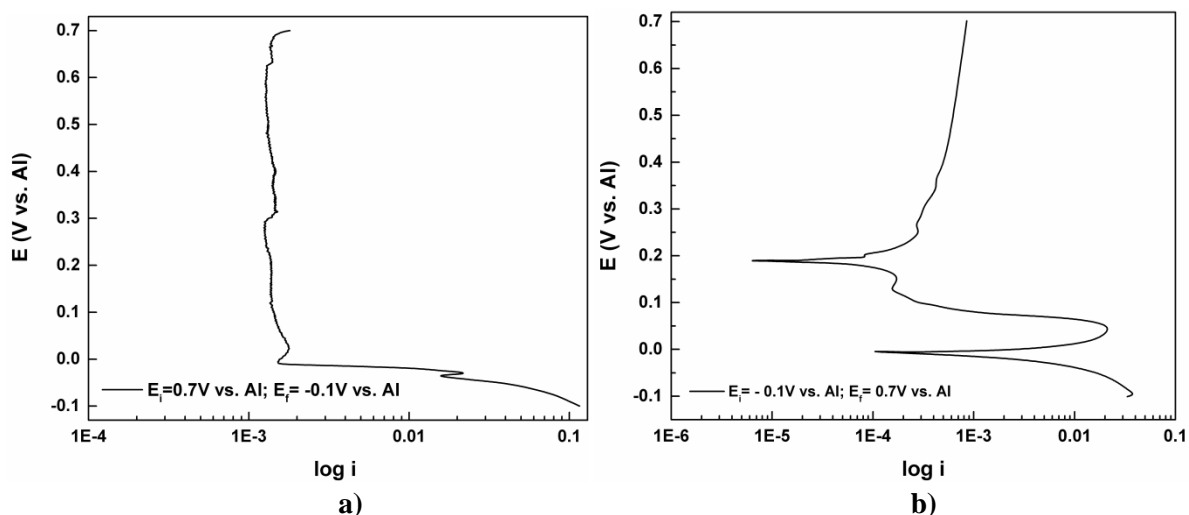
4.2.2.2. Hloroaluminatni rastop u kome je anodno rastvoren niobijum

Sledeći rezultati dobijeni su iz ekvimolarnog rastopa 0,19M $\text{AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl}$, na radnoj elektrodi od platine, na temperaturi od 200 °C. Niobijum-jon obezbeđen je anodnim rastvaranjem niobijuma u atmosferi argona (struja rastvaranja bila je 150 mAcm^{-2} , $T = 200$ °C), dovoljno dugo da bi se obezbedila željena koncentracija niobijuma [219, 220]. Količina rastvorenog niobijuma kretala se u rasponu od 0,4 do 1,2 mol% NbCl_5 u rastopu, što je kontrolisano merenjem mase anode od niobijuma pre i posle njenog rastvaranja.

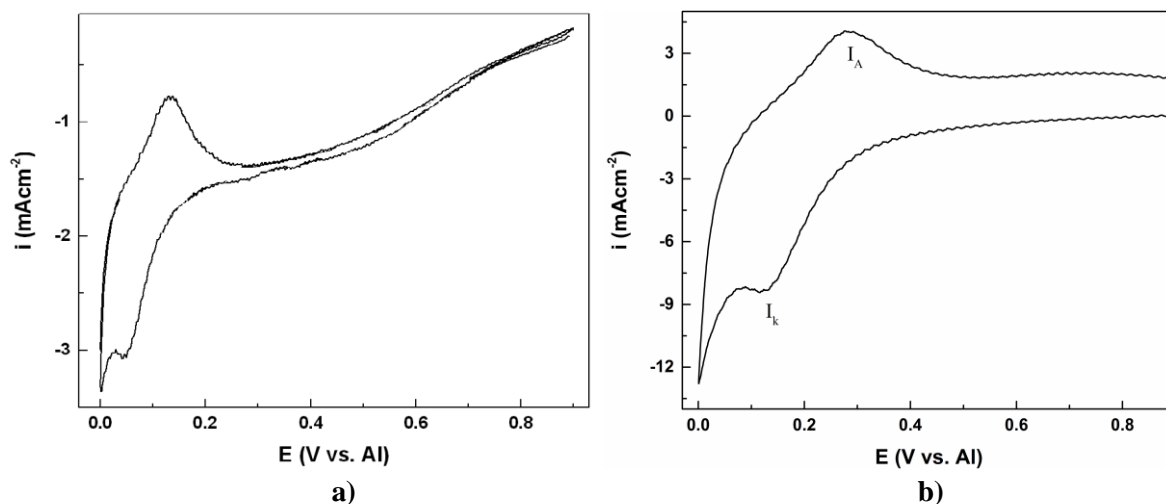
Izmereni reverzibilni potencijal platine u ovom rastopu u odnosu na aluminijumovu referentnu elektrodu iznosio je ≈ 1060 mV.

Cikličke polarizacione krive snimljene na Pt elektrodi u rasponu potencijala od 700 mV do – 100 mV, u ispitivanom rastopu na 200 °C, predstavljene su na slici 4.2.2.2.1.a i b.

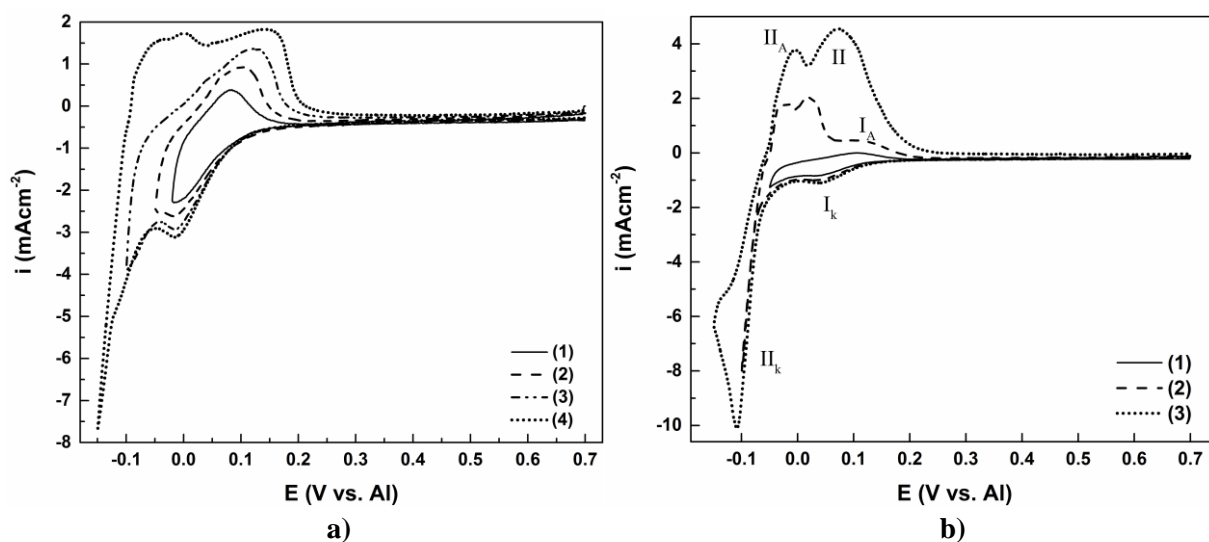
Tipični predstavnici voltamograma dobijenih na radnoj elektrodi, u istom sistemu, kada je krajnji katodni potencijal u području aluminijumovog potpotencijala (UPD) kao i kada je u području aluminijumovog natpotencijala (OPD) dati su na slikama 4.2.2.2.2, 4.2.2.2.3 i 4.2.2.2.4. Može se uočiti da su zabeležene vrednosti vrhova potencijala katodnih strujnih talasa kao i njihovih anodnih odgovora vrlo bliske reverzibilnim potencijalima dobijenim na polarizacionim krivama (sl. 4.2.2.2.1).



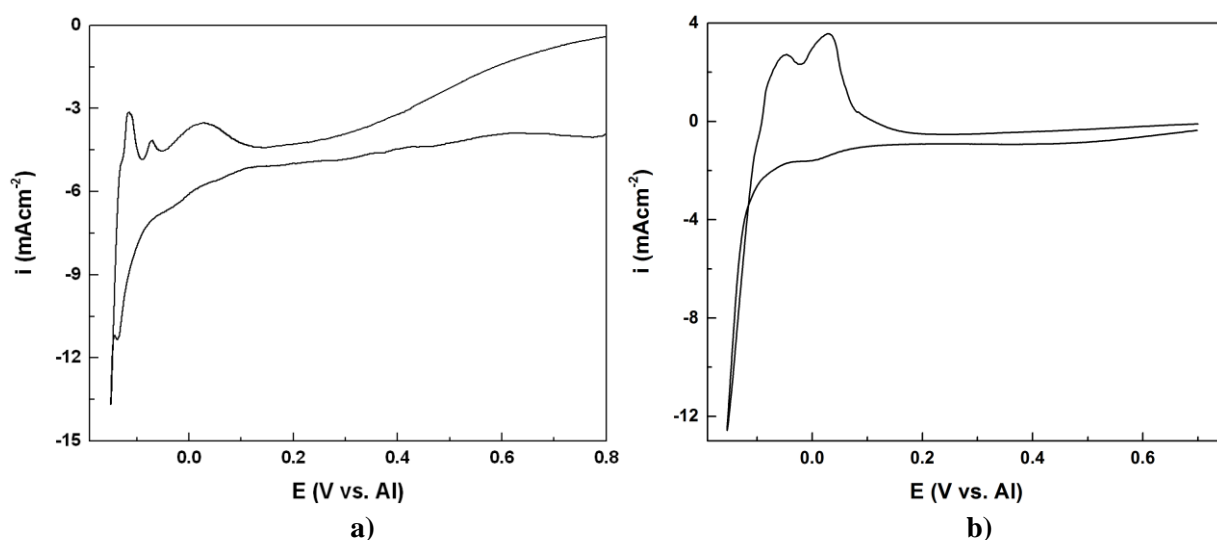
Slika 4.2.2.2.1. Polarizacione krive Pt elektrode dobijene u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 1 \text{ mV/s}$; režim promene potencijala: a) $E_i = 700 \text{ mV} \rightarrow E_f = -100 \text{ mV}$; b) $E_i = -100 \text{ mV} \rightarrow E_f = 700 \text{ mV}$.



Slika 4.2.2.2.2. Voltamogrami dobijeni na Pt elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb, $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala $E_i = 900 \text{ mV} \leftrightarrow E_f = 0,0 \text{ mV}$; a) $v = 20 \text{ mV/s}$; b) $v = 50 \text{ mV/s}$.



Slika 4.2.2.2.3. Voltamogrami dobijeni na Pt elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala **a)** $E_i = 900\text{ mV} \leftrightarrow E_{f(1)} = -20\text{ mV}$; $E_{f(2)} = -50\text{ mV}$; $E_{f(3)} = -100\text{ mV}$; $E_{f(4)} = -150\text{ mV}$; $v = 10\text{ mV/s}$; **b)** $E_i = 700\text{ mV} \leftrightarrow E_{f(1)} = -50\text{ mV}$; $E_{f(2)} = -100\text{ mV}$; $E_{f(3)} = -150\text{ mV}$; $v = 20\text{ mV/s}$.



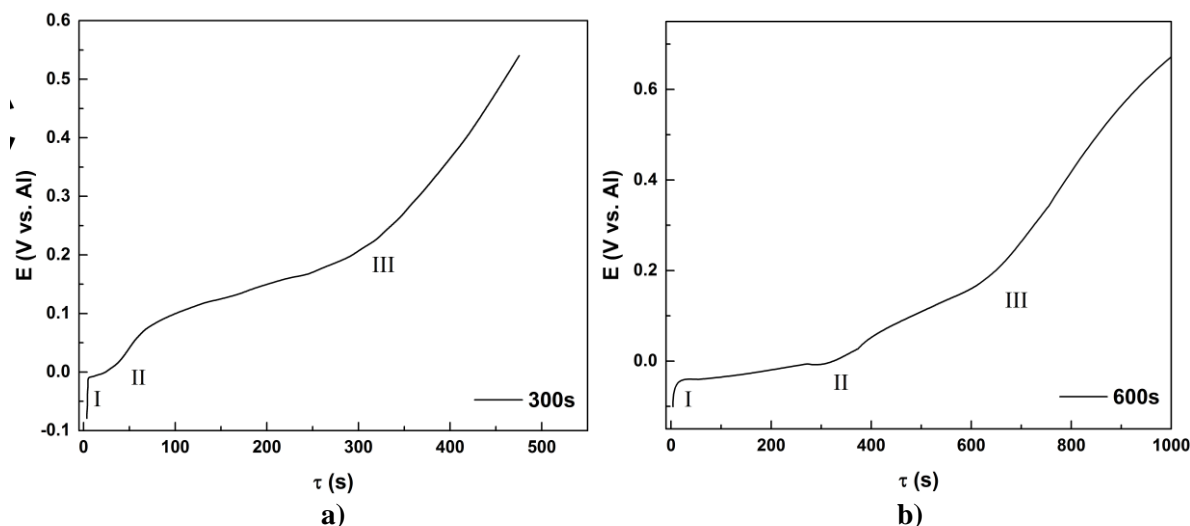
Slika 4.2.2.2.4. Voltamogrami dobijeni na Pt elektrodi u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb, redosled promene potencijala $E_i = 800\text{ mV} \leftrightarrow E_f = -150\text{ mV}$; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; **a)** $v = 50\text{ mV/s}$; **b)** $v = 100\text{ mV/s}$.

Tabela 4.2.2.2. Srednje vrednosti potencijala vrhova redukcionih i oksidacionih strujnih talasa dobijenih linearnom promenom potencijala u području elektrotaloženja Nb i Al na platini na 200 °C, iz rastopa $AlCl_3 + NaCl$ obogaćenog niobijumom.

Elektroda	Vrh strujnog talasa	E / [mV vs. Al]	E / [mV vs. Al]
		$AlCl_3 + NaCl$ + Nb_2O_5	$AlCl_3 + NaCl$ + Nb anodno rastv.
Pt	Katodni I	390	20
	Katodni II	- 140	- 120
	Katodni III	- 660	
	Naglo katodno povećanje struje	Nakon - 700 mV	Nakon - 110 mV
	Anodni I	730	110
	Anodni II	130	- 20
	Anodni III	390	- 50

Analizom eksperimentalno dobijenih voltamograma prikazanih na sl. 4.2.2.2.2 - 4.2.2.2.4 kao i prema podacima koji su sumirani u tabeli 4.2.2.2 može se reći da kada je katodna granica 0,0 mV javlja se jedan katodni pik i njemu odgovarajući anodni par, dok kada katodna granica ulazi u OPD Al javljaju se dva katodna pika i dva (nekada i tri zavisno od brzine snimanja ciklusa, tabela 4.2.2.3) anodna pika. Pretpostavka je da prvi katodni pik najverovatnije odražava redukciju niobijuma, dok drugi katodni pik nakon koga se javlja i značajno katodno uvećanje predstavlja taloženje niobijuma i aluminijuma zajedno i aluminijuma posebno. U prilog ovim tvrdnjama idu voltamogrami dobijeni sa porastom vremena zadržavanja katodnog graničnog potencijala u području aluminijumovog natpotencijala. Uočljivo je da dolazi do povećanja količine naelektrisanja ograničene anodnim strujnim talasima što znači i povećanje količine rastvorenog prethodno elektrotaloženog niobijuma i aluminijuma. Takođe, do povećanja količine naelektrisanja ograničene anodnim strujnim talasom dolazi i kada je potencijal zadržavanja u području aluminijumovog potpotencijala a niobijumovog natpotencijala (tabela 4.2.2.4). Ovakvi podaci potvrđuju pretpostavku elektrotaloženja niobijuma i aluminijuma na platini iz korišćenog rastopa a pod zadatim uslovima.

Dijagram zavisnosti potencijala radne elektrode od vremena tokom rastvaranja aluminijuma i niobijuma pri „otvorenom kolu“, istaloženih potenciostatskim pulsom, na temperaturi od 200 °C prikazani su na slici 4.2.2.2.5. Mogu se indetifikovati tri „kolena“ (promena smera kretanja potencijala), dva vrlo uočljiva i treće manje uočljivo.



Slika 4.2.2.2.5. Promena potencijala Pt elektrode pri „otvorenom kolu“ **a)** nakon 300 s delovanja katodne prenapetosti – 80 mV nametnute jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 900$ mV; **b)** nakon 600 s katodne prenapetosti – 100 mV nametnute jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 900$ mV; $T = 200$ °C.

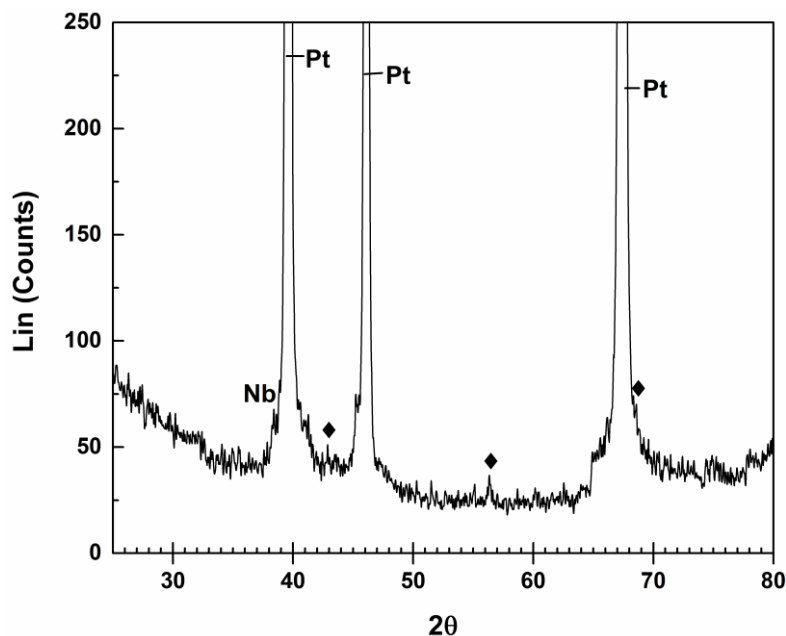
Tabela 4.2.2.3. Promena vrednosti maksimuma katodnih i anodnih strujnih talasa sa povećanjem brzine linearne promene potencijala u opsegu od 1000 mV do – 150 mV na platini na 200 °C, iz $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ rastopa u kome je anodno rastvoren niobijum.

Brzina promene potencijala [mVs ⁻¹]	Vrh strujnog talasa	Potencijal [mV vs. Al]	Gustina struje [mAcm ⁻²]
10	Katodni I	- 15	- 3,11
	Anodni I	0,0	1,73
	Anodni II	150	1,79
20	Katodni I	50	- 0,57
	Katodni II	- 110	- 5,09
	Anodni I	- 5	1,897
	Anodni II	70	2,27
50	Katodni I	0,0	- 0,65
	Katodni II	- 140	- 1,13
	Anodni I	- 110	- 0,31
	Anodni II	- 70	- 0,42
	Anodni III	30	- 0,35
100	Katodni I	0,0	- 0,89
	Anodni I	- 50	1,36
	Anodni II	30	1,78

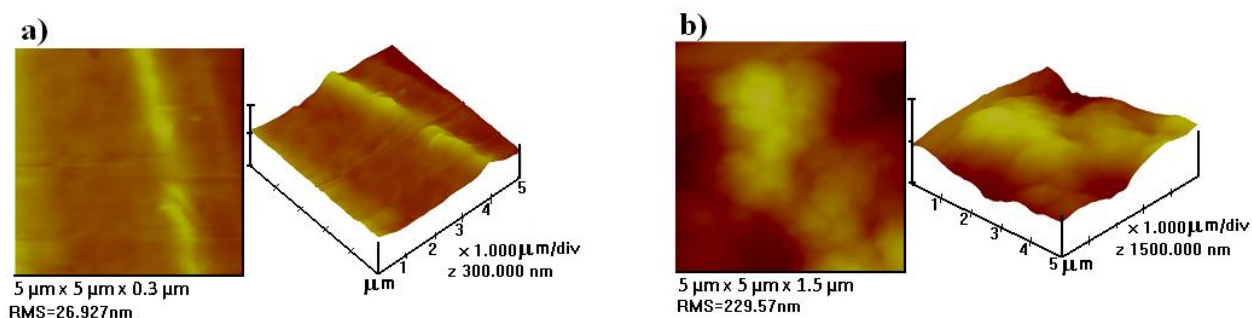
Na difraktogramu 4.2.2.2.6 prikazana je XRD analiza katode od platine na kojoj je primenjen potenciostatski puls u području niobijumovog natpotencijala i aluminijumovog potpotencijala u trajanju od 1 h. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima elektrohemijskih

eksperimenata i potvrđuju pretpostavku da dolazi do redukcije niobijuma, ali ukazuju i na formiranja legura niobijuma i podloge (Pt).

Izgled površine Pt elektrode (dvodimenzionalni i trodimenzionalni) pre i nakon dejstva potenciostatskog pulsa pri istim uslovima, kao i porast hrapavosti površine radne elektrode, dobijeni su metodom AFM i prikazani su na slici 4.2.2.2.7.

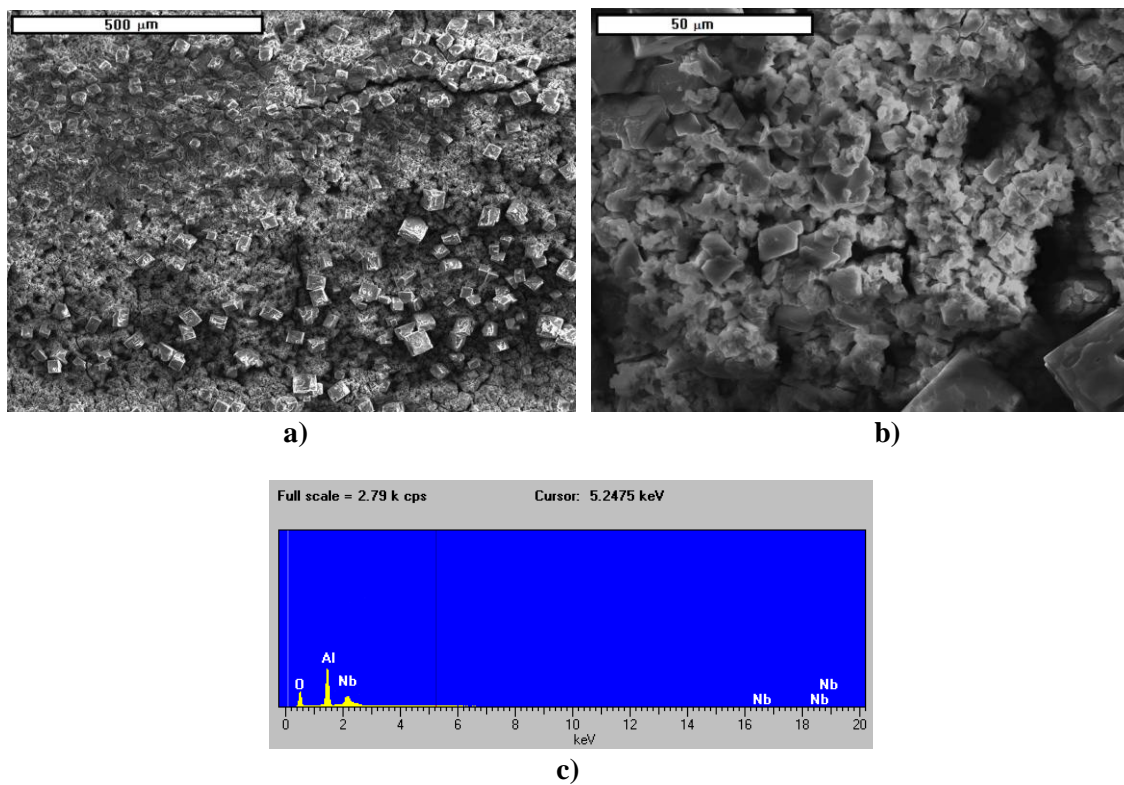


Slika 4.2.2.2.6. XRD analiza površine Pt elektrode, nakon 1 h delovanja potencijala $E = 5 \text{ mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; Pt [249]; Nb [250]; (◆)- Nb_3Pt [251].

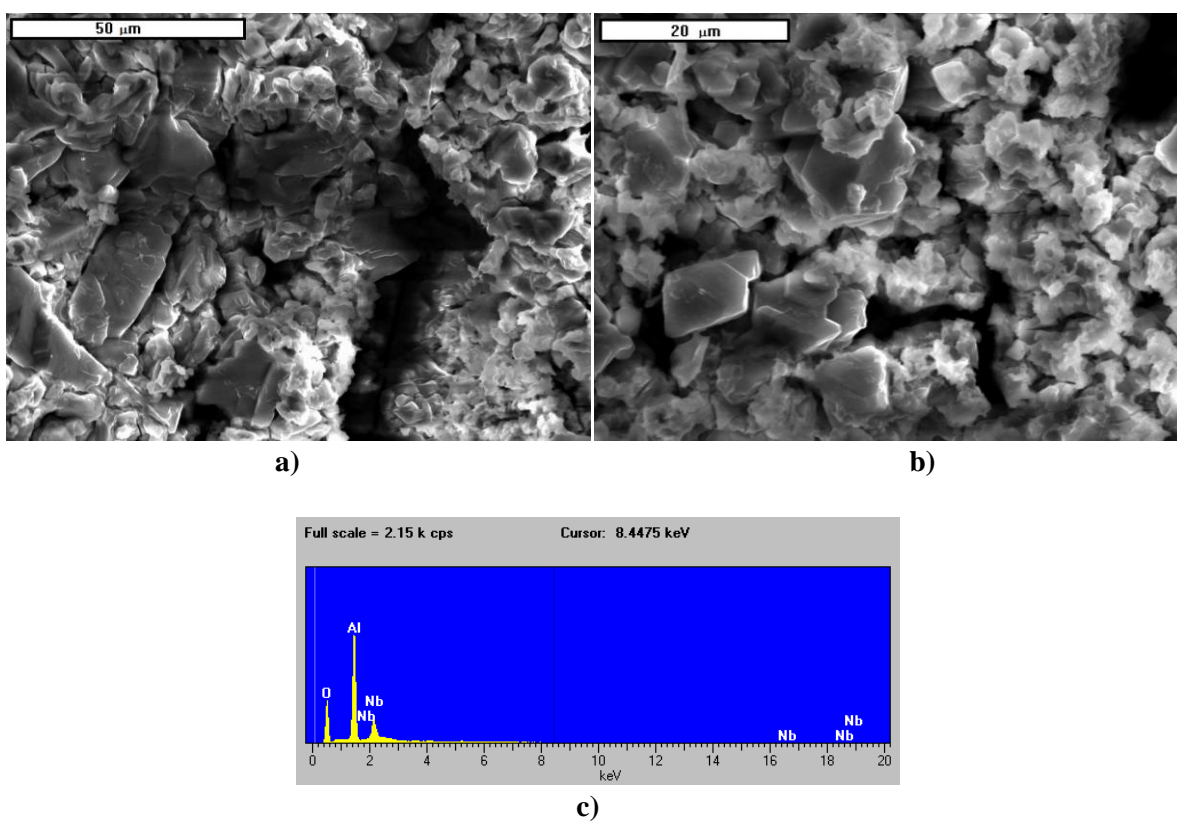


Slika 4.2.2.2.7. 2D i 3D izgled površine Pt elektrode snimljene metodom AFM: **a)** čiste podloge - Pt; **b)** nakon nametnutog pulsa katodne prenapetosti $E = 5 \text{ mV}$ u trajanju od 1 h, $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; rastop $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb.

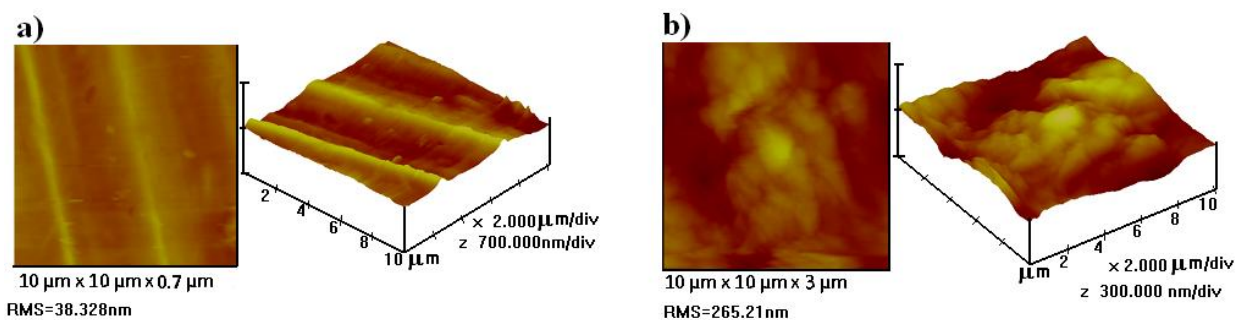
Na slikama 4.2.2.2.8 i 4.2.2.2.9 prikazani su rezultati dobijeni skenirajućim elektronskim mikroskopom i analizom energetske disperzivne spektroskopije na Pt elektrodi na kojoj je primenjen potenciostatski puls u području aluminijumovog natpotencijala u trajanju od 2 h i 4 h. Dobijeni rezultati su u skladu sa pretpostavkom da se Al i Nb elektrotalože iz upotrebljenih rastopa. Izgled površine radne elektrode od platine (2D i 3D) pre i nakon dejstva potenciostatskog pulsa u području aluminijumovog natpotencijala u trajanju od 2 h kao i porast hrapavosti, nastao kao posledica elektrotaloženja Nb i Al, dobijeni su pomoću AFM i prikazani su na slici 4.2.2.2.10. Analiza istog uzorka difrakcijom X - zraka data je na slici 4.2.2.2.11.



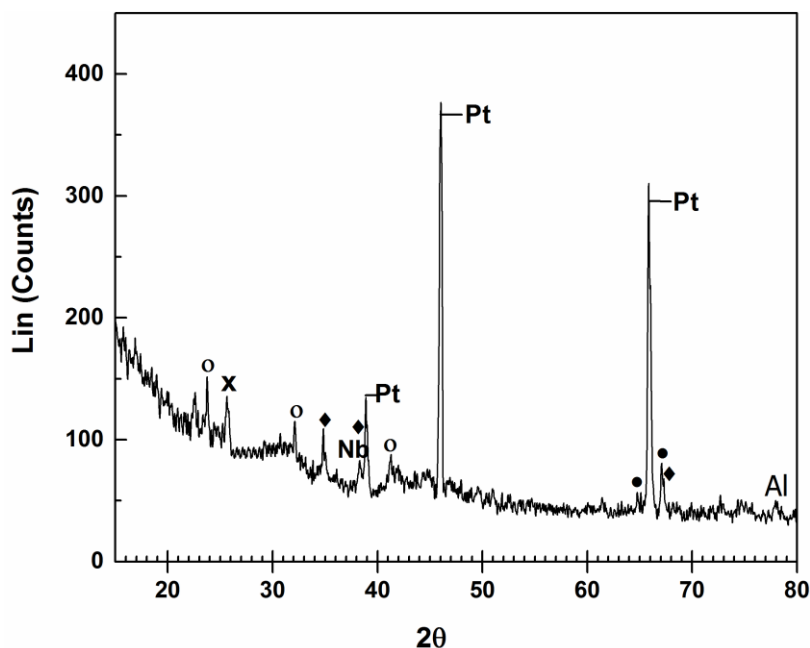
Slika 4.2.2.2.8. SEM fotografije Pt površine snimljene nakon 2 h delovanja potenciostatskog pulsa na -70 mV u $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ rastopu u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200$ °C; a) uvećanje 110x; b) uvećanje 1000x; c) EDS analiza uzorka.



Slika 4.2.2.2.9. SEM fotografije Pt površine snimljene nakon 4 h delovanja potenciostatskog pulsa na -70 mV u $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ rastopu u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200$ °C; a) uvećanje 1000x; b) uvećanje 2000x; c) EDS analiza uzorka.



Slika 4.2.2.2.10. 2D i 3D izgled površine radne elektrode od platine snimljene AFM metodom: **a)** čiste podloge - Pt; **b)** nakon nametnutog pulsa katodne prenapetosti – 70 mV u trajanju od 2 h, $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ iz rastopa $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren niobijum.



Slika 4.2.2.2.11. XRD analiza površine Pt elektrode nakon 2 h delovanja potencijala $E = -70\text{ mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; Pt [249]; Nb [250]; (●)- AlNb_3 [252]; (o)- Al_3Pt_5 [253]; (♦)- Nb_3Pt [251]; (x)- NbO_2 [254]; Al [255].

Poređenje srednjih vrednosti potencijala redukcionih i oksidacionih strujnih talasa dobijenih linearnom promenom potencijala za iste ili vrlo slične raspone potencijala pri istoj temperaturi rastopa, ali u rastopu kome je Nb dodat u obliku Nb_2O_5 i rastopu kome je Nb dodat anodnim rastvaranjem metalnog Nb dato je u tabeli 4.2.2.2. Veoma je uočljivo pomeranje svih potencijala ka negativnijim vrednostima, što se može pripisati delovanju oksida unešenog sa Nb_2O_5 [22, 186, 187, 194, 209, 248].

Na polarizacionim krivama dobijenim promenom potencijala radne electrode od pozitivnih ka negativnim vrednostima, u području aluminijevog natpotencijala na platini, uočljive su male promene logaritma struje. Pri promeni potencijala iz područja natpotencijala Al i Nb ka pozitivnom smeru dolazi do više promena smera krive (tabela 4.2.2.5). Prvi par kvazilinearnih promena logaritma struje sa potencijalom („Tafelove prave“) na potencijalu $-20 \pm 5\text{ mV}$ mora se pripisati potencijalu elektrotaloženja i rastvaranja aluminijuma, a slične promene logaritama struje zabeleženih na pozitivnijim potencijalima mogu se pripisati niobijumu kao i legurama

formiranim za vreme prethodnog elektrotaloženja aluminijuma i niobijuma na platini (tabela 4.2.2.5).

Tabela 4.2.2.4. Promena vrednosti maksimuma anodnih strujnih talasa i količine naelektrisanja sa povećanjem vremena zadržavanja potencijala na katodnim granicama, na elektrodi od platine na 200 °C, iz rastopa ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl$ u kome je anodno rastvoren niobijum.

Katodna granica [mV vs. Al]	Vreme zadržavanja [s]	Oksidacioni talas [mV vs. Al]	Gustina struje [$mAcm^{-2}$]	Razmenjena količina naelektrisanja [$mA s cm^{-2}$]
5	300	140	- 0,523	15,13
- 50	60	180	0,992	33,54
	180	210	2,16	58,82
- 120	60	430	24,92	265

Tabela 4.2.2.5. Vrednosti ravnotežnih potencijala procesa formiranja i rastvaranja faza pri elektrotaloženju niobijuma i aluminijuma na Pt elektrodi određene na osnovu polarizacionih krivih dobijenih u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$ u kome je anodno rastvoren niobijum.

Elektroda	Tranzicija	E (Od katodnih vrednosti ka anodnim)	E (Od anodnih vrednosti ka katodnim)
Pt	$Al^{3+} \leftrightarrow Al$	- 5 mV vs. Al	- 30 mV vs. Al
	?	130 mV vs. Al	
	?	190 mV vs. Al	

Tabela 4.2.2.6. Potencijali tačaka prevoja na krivama promene potencijala „otvorenog kola“ sa vremenom rastvaranja Nb i Al elektrotaloženih na platini iz ekvimolarnog rastopa u kome je anodno rastvoren niobijum ($T = 200$ °C).

Elektroda	Broj tačaka	E [mV vs. Al]
Pt	I	- 20
	II	80
	III	170

Rezultati dobijeni metodom merenja pri „otvorenom kolu“ sumirani su u tabeli 4.2.2.6. Kao što se vidi, oni su u dobrom slaganju sa ostalim elektrohemijskim eksperimentalnim rezultatima. Metode SEM, EDS, AFM i XRD primenjene pri analizi uzoraka u ovom rastopu, nedvosmisleno potvrđuju da dolazi do taloženja niobijuma i aluminijuma kao i do formiranja legura, i da se izborom potencijala taloženja može uticati na sastav formiranih legura.

Sve navedeno ukazuje na to da:

- postoje dokazi da pri potencijalima negativnijim od vrha prvog katodnog strujnog talasa, I_k , ali pri pozitivnijim vrednostima od početka drugog strujnog talasa, II_k , na voltamogramima dolazi do elektrotaloženja niobijuma i formiranja Nb_3Pt legure. Potencijal blizak maksimumu I_k se može smatrati reverzibilnim potencijalom niobijuma u upotrebljenom sistemu. Rastvaranje istaloženog niobijuma predstavljeno je anodnim strujnim talasom I_A ;
- na potencijalima koji su nešto negativniji od maksimuma drugog redukcionog strujnog talasa, II_k , postoje dokazi o elektrotaloženju metalnog niobijuma, metalnog aluminijuma, formiranja Nb/Pt i Al/Pt legura. Ovo se odražava u anodnom piku II_A koji prikazuje rastvaranje aluminijuma (najvećim delom); anodnom piku II koji odražava rastvaranje legure Al/Nb nastale zajedničkim elektrotaloženjem Al i Nb ; i anodnom piku I_A koji odražava rastvaranje niobijuma (najvećim delom);
- na još negativnijim aluminijumovim prenapetostima svi katodni i anodni strujni talasi rastu po visini i površini koju zahvataju, osim strujnog talasa elektrotaloženja niobijuma koji dostiže difuzijom kontrolisanu gustinu struje usled relativno male koncentracije i nemešanja elektrolita.

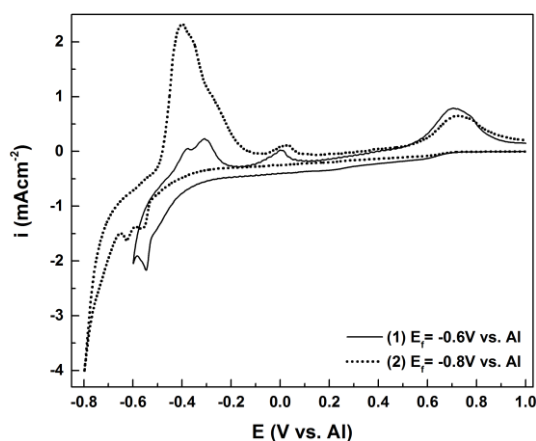
Pojava Nb_3Pt legure pri niobijumovim potpotencijalima (pozitivniji od 150 mV) može se objasniti samo interdifuzijom između niobijuma elektrotaloženog pri potpotencijalima i podloge – platine, slično kombinaciji Al na Pt pod istim uslovima [135]. Ono što je posebno interesantno jeste činjenica da se ovim procesom dobijaju legure koje se inače termičkim putem ne mogu dobiti na temperaturama manjim od 1700 °C [256, 257]. Legura Nb_3Pt smatra se strukturom koja ima visoku temperaturu na kojoj je superprovodna (9,2 K) [258].

Nb/Al legure formiraju se zajedničkim taloženjem niobijuma i aluminijuma. Pri tome je moguće kontrolisati koncentraciju niobijuma u rastopu preko granične gustine struje taloženja Nb i tako određivati odnos Al i Nb u leguri. Inače, očekuje se da će legure bazirane na $Pt-Nb-Al$ sistemu zameniti postojeće materijale od kojih se prave turbine za mlazne avionske motore i koristiti kao elektrokatalizatori za oksidaciju goriva koji su veoma otporni na CO [259-261]. U analizama površine radne elektrode i na nju nanesenih taloga nismo mogli identifikovati trojne legure $Pt-Nb-Al$ što ne znači da se možda nisu i formirale, ali naše instrumentalne mogućnosti i ekspertiza nisu omogućavale da ih identifikujemo. Na kraju, zajedničkim elektrotaloženjem Al i Nb dobijaju se legure ova dva metala već na 200 °C, što je temperatura daleko manja od temperature potrebne da se ove legure dobiju drugim, uglavnom termičkim, putem.

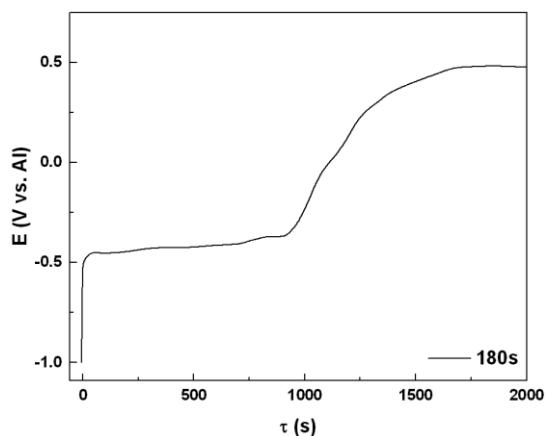
4.2.3. Zlato

4.2.3.1. Hloroaluminatni rastop kome je dodan Nb_2O_5

Sledeći rezultati dobijeni su iz hloroaluminatnog rastopa $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl} + 0,02\text{M Nb}$ na katodi od zlata i radnoj temperaturi od $200\text{ }^\circ\text{C}$, u inertnoj atmosferi argona. Niobijum-jon obezbeđen je rastvaranjem Nb_2O_5 . Eksperimenti urađeni iz istog rastopa na staklastom ugljeniku i platini pokazali su veliko odstupanje potencijala (od $200\text{ mV} - 300\text{ mV}$ negativnije i više) za primećene procese u odnosu na rastope u kojima je niobijum dodavan anodnim rastvaranjem. Tako su se na cikličkim voltamogramima javljali i neki dodatni redukcion i oksidacioni strujni talasi koje je zbog prisustva kiseonika iz Nb_2O_5 i mogućnosti dimerizacije i formiranje klastera sa niobijumovim jonima kao i sa jonima prisutnim u rastopu [22, 185, 189, 194, 197, 213, 214] teško identifikovati. Zato smo se u eksperimentima ograničili za one koji daju rezultate, odnosno čija analiza (SEM i EDS) daje direktne odgovore na pitanja da li nakon primene izabranih potencijala na zlatnoj elektrodi ima ili nema Nb i/ili Al u formiranom talogu. Izmereni reverzibilni potencijal radne elektrode od zlata u ovom rastopu u odnosu na aluminijumovu referentnu elektrodu iznosio je $\approx 1400\text{ mV}$.



Slika 4.2.3.1.1. Voltamogrami dobijeni na radnoj Au elektrodi u rastopu $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl} + 0,02\text{M Nb}_2\text{O}_5$ redosled promene potencijala $E_i = 1000\text{ mV} \leftrightarrow E_{f(1)} = -600\text{ mV}$; $E_{f(2)} = -800\text{ mV}$; $v = 20\text{ mV/s}$, $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$.

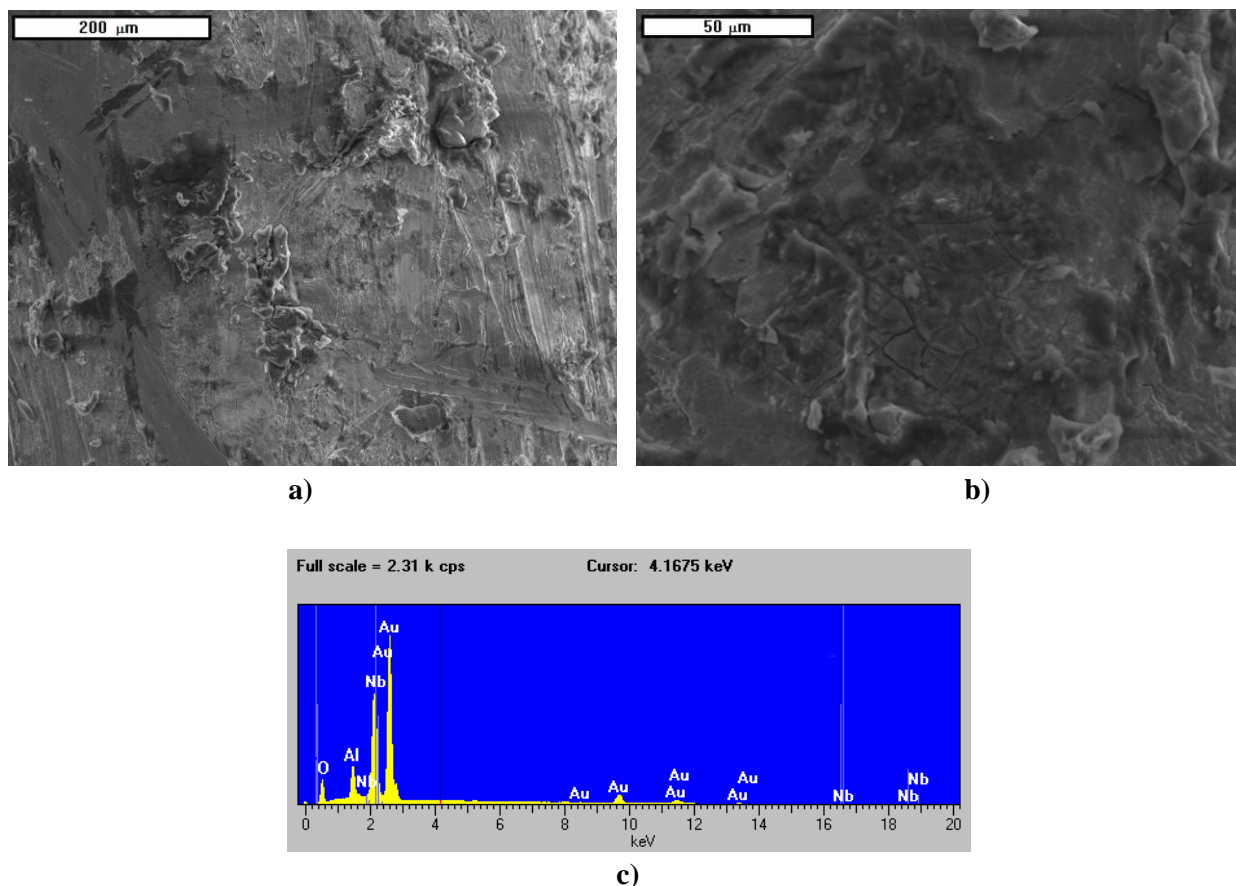


Slika 4.2.3.1.2. Rastop $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl} + 0,02\text{M Nb}_2\text{O}_5$; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; promena potencijala Au elektrode pri „otvorenom kolu“ nakon 180 s delovanja potencijala $E = -1000\text{ mV}$.

Primeri cikličkih voltamograma dobijenih na zlatu u rasponu potencijala od 1000 mV do – 800 mV i nazad prikazani su na slici 4.2.3.1.1.

Dijagram zavisnosti potencijala radne elektrode od vremena tokom rastvaranja eventualno istaloženog aluminijuma i niobijuma potenciostatskim pulsom u trajanju od 3 minuta, dobijen je merenjem pri „otvorenom kolu“ na temperaturi od 200 °C i prikazan je na sl. 4.2.3.1.2.

Na sl. 4.2.3.1.3 i u tabeli 4.2.3.1 prikazani su rezultati dobijeni SEM i EDS metodama na elektrodi od zlata nakon primenjenog potenciostatskog pulsa od – 700 mV u trajanju od 15 minuta. Ovi rezultati potvrđuju pretpostavku da se niobijum elektrotaloži iz primenjenih rastopa.



Slika 4.2.3.1.3. SEM fotografija površine Au elektrode snimljene nakon 15 minuta delovanja potencijala $E = -700 \text{ mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u rastopu $0,19M \text{ AlCl}_3 + 0,19M \text{ NaCl} + 0,02M \text{ Nb}_2\text{O}_5$; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; **a)** uvećanje 200x; **b)** uvećanje 700x **c)** EDS analiza površine uzorka.

Tabela 4.2.3.1. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.2.3.1.3.

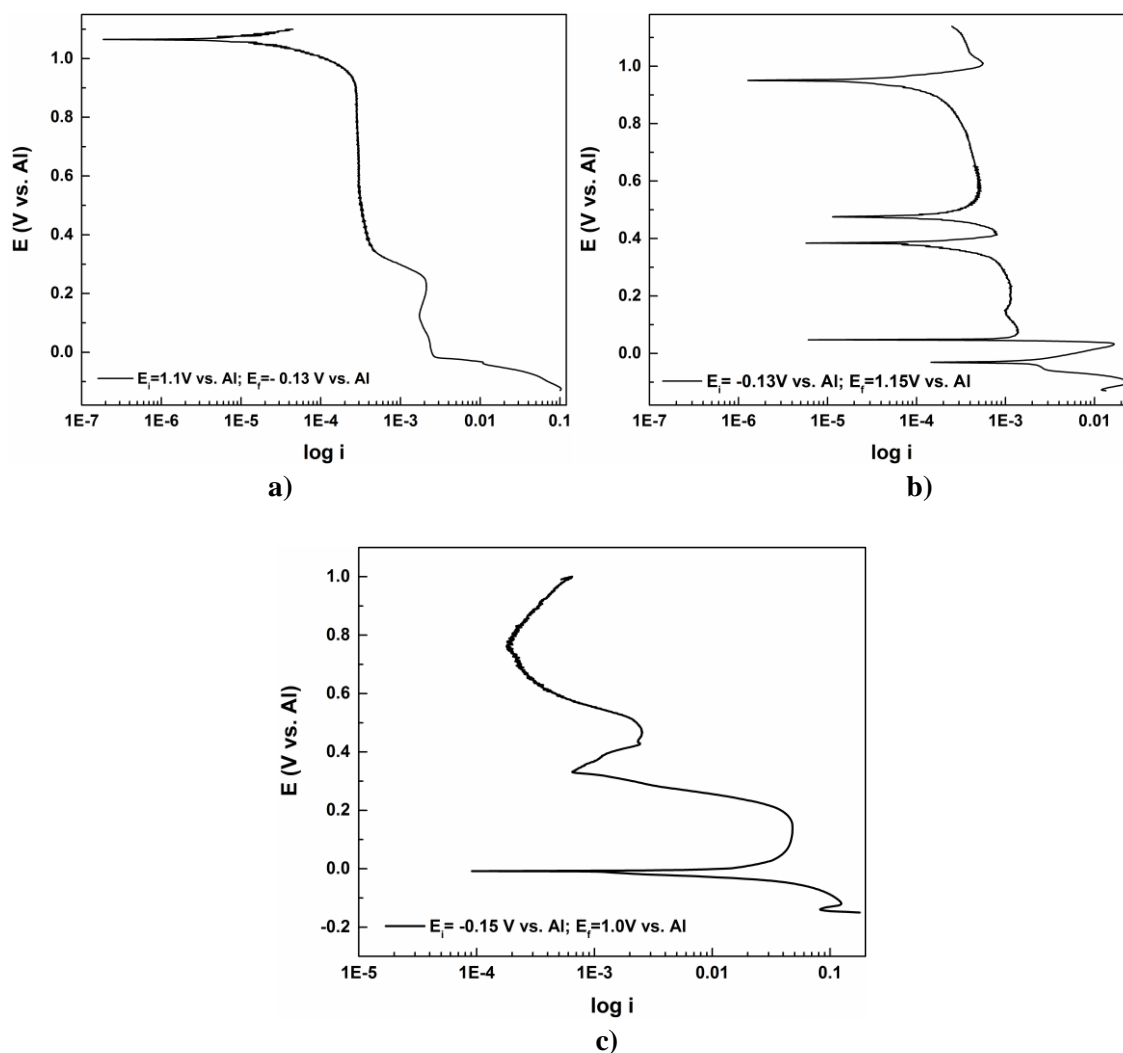
Element	Tip	Element	Atomski
	Spektra	(%)	(%)
Nb	L	ED	3,12 7,08
Al	K	ED	8,04 8,89
O	K	ED	37,94 17,01
Au	M	ED	50,90 67,02
Ukupno			100 100

Analizom voltamograma (slika 4.2.3.1.1) dobijenih na radnoj elektrodi od zlata iz rastopa smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je rastvoren Nb_2O_5 mogu se uočiti (tabela 4.2.3.2) tri redukciona talasa i jedno katodno uvećanje struje i četiri odgovarajuća anodna odgovora. Rezultati dobijeni sprovođenjem merenja pri „otvorenom kolu“ otkrivaju jedva vidljiva tri „kolena“. Potencijali ovih prevoja po vrednosti potencijala kojima pripadaju u dobroj su saglasnosti sa vrednostima potencijala katodnih i odgovarajućih anodnih pikova na voltamogramima sa slike 4.2.3.1.1. Na osnovu dostupne literature može se pretpostaviti da primećena kolena i parovi katodnih i anodnih pikova odražavaju redukciju i oksidaciju niobijumovih vrsta u primenjenom rastopu koje se odvijaju najmanje u dva koraka ($\text{Nb (V)} \rightarrow \text{Nb (IV)} \rightarrow \text{Nb (0)}$). Pri tome je tačan mehanizam odvijanja redukcije i oksidacije teško odrediti iz ranije navedenih razloga izazvanih prisustvom više oblika prisustva kiseonika [22, 185, 189, 194, 197, 213, 214]. Katodno uvećanje struje koje se javlja na potencijalima negativnijim od -700 mV može se pripisati natpotencijalu taloženja aluminijuma. Rezultati dobijeni tehnikama karakterizacije površine radne elektrode od zlata u ispitivanom rastopu potvrđuju pretpostavku da na potencijalima negativnijim od -600 mV dolazi do zajedničkog taloženja niobijuma i aluminijuma.

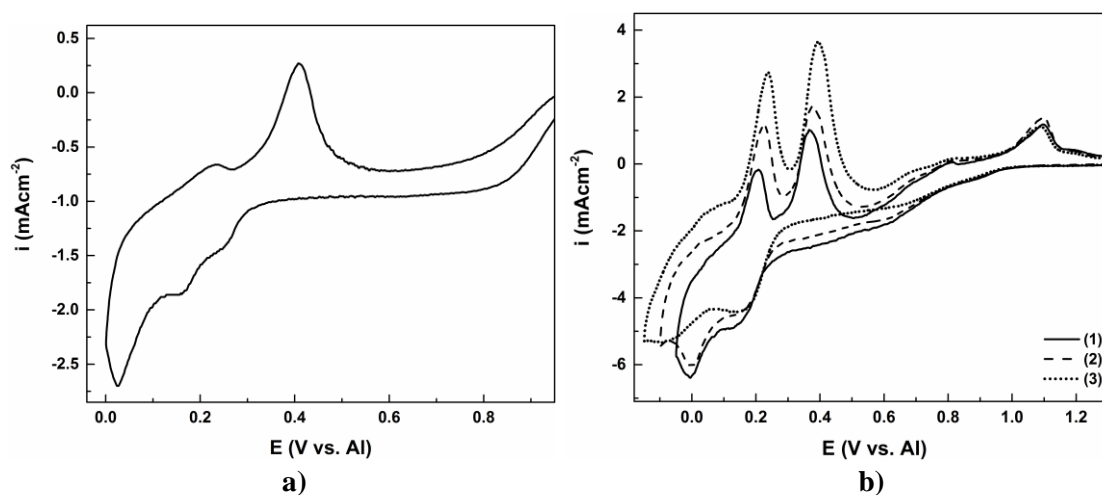
4.2.3.2. Hloroaluminatni rastop u kome je anodno rastvoren niobijum

Sledeći rezultati dobijeni su iz rastopa $0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl} + 5 \times 10^{-3} \text{ Nb}$, na radnoj elektrodi od zlata, na temperaturi od $200 \text{ }^\circ\text{C}$. Niobijum-jon obezbeđen je anodnim rastvaranjem niobijuma u atmosferi argona (struja rastvaranja bila je 150 mAcm^{-2}), $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$, dovoljno dugo da bi se obezbedila željena koncentracija niobijuma [219, 220]. Količina rastvorenog niobijuma kretala se u rasponu od 0,4 do 1,2 mol% NbCl_5 u rastopu, što je kontrolisano merenjem mase anode od niobijuma pre i posle rastvaranja.

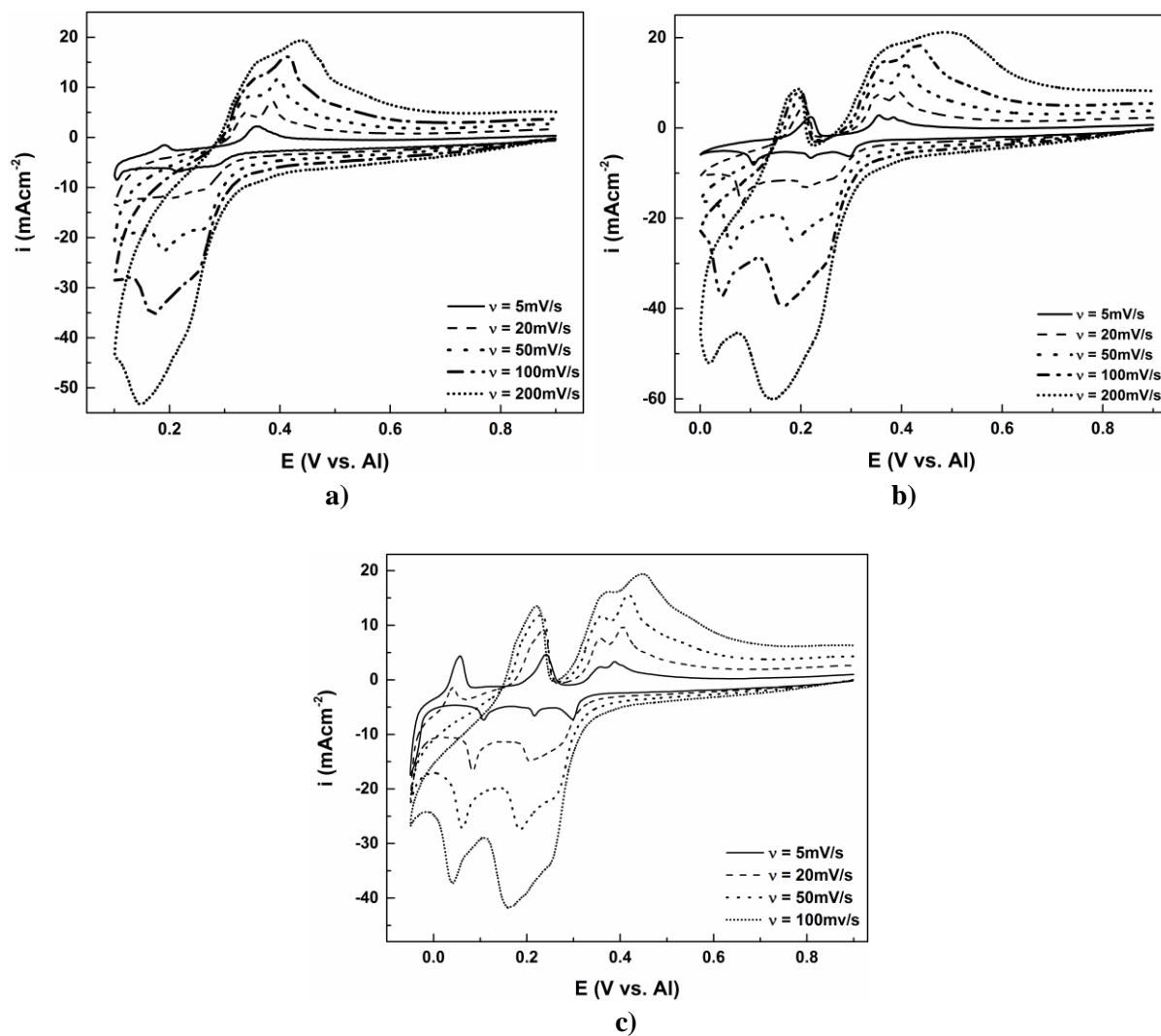
Izmereni reverzibilni potencijal zlata u ovom rastopu u odnosu na aluminijumovu referentnu elektrodu iznosio je $\approx 1300 \text{ mV}$.



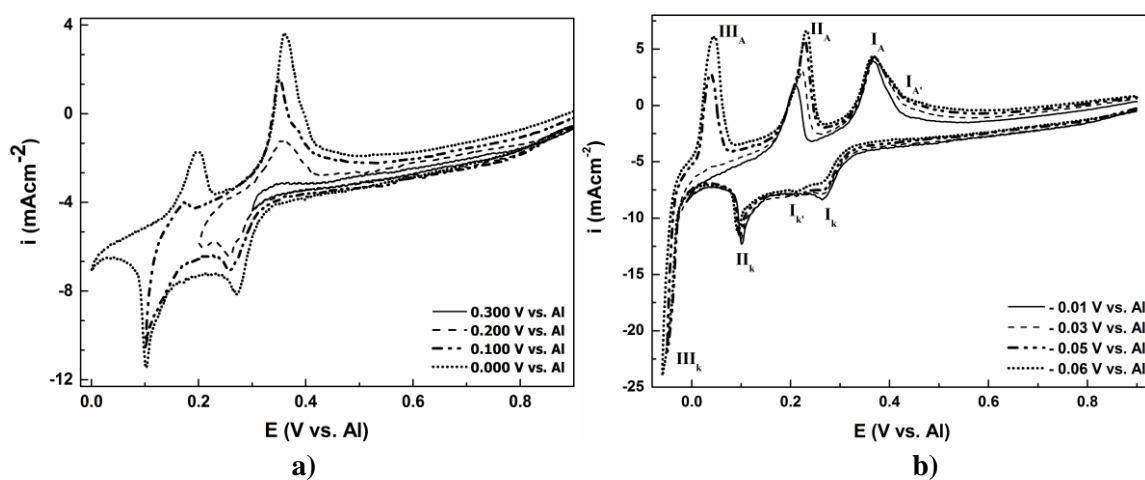
Slika 4.2.3.2.1. Polarizaciona kriva Au elektrode u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; $\nu = 1\text{ mV/s}$; režim promene potencijala: a) $E_i = 1100\text{ mV} \rightarrow E_f = -130\text{ mV}$; b) $E_i = -130\text{ mV} \rightarrow E_f = 1150\text{ mV}$; c) $E_i = -150\text{ mV} \rightarrow E_f = 1000\text{ mV}$.



Slika 4.2.3.2.2. Voltamogrami dobijeni na Au elektrodi u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb, redosled promene potencijala: a) $E_i = 1000\text{ mV} \leftrightarrow E_f = 0,0\text{ mV}$; b) $E_i = 1300\text{ mV} \leftrightarrow E_{f(1)} = -50\text{ mV}; E_{f(2)} = -100\text{ mV}; E_{f(3)} = -150\text{ mV}; T = 200\text{ }^\circ\text{C}; \nu = 20\text{ mV/s}$.



Slika 4.2.3.2.3. Voltamogrami dobijeni na Au elektrodi u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb, redosled promene potencijala: **a)** $E_i = 900 \text{ mV} \leftrightarrow E_f = 100 \text{ mV}$; **b)** $E_i = 900 \text{ mV} \leftrightarrow E_f = 0,0 \text{ mV}$; **c)** $E_i = 900 \text{ mV} \leftrightarrow E_f = -50 \text{ mV}$.



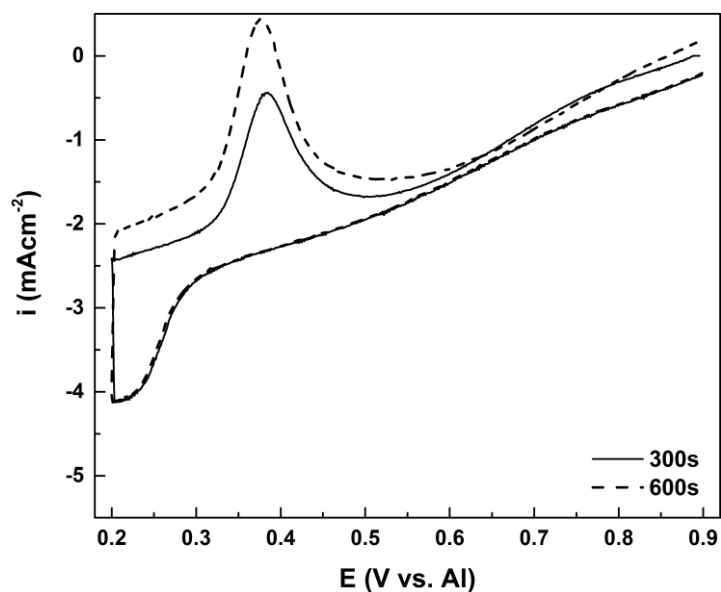
Slika 4.2.3.2.4. Voltamogrami dobijeni na Au elektrodi u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb u području niobijumovog i aluminijumovog **a)** potpotencijala; **b)** natpotencijala; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $v = 10 \text{ mV/s}$.

Polarizacione krive snimljene na radnoj elektrodi (Au) između reverzibilnih potencijala zlata i aluminijima u ispitivanom rastopu na 200 °C predstavljene su na sl. 4.2.3.2.1. Neke krive davale su veći, a neke manji broj reverzibilnih potencijala prilikom „rastvaranja“, ali reverzibilni potencijali veoma bliski ili jednaki $\approx 0,0$ mV i ≈ 450 mV su bili uvek prisutni.

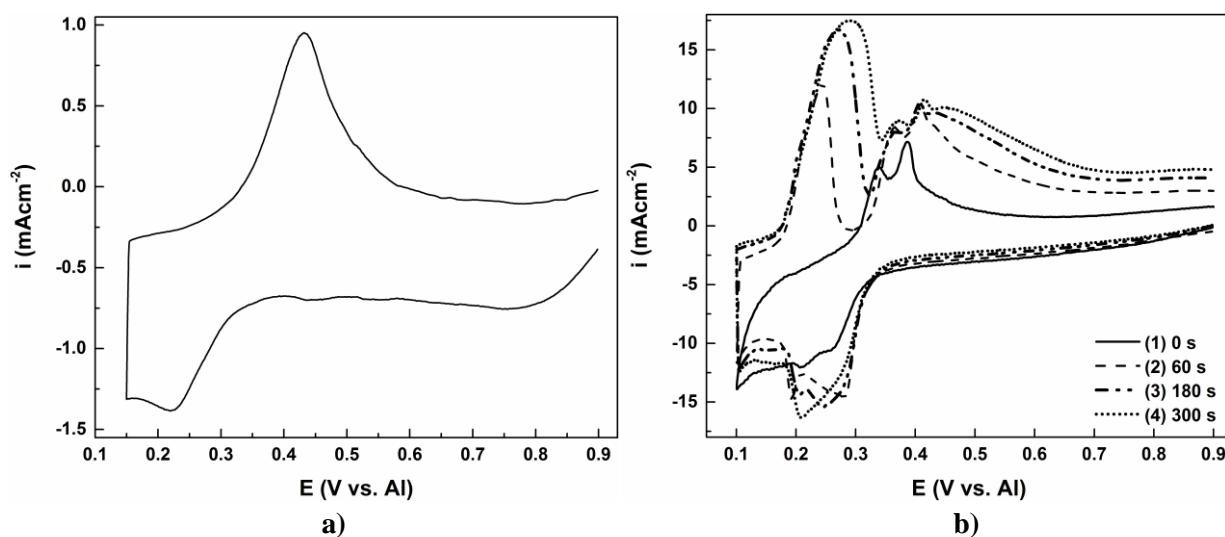
Tipični predstavnici linearnih cikličkih voltamograma dobijenih na zlatnoj elektrodi, u istom sistemu pri istim uslovima, kada je krajnji katodni potencijal u predelu aluminijumovog i niobijumovog potpotencijala kao i kada je u predelu aluminijumovog i niobijumovog natpotencijala, dati su na slikama 4.2.3.2.2 i 4.2.3.2.4. Kada je katodna granica u predelu aluminijumovog potpotencijala u katodnom delu mogu se uočiti 2 katodna strujna talasa za koje u anodnom delu voltamograma postoje i odgovarajući oksidacioni talasi. U predelu aluminijumovog natpotencijala u katodnom delu voltamograma uočavaju se tri katodna strujna talasa i jedno katodno uvećanje struje, dok u anodnom postoje 4 oksidaciona talasa. Može se primetiti da su izmerene vrednosti potencijala katodnih pikova kao i njihovih anodnih odgovora vrlo bliske reverzibilnim potencijalima dobijenim na polarizacionim krivama (slika 4.2.3.2.1 i tabela 4.2.3.2). Voltamogrami snimljeni u istom rasponu potencijala pri različitim brzinama promene potencijala predstavljeni su na slici 4.2.3.2.3 i u tabeli 4.2.3.6. Sa povećanjem brzine promene potencijala može se uočiti da su katodni i anodni pikovi bolje definisani i da dolazi do povećanja gustina struja katodnih strujnih talasa, a naročito anodnih strujnih talasa za iste vrednosti potencijala. Funkcija koja se dobija kada se primeni analiza $i = f(v^{1/2})$ na katodne pikove koji se javljaju na potencijalu od ≈ 100 mV i njihove anodne odgovore pokazuje linearnu zavisnost. Ovo sugerise mešovitu kontrolu brzine odigravanja reverzibilnog procesa koji se odigrava na tim potencijalima.

Tabela 4.2.3.2. Srednje vrednosti potencijala vrhova redukcionih i oksidacionih strujnih talasa dobijenih linearnom promenom potencijala (jedan ciklus) u području elektrotaloženja Nb i Al na zlatu na 200 °C, iz rastopa ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl$ obogaćenog niobijumom.

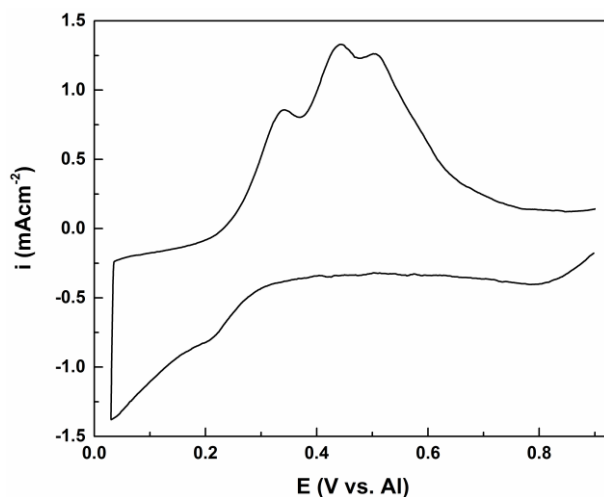
Elektroda	Vrh strujnog talasa	$E / [mV \text{ vs. Al}]$	
		$AlCl_3 + NaCl$ + Nb_2O_5	$AlCl_3 + NaCl$ + Nb anodno rastv.
Au	Katodni I	70	260
	Katodni II	- 560	140
	Katodni III	- 620	10
	Naglo katodno povećanje struje	Nakon - 700 mV	Nakon - 50 mV
	Anodni I	710	1100
	Anodni II	20	380
	Anodni III	- 310	220
	Anodni IV	- 390	30



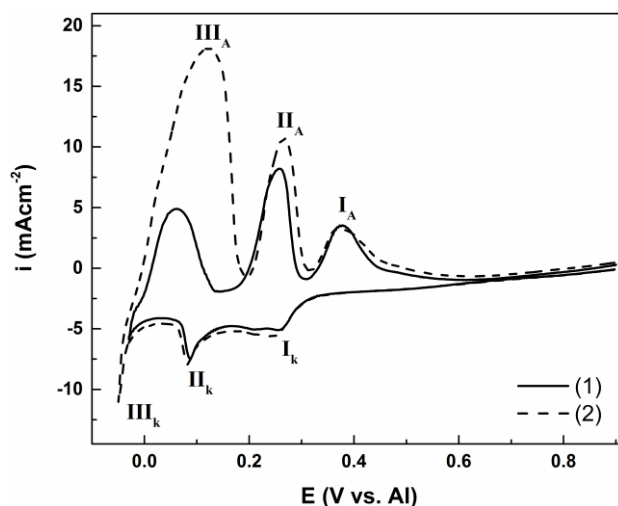
Slika 4.2.3.2.5. Voltamogrami dobijeni na Au elektrodi u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala $E_i = 900\text{ mV} \rightarrow E_f = 200\text{ mV}$; $v = 10\text{ mV/s}$ sa zadržavanjem na E_f potencijalu.



Slika 4.2.3.2.6. Voltamogrami dobijeni na Au elektrodi u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $v = 20\text{ mV/s}$; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; **a)** redosled promene potencijala $E_i = 900\text{ mV} \rightarrow E_f = 150\text{ mV}$ sa zadržavanjem na E_f potencijalu u trajanju od 300 s; **b)** redosled promene potencijala $E_i = 900\text{ mV} \rightarrow E_f = 100\text{ mV}$; bez i sa zadržavanjem na E_f potencijalu 60 s, 180 s i 300 s.



Slika 4.2.3.2.7. Voltamogram dobijen na Au elektrodi u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; redosled promene potencijala $E_i = 900\text{ mV} \rightarrow E_f = 30\text{ mV}$; $v = 20\text{ mV/s}$ sa zadržavanjem na E_f potencijalu u trajanju od 300 s.



Slika 4.2.3.2.8. Voltamogrami dobijeni na Au elektrodi u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200\text{ }^\circ\text{C}$; a) redosled promene potencijala $E_i = 900\text{ mV} \rightarrow E_{f(1)} = -30\text{ mV}$; $E_{f(2)} = -50\text{ mV}$; $v = 10\text{ mV/s}$ sa zadržavanjem na E_f potencijalu u trajanju od 60 s.

Rezultati dobijeni primenom linearne promene potencijala pri čemu se granični negativni potencijal ciklusa, E_f , održavao konstantnim neko vreme, dati su na slikama 4.2.3.2.5, 4.2.3.2.6, 4.2.3.2.7 i 4.2.3.2.8. Sa porastom vremena održavanja Au elektrode na katodnom graničnom potencijalu uz iste ostale uslove, u području aluminijumovog i niobijumovog potpotencijala i natpotencijala dolazi do bolje definisanih anodnih strujnih talasa, a dolazi i do povećanja gustine struje za iste vrednosti primenjenog potencijala.

Slika 4.2.3.2.6 prikazuje izgled ciklusa dobijenih održavanjem potencijala E_f određeno vreme konstantnim na vrednosti 100 mV. U ovim slučajevima vidljiva je nevelika promena potencijala maksimuma strujnih talasa (u poređenju sa vrednostima koje se javljaju na polarizacionim krivama i voltamogramima) i porast vrednosti maksimalnih gustina struja i površine ograničene katodnim pikovima i njihovim anodnim odgovorima, tabela 4.2.3.3.

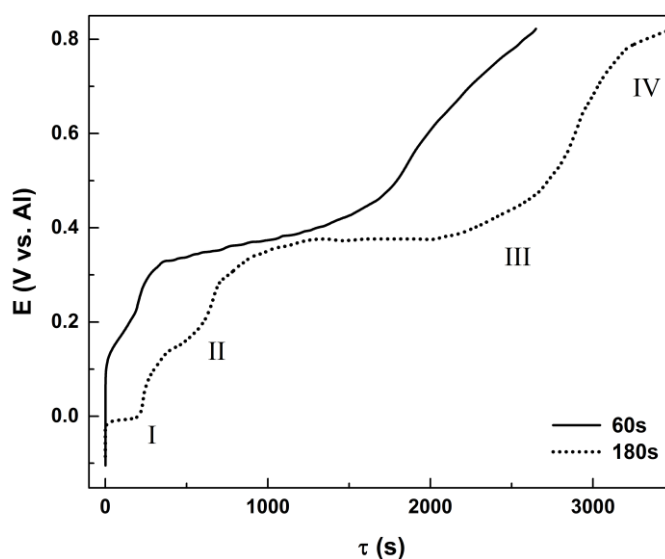
REZULTATI i DISKUSIJA

Tabela 4.2.3.3. Promena vrednosti maksimuma anodnih strujnih talasa i količine naelektrisanja sa povećanjem vremena zadržavanja potencijala na katodnim granicama na zlatu na 200 °C, iz rastopa ekvimolarne smeše AlCl₃ + NaCl u kome je anodno rastvoren niobijum.

E_f [mV vs. Al]	200		150	100			30	- 30	- 50
Vreme zadržavanja [s]	300	600	300	60	180	300	300	60	60
E (Oksidacioni talas) [mV vs. Al]	$a_1=390$	$a_1=370$	$a_1=430$	$a_3=250$ $a_2=370$ $a_1=410$	$a_3=270$ $a_2=370$ $a_1=410$	$a_3=300$ $a_2=370$ $a_1=410$	$a_3=340$ $a_2=440$ $a_1=510$	$a_3=60$ $a_2=260$ $a_1=370$	$a_3=120$ $a_2=270$ $a_1=370$
Gustina struje [mAcm ⁻²]	$a_1=0,45$	$a_1=0,44$	$a_1=0,95$	$a_3=12,2$ $a_2=8,57$ $a_1=10,5$	$a_3=16,7$ $a_2=7,96$ $a_1=10,5$	$a_3=17,4$ $a_2=9,00$ $a_1=10,7$	$a_3=8,51$ $a_2=13,35$ $a_1=12,55$	$a_3=4,86$ $a_2=8,11$ $a_1=3,5$	$a_3=18,10$ $a_2=10,59$ $a_1=3,33$
Količina naelektrisanja [mAs cm ⁻²]	$a_1=15,6$	$a_1=20,6$	$a_1=21,7$	$a_3=39,5$ $a_2=26,0$ $a_1=86,5$	$a_3=76,5$ $a_2=31,7$ $a_1=107$	$a_3=90,2$ $a_2=23,0$ $a_1=108$	$a_3=50,6$ $a_2=71,8$ $a_1=119,9$	$a_3=66,3$ $a_2=68,5$ $a_1=46,0$	$a_3=265,6$ $a_2=86,7$ $a_1=49,7$

Kada se E_f pomakne ka negativnijim vrednostima potencijala radne elektrode, sl. 4.2.3.2.8, na cikličkom voltamogramu se zapažaju tri katodna (I_k , II_k i III_k) i tri anodna (I_A , II_A i III_A) strujna pika. Pomeranje E_f potencijala dalje u katodnu prenapetost u odnosu na aluminijum dovodi do toga da redukcionni strujni talas čiji se vrh nalazi na potencijalima bliskim vrednostima od 150 mV (talas II_k) ne raste, ali će nešto porasti njegov anodni odgovor (II_A). Ovo i ne iznenađuje jer je analiza $i = f(v^{1/2})$ za vrednosti vrhova ovih pikova pokazala da se radi o reverzibilnom procesu kontrolisane brzine, a elektrolit se tokom eksperimenta nije mešao.

Na osnovu prethodno iznešenog može se zaključiti da par strujnih talasa I_k i I_A predstavlja reverzibilni proces redukcije Nb⁵⁺ u neki niži oksidacioni stepen, najverovatnije Nb⁴⁺ ili Nb³⁺; da par strujnih talasa II_k i II_A predstavlja reverzibilni proces taloženja i rastvaranja metalnog niobijuma; i da par talasa III_k i III_A predstavlja taloženje i rastvaranje aluminijuma i delimično niobijuma istaloženog graničnom difuzionom strujom.



Slika 4.2.3.2.9. Promena potencijala Au elektrode pri „otvorenom kolu“ nakon zadržavanja na $E_f = -100$ mV nametnutog jediničnim potenciostatskim pulsom sa početnog potencijala $E = 1000$ mV; $T = 200$ °C.

Tabela 4.2.3.4. *Potencijali tačaka prevoja na krivama promene potencijala „otvorenog kola“ sa vremenom rastvaranja elektrotaloženih Nb i Al na zlatu iz $AlCl_3 + NaCl$ u kome je anodno rastvoren niobijum ($T = 200\text{ }^\circ C$).*

<i>Elektroda</i>	<i>Broj tačaka</i>	<i>E [mV vs. Al]</i>
Au	I	- 15
	II	180
	III	380
	IV	790

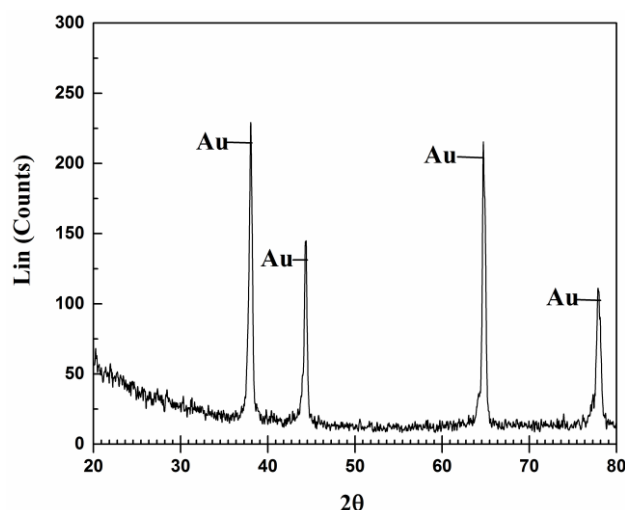
Dijagram zavisnosti potencijala radne elektrode od vremena tokom rastvaranja aluminijuma i niobijuma sa radne elektrode, istaloženih potenciostatskim pulsom, dobijen merenjem pri „otvorenom kolu“ na temperaturi od $200\text{ }^\circ C$ prikazan je na sl. 4.2.3.2.9 i tabeli 4.2.3.4. Na dijagramu se mogu redovno uočiti tri „kolena“, a ređe četiri, čije vrednosti potencijala su u skladu sa vrednostima anodnih pikova dobijenih primenom linearne cikličke voltometrije. Svako od tih „kolena“ bi trebalo da predstavlja ravnotežni potencijal faze formirane na površini elektrode i njenih jona u rastopu. Kao što se vidi, dobijeni rezultati primenom ove metode su u dobrom slaganju sa ostalim elektrohemijskim eksperimentima.

Rezultati dobijeni u elektrohemijskim eksperimentima ukazuju na to:

- da na potencijalima pozitivnijim od $\approx 300\text{ mV}$ dolazi do elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalu (UPD – underpotential deposition) i formiranja Al/Au legure [135, 136] koje se rastvaraju na potencijalima bliskim vrednostima od $\approx 750\text{ mV}$;
- da na potencijalima bliskim $\approx 300\text{ mV}$ počinje redukcija Nb (V) u Nb (IV) i/ili Nb (III) [193-203, 262]. Suprotni proces odigrava se na potencijalima pozitivnijim od $\approx 350\text{ mV}$. Ovi procesi su reverzibilni;
- da pri potencijalima bliskim vrednosti od $\approx 170\text{ mV}$ počinje proces redukcije Nb jona u metalni niobijum i njegovo taloženje. Rastvaranje istaloženog niobijuma odigrava se na potencijalima pozitivnijim od $\approx 200\text{ mV}$;
- da na potencijalima negativnijim od $0,0\text{ mV}$ dolazi do elektrotaloženja aluminijuma koje je praćeno pridruženim taloženjem niobijuma (brzinom koja je definisana graničnom gustinom difuzione struje). Aluminijum i legure Al/Nb nastale zajedničkim taloženjem rastvaraju se na potencijalima pozitivnijim od $0,0\text{ mV}$.

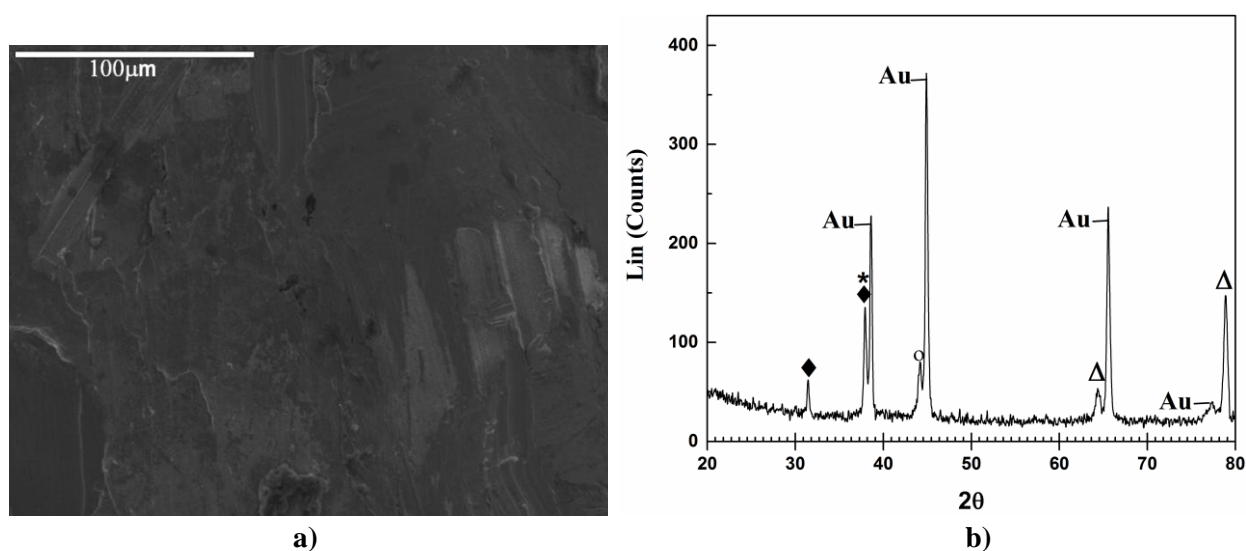
Boljem razumevanju rezultata dobijenih elektrohemijskim metodama doprineli su rezultati SEM, EDS, XRD i AFM analiza površine radne elektrode nakon obavljenog elektrotaloženja.

Na slici 4.2.3.2.10. prikazan je XRD difraktogram radne elektrode koja je bila izložena dejstvu katodne prenapetosti na 300 mV , 6 h. Uočljivi su samo pikovi koji pripadaju podlozi tj. zlatu.

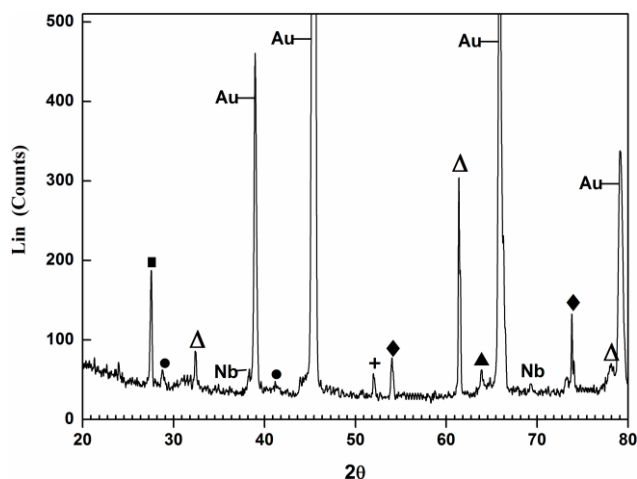


Slika 4.2.3.2.10. XRD analiza površine Au elektrode, nakon 6 h delovanja potencijala $E = 300 \text{ mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$: Au [263].

Na slici 4.2.3.2.11.a. prikazani su rezultati dobijeni SEM tehnikom kao i difraktogrami dati na 4.2.3.2.11.b i 4.2.3.2.12, snimljeni na elektrodi od zlata nakon primenjenog potenciostatskog pulsa u predelu potpotencijala aluminijuma i početka taloženja niobijuma. Tako se nakon 4 sata zadržavanja radne elektrode na potencijalu od 150 mV u formiranoj površini mogu naći Al-Au legure nastale interdifuzijom između aluminijuma elektrotaloženog pri potpotencijalu i zlata [135, 136], ali i legure Al-Nb nastale sličnim procesima između Nb i Al na površini zlata.

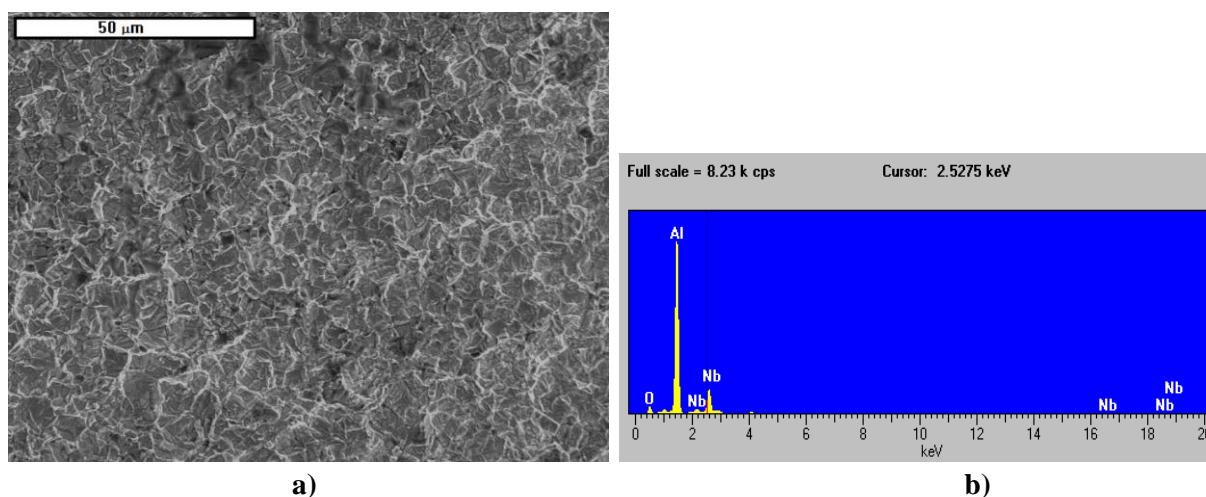


Slika 4.2.3.2.11. **a)** SEM fotografija površine Au elektrode snimljene nakon 4 h delovanja potencijala $E = 150 \text{ mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; (uvećanje 1000x); **b)** XRD analiza uzorka površine prikazanog pod a): Au [263]; (♦)- Au_2Nb_3 [264]; (*)- AlNb_3 [252]; (o)- AlAu_2 [265]; (Δ)- AlNb_2 [266].



Slika 4.2.3.2.12. XRD analiza površine Au elektrode, nakon 5 h delovanja potencijala $E = 100 \text{ mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$: **Au** [263]; (■)-AlAu [267]; (●)-AlAu₄ [268]; (Δ)-AlNb₂ [266]; **Nb** [250]; (+)-Au₂Nb [269]; (◆)-Au₂Nb₃ [264]; (▲)-NbO₂ [254].

Na slici 4.2.3.2.12 prikazan je difraktogram površine radne elektrode nakon pet sati delovanja potencijala od 100 mV. Ovog puta uočljivo je prisustvo i metalnog niobijuma pored niza Nb-Au i Nb-Al legura.

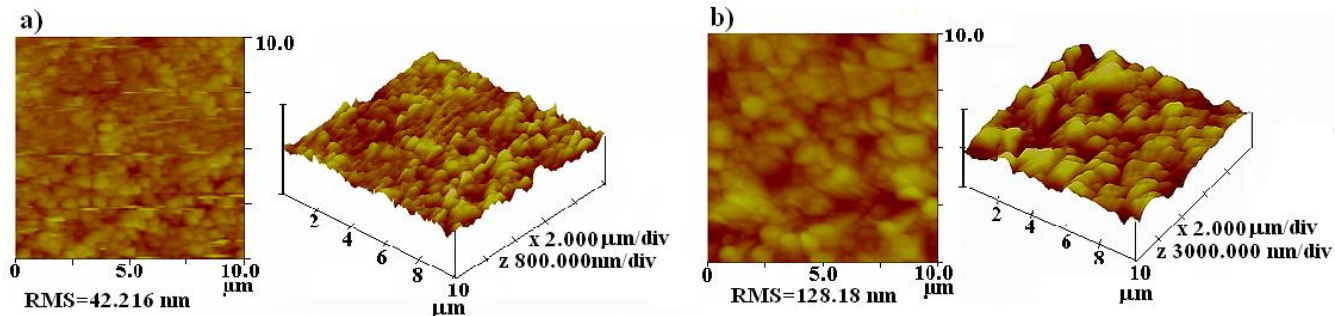


Slika 4.2.3.2.13. **a)** SEM fotografija površine Au elektrode snimljena nakon 2 h delovanja potencijala $E = -50 \text{ mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$; uvećanje 300x; **b)** EDS analiza površine uzorka prikazanim pod a).

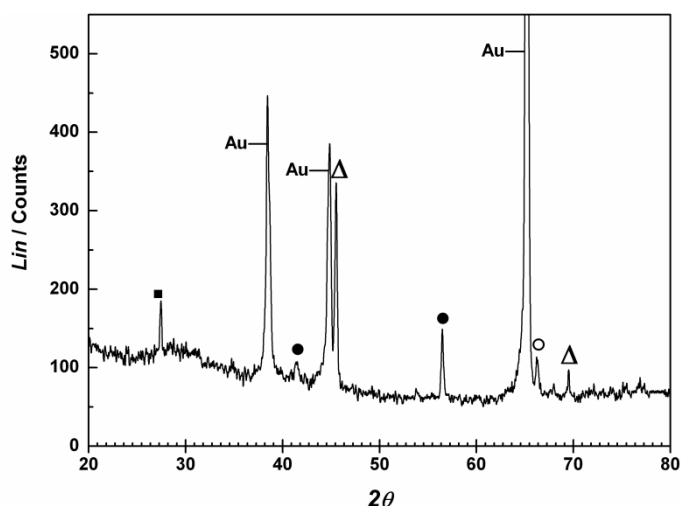
Tabela 4.2.3.5. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.2.3.2.13.

Element	Tip	Element	Atomski	
	spektra	(%)	(%)	
Nb	L	ED	6,22	3,43
Al	K	ED	57,09	48,51
O	K	ED	36,69	48,06
Ukupno			100	100

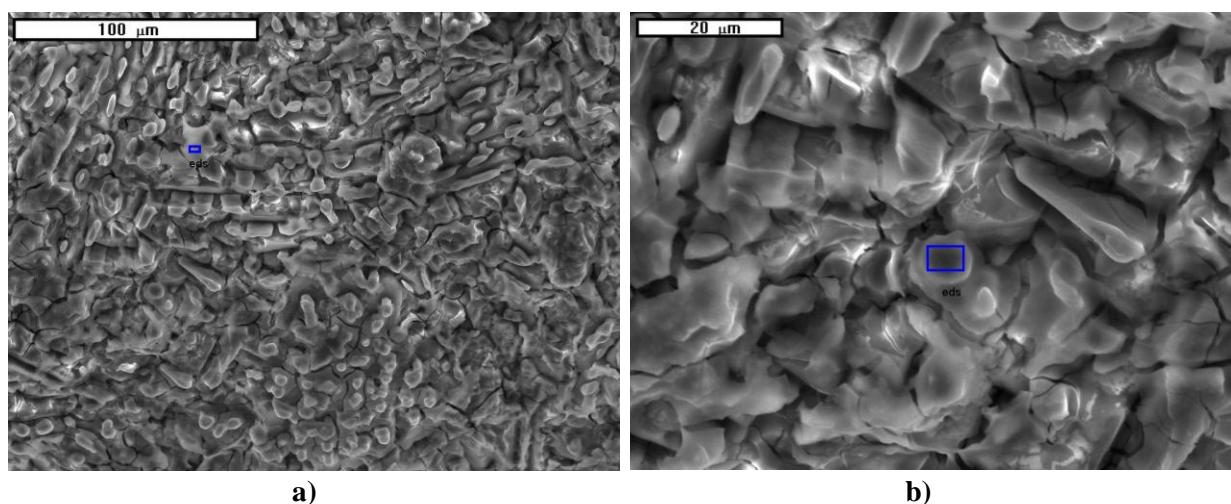
Na slici 4.2.3.2.13 i u tabeli 4.2.3.5 prikazani su rezultati dobijeni skenirajućim elektronskim mikroskopom i analizom energetske disperzivne spektroskopije na radnoj elektrodi (Au) na kojoj je primenjen potenciostatski puls u području aluminijumovog i niobijumovog natpotencijala (- 50 mV) u trajanju od 2 h. Dobijeni rezultati potvrđuju pretpostavku da se aluminijum i niobijum elektrotalože iz upotrebljenih rastopa. Izgled površine zlatne elektrode (dvodimenzionalni i trodimenzionalni) pre i nakon dejstva potenciostatskog pulsa pri istim uslovima u oblasti natpotencijala aluminijuma i niobijuma, kao i porast hrapavosti površine radne elektrode, nastale usled primene navedenog pulsa, dobijeni su metodom mikroskopije AFM i prikazani su na slici 4.2.3.2.14. Analiza istog uzorka difrakcijom X - zraka, data je na slici 4.2.3.2.15. Pri zadatim uslovima formiraju se tri legure Al-Au i jedna legura Al-Nb, ali se pik metalnog aluminijuma ne izdvaja.



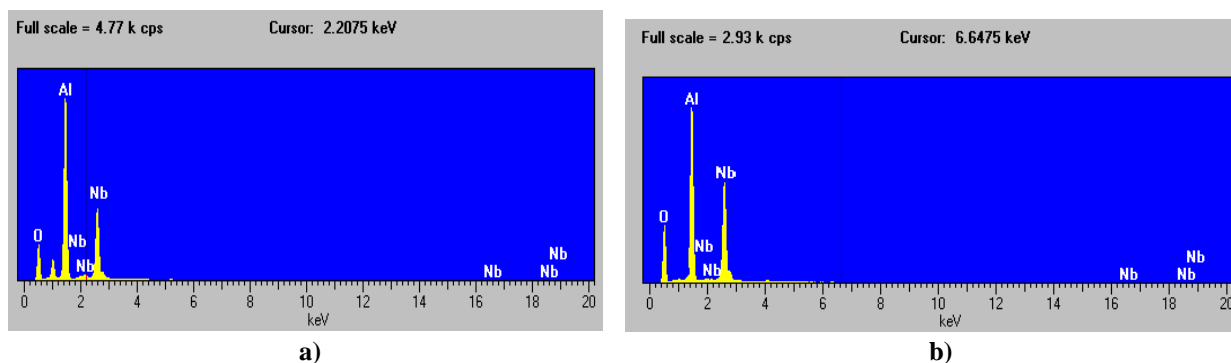
Slika 4.2.3.2.14. 2D (pogled odozgo) i 3D (pogled sa strane) izgled površine Au elektrode snimljene metodom AFM; **a)** pre ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$); **b)** nakon 2 sata delovanja potencijala $E = -50\ \text{mV}$ ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200\ \text{°C}$, ($10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m} \times 1,5\ \mu\text{m}$).



Slika 4.2.3.2.15. XRD analiza površine radne elektrode od Au, nakon 2 h delovanja potencijala $E = -50$ mV ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200$ °C; **Au** [263]; (■)-AlAu [267]; (●)-AlAu₄ [268]; (○)-AlAu₂ [265]; (Δ)-AlNb₂ [266].



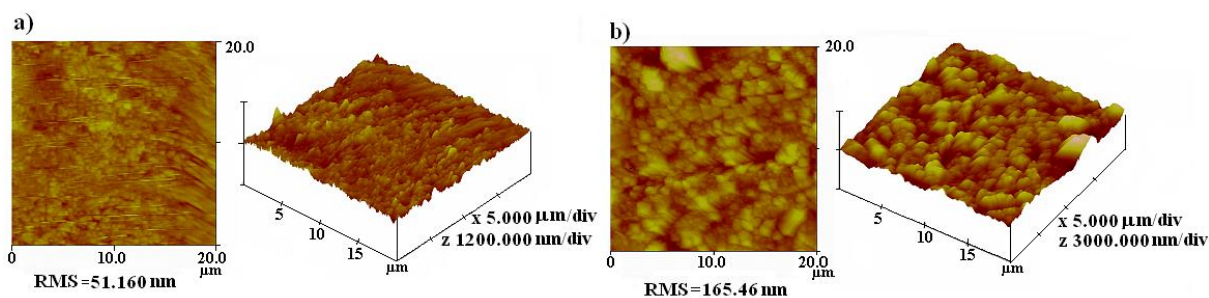
Slika 4.2.3.2.16. SEM fotografije površine Au elektrode snimljene nakon 1 h delovanja potencijala $E = -100$ mV ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ rastopu kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200$ °C; **a)** uvećanje 500x; **b)** uvećanje 1500x.



Slika 4.2.3.2.17. EDS analiza površine uzorka prikazanih na sl. 4.2.3.2.16. **a)** odnosno **b)**.

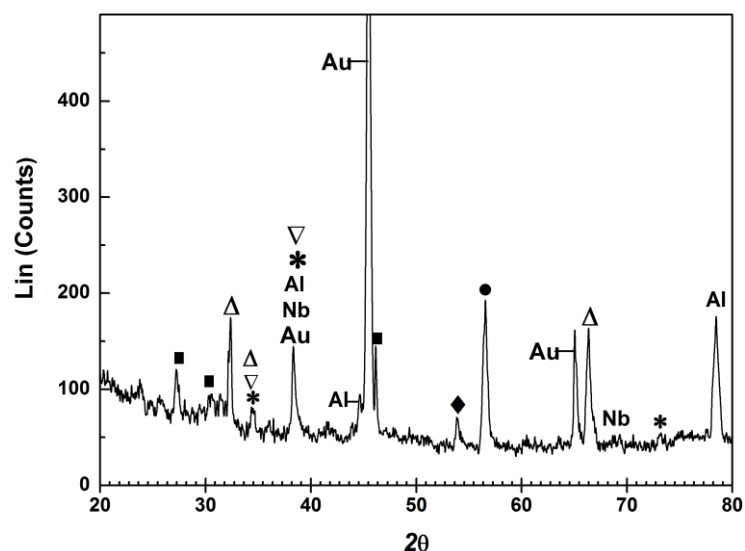
Tabela 4.2.3.6. EDS analiza površine uzorka prikazanog na sl. 4.2.3.2.17. b)

Element	Tip	Element	Atomski
	spektra	(%)	(%)
Nb	L	ED	3,13
Al	K	ED	56,79
O	K	ED	40,08
Ukupno			100



Slika 4.2.3.2.18. 2D i 3D izgled površine Au elektrode snimljene AFM metodom; **a)** čista podloga - Au ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$); **b)** nakon nametnutog pulsa katodne prenapetosti $E = -100\ \text{mV}$ u trajanju od 1 h, pri $T=200\ \text{°C}$ u rastopu $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ u kome je anodno rastvoren Nb ($20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$).

Katodnije u području većeg aluminijumovog natpotencijala rezultati dobijeni SEM i EDS metodom na Au elektrodi nakon primene potenciostatskog pulsa od $-100\ \text{mV}$ u trajanju od 1 h predstavljani su na slikama 4.2.3.2.16 i 4.2.3.2.17 kao i u tabeli 4.2.3.6. Izgled površine radne elektrode (dvodimenzionalni i trodimenzionalni) pre i nakon dejstva potencistatskog pulsa pri istim uslovima u oblasti natpotencijala aluminijuma kao i porast hrapavosti površine radne elektrode, nastale usled primene navedenog pulsa, dobijeni metodom AFM prikazani su na slici 4.2.3.2.18. Analiza sastava dobijenih legura istog uzorka difrakcijom X - zraka, data je na slici 4.2.3.2.19. Na ovom difraktogramu pored četiri Al-Nb legure i dve Al-Au legure vidljivi su i pikovi koji identifikuju prisustvo metalnog aluminijuma i metalnog niobijuma.



Slika 4.2.3.2.19. XRD analiza površine Au elektrode, nakon 1h delovanja potencijala $E = -100$ mV ostvarenog jediničnim potenciostatskim pulsom u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$ u kome je anodno rastvoren Nb; $T = 200$ °C; **Au** [263]; (■)-AlAu [267]; (Δ)-AlNb₂ [266]; (▽)-AuNb₃ [270]; (*)-AlNb₃ [252]; **Nb** [250]; **Al** [255]; (◆)-Au₂Nb₃ [264]; (●)-AlAu₄ [268].

Tabela 4.2.3.7. Vrednosti ravnotežnih potencijala procesa formiranja i rastvaranja faza pri elektrotaloženju niobijuma i aluminijuma na Au elektrodi određeni na osnovu polarizacionih krivih dobijenih u ekvimolarnom rastopu $AlCl_3 + NaCl$ u kome je anodno rastvoren niobijum.

<i>Elektroda</i>	<i>Tranzicija</i>	<i>E (Od katodnih vrednosti ka anodnim)</i>	<i>E (Od anodnih vrednosti ka katodnim)</i>
Au	$Al^{3+} \leftrightarrow Al$	- 30 mV vs. Al	- 30 mV vs. Al
	?	50 mV vs. Al	- 15 mV vs. Al
	?	150 mV vs. Al	240 mV vs. Al
	?	380 mV vs. Al	
	?	480 mV vs. Al	
	?	95 mV vs. Al	1010 mV vs. Al

EDS analize prikazane na slikama 4.2.3.2.13 i 4.2.3.2.17 a i b pokazuju rezultate koji su u saglasnosti sa prethodno iznetim. Uočljivo je da intenzitet pikova koji odražavaju prisustvo Nb i Al u površinskom sloju u površini radne elektrode nakon primenjenih elektrotaloženja raste sa pomeranjem potencijala elektrotaloženja prema negativnijim vrednostima. Zajednička osobina za sve tri primenjene katode (staklasti ugljenik, platina i zlato) je da je koncentracija detektovanog niobijuma (atomske procenati) u dobijenom talogu najveća kada je potencijal elektrotaloženja oko 0,0 mV (tabele 4.2.1.4, 4.2.1.5, 4.2.3.5, slika 4.2.2.2.8). Kako je potencijal taloženja bio katodniji, i/ili vreme taloženja duže, koncentracija niobijuma se značajno smanjivala, a koncentracija aluminijuma se drastično povećavala (tabele 4.2.1.6, 4.2.3.6, slika 4.2.2.2.9). Ovo implicira da je brzina procesa taloženja aluminijuma veća od brzine procesa taloženja niobijuma, što nalazi potvrdu u rezultatima dobijenim primenom tehnike cikličke voltametrije.

U prilog ovakvoj pretpostavci idu i rezultati dobijeni na polarizacionim krivama pri promeni potencijala iz područja natpotencijala Al ka anodnom smeru pri čemu dolazi do više promena smera polarizacione krive (tabela 4.2.3.7) koji bi trebalo da označavaju ravnotežne potencijale formiranih faza prilikom delovanja katodnih prenapetosti. Takođe, ove tvrdnje potvrđuju i voltamogrami dobijeni sa porastom vremena zadržavanja katodnog graničnog potencijala u području aluminijumovog potpotencijala kao i natpotencijala. Uočljivo je da dolazi do povećanja količine naelektrisanja ograničene anodnim strujnim talasima što znači i povećanje količine rastvorenog prethodno elektrotaloženog niobijuma i aluminijuma (tabela 4.2.3.3.). Ovakvi podaci potvrđuju pretpostavku elektrotaloženja niobijuma i aluminijuma iz korišćenog rastopa na zlatu pri zadatim uslovima.

Kao što se vidi, metode SEM, EDS, AFM i XRD primenjene pri analizi uzoraka u ovom rastopu, nedvosmisleno potvrđuju da dolazi do taloženja niobijuma i aluminijuma kao i do formiranja legura. Takođe, pokazano je da se izborom potencijala taloženja može uticati na sastav formiranih legura.

Difuzija Nb i Al, istaloženih pri potpotencijalu međusobom i sa zlatnom podlogom odgovorna je za formiranje ovih legura. Poznato je da je hemijska veza prelaznih metala (Nb) i s-p metala (Al) jaka i prema Nb-Al faznom dijagramu konačna rastvorljivost Al u Nb je oko 8 at.% Al [271]. Stoga prema XPS rezultatima difuzija atoma ne može biti zanemarena. Maksimalna rastvorljivost Al u Nb je između 15 at.% i 23 at.% i značajno raste sa povećanjem temperature [272], čvrsta rastvorljivost Nb u aluminijumu je ograničena na 20 at.% pri peritektičkoj temperaturi i povećava se manje od 0,1% na 600 K (327 °C) [273]. Homogeni opseg za AlNb_3 je takođe vrlo ograničen, dok AlNb_2 homogeni opseg je oko ≈ 65 do 75 at. % Nb. AlNb_2 je jedina posmatrana faza koja ima opseg homogenosti [272]. U skorije vreme neki autori su predložili reviziju Nb-Al ravnotežnog faznog dijagrama zbog transformacije Nb_3Al i Nb_2Al eutektikuma u bcc (body-centred cubic packing) Al-Nb čvrstom rastvoru. Treba reći da se najbolje superprovodne osobine Nb_3Al strukture mogu dobiti samo za stehiometrijski sastav Nb-Al ravnotežne faze kada A15 faza ima približno oko 25 at. % Al [274].

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je da se ustanovi da li dolazi do elektrohemijskog taloženja niobijuma i aluminijuma iz hlorauminatnih rastopa obogaćenih niobijumom na podlogama od staklastog ugljenika, platine i zlata. Nadalje, ako dolazi do rečenog taloženja, da li pri tome dolazi i do formiranja legura niobijuma sa izabranim podlogama kao i da li dolazi do formiranja legura niobijuma sa zajednički taloženim aluminijumom. I na kraju, ako dolazi do ovakvog taloženja cilj je bio da se navedeni fenomeni ostvare na što nižim temperaturama.

Niobijum i aluminijum su elektrohemijski taloženi na staklastom ugljeniku, platini i zlatu pri 200 °C, pod atmosferom argona, iz rastopa napravljenog od ekvimolarne smeše $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ kojoj je dodat niobijum.

Elektrohemijsko taloženje niobijuma i aluminijuma iz primenjenih rastopa pri potpotencijalima uočeno je na podlozi od zlata. Elektrohemijsko taloženje aluminijuma i niobijuma iz primenjenih rastopa pri potpotencijalu na zlatu prethodi procesima elektrohemijskog taloženja niobijuma i aluminijuma pri natpotencijalima. Prema hipotezi Kolb-a i saradnika [104, 105] taloženje niobijuma pri potpotencijalima na zlatu je verovatno, a taloženje Al na zlatu poznato je od ranije. Rezultat ovih procesa su Nb/Au, Nb/Al i Al/Au legure nastale zajedničkim taloženjem i interdifuzijom istaloženog Nb, odnosno Al i podloge - zlata (AlAu, AlAu₂, AlAu₄, AlNb₂, AlNb₃, Au₂Nb, Au₂Nb₃, AuNb₃, AlNb₃).

Elektrohemijsko taloženje niobijuma iz primenjenih rastopa pri potpotencijalima uočeno je na platini i prethodi procesima elektrotaloženja niobijuma i aluminijuma. Rezultat su formirane Nb/Pt legure nastale interdifuzijom istaloženog Nb i podloge - platine (Nb₃Pt). Pri natpotencijalima aluminijuma na platini dolazi do taloženja metalnog niobijuma, metalnog aluminijuma i zajedničkog taloženja Nb i Al. Kao posledica ovih procesa dolazi i do formiranja legura (AlNb₃, Al₃Pt₅, Nb₃Pt).

Elektrohemijsko taloženje niobijuma iz primenjenih rastopa na izabranim podlogama odigrava se na potencijalima koji su pozitivniji od potencijala elektrotaloženja aluminijuma.

Sve dobijene legure formirane su pri temperaturi od 200 °C što je nekoliko stotina stepeni niže od odgovarajućih temperatura potrebnih da se formiraju termičkim putem.

6. IZVOD

Cilj rada je bio da se ustanovi da li i pod kojim uslovima (potencijalima), iz fluoridnih rastvora i rastopa ekvimolarne smeše aluminijum-hlorida i natrijum-hlorida u koju je dodat niobijum-jon, dolazi do izdvajanja niobijuma na staklastom ugljeniku u rastvorima i na staklastom ugljeniku, platini i zlatu u rastopima. Upotreba zlata ili platine kao radne elektrode u vodenim fluoridnim rastvorima bila bi neproduktivna, jer je natpotencijal izdvajanja vodonika na njima mali, a velika razlika između tog potencijala i katodnijeg potencijala izdvajanja niobijuma veoma bi umanjila verovatnoću elektrohemijskog taloženja niobijuma. Zato je u radu sa kiselim vodenim elektrolitima kao radna elektroda korišćen staklasti ugljenik na kome je natpotencijal izdvajanja vodonika velik.

Niobijumove legure, inače veoma tražene u vasijskoj tehnici, atomskoj tehnici, superprovodnicima, specifičnim poluprovodnicima i sl. formiraju se u posebnim uslovima visokih temperatura, posebnih pritisaka i u odsustvu vlage. Tehnologije dobijanja njegovih legura su skupe i komplikovane. Niobijum metal se dobija iz hloridnih i fluoridnih rastopa na temperaturama iznad 500 – 600 °C. Pri tome je elektrotaloženje niobijuma iz nefluoridnih neorganskih rastopa na čitavom nizu metalnih podloga sa kojima bi pri znatno nižim temperaturama od 500 °C moglo doći i do formiranja binarnih legura nedovoljno istraživano (na primer, niobijum na platini ili niobijum na zlatu). Uticaj vrste i osobina podloge na taloženje metala i pri natpotencijalima i pri potpotencijalima u rastvorima i rastopima još uvek je opisan samo za neke parove metala (ne i za parove niobijum - platina i niobijum - zlato iz neorganskih rastopa), a međusobne interakcije monosloja i/ili taloga deponovanog metala i podloge počele su da se istražuju relativno skoro (u poslednjih tridesetak godina).

Elektrohemijsko taloženje niobijuma iz vodenih kiselih i baznih rastvora u poslednje vreme ponovo se ispituje u potrazi za eventualnim uslovima dobijanja i manjih količina niobijuma na izabranim površinama u svrhu formiranja legura bilo sa podlogom bilo sa naknadno istaloženim drugim metalom ili istovremenim taloženjem. Ovo postaje sve aktuelnije sa porastom potrebe za metalnim materijalima (legurama i kompozitima) veoma posebnih osobina (superprovodnost, magnetske osobine, fotosenzitivnost, specifična poluprovodnost itd.).

Metali kao što su Al i Nb ne mogu se u vodenim sredinama u potpunosti prevesti iz jonskog oblika u atomski zbog svojih veoma negativnih ravnotežnih potencijala, koji su negativniji od ravnotežnog potencijala vodonika. Međutim u rastopima je to moguće uz posebnu pažnju prema uticajima spoljašnjih faktora (vlage, kiseonika i sl.) koji se eliminišu radom u inertnoj atmosferi (uvođenjem azota, argona i sl.). Među objavljenim rezultatima istraživanja iz neorganskih rastopa (Li, Na, K, Ca, Cs hloridi i fluoridi i njihove kombinacije) i iz jonskih rastvora malo ili nimalo pažnje posvećeno je mogućem elektrotaloženju niobijuma pri potpotencijalima (UPD - underpotential deposition - razlika između pozitivnijeg potencijala istaloženog monosloja jednog metala na drugom metalu i reverzibilnog Nernstovog potencijala za isti metal na istoj podlozi) i/ili formiranju legura niobijuma pri elektrohemijskom taloženju.

Naravno, temperatura pri kojoj je postojan potreban rastop niobijuma, kao i mogućnost da se pri elektrotaloženju niobijum uključi u leguru sa metalnom podlogom (izabranom radnom elektrodom) u nanoprocesima koji se odigravaju u zoni njihovog dodira, dovelo bi do sintetizovanja dva procesa (dobijanja i legiranja) u jedan.

Eksperimenti u kiselim fluoridnim rastvorima vršeni su u: 0,01M Nb + 2M H₂SO₄ + 1,4 M HF + 0,8M HNO₃; 0,02M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃; 0,05M Nb + 1M H₂SO₄ + 0,7M HF + 0,4M HNO₃; 0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO₃ u kojima je kao referentna elektroda korišćena ZKE.

Eksperimenti u rastopima obavljani su u: 0,02M Nb₂O₅ + 0,19M AlCl₃ + 0,19M NaCl; (1,5 x 10⁻⁴M - 8,6 x 10⁻³M) Nb + 0,19M AlCl₃ + 0,19M NaCl u kojima se kao referentna elektroda koristio aluminijum pri radnoj temperaturi od 200 °C i pod atmosferom argona.

Polirane elektrode staklastog ugljenika i polirane i hemijski nagrižene radne elektrode zlata i platine bile su unošene u rastvor ili rastop gde su bile podvrgnute jednoj od izabranih elektrohemijskih metoda ispitivanja procesa nanošenja taloga niobijuma, odnosno aluminijuma, pri natpotencijalima ili pri potpotencijalima. Ciklička voltometrija je pokazala prisustvo ili odsustvo redukcionih i oksidacionih procesa na ispitivanoj radnoj elektrodi, potencijali pri kojima su se zapaženi procesi odigravali dali su indiciju o tome koje su se vrste redukovale, odnosno oksidovale, međusobni odnos redukcionih i komplementarnih oksidacionih talasa ukazali su na to da li se radilo o formiranju ili rastvaranju faze. Polarizaciona merenja i metoda „otvorenog kola” dopunile su saznanja o potencijalima na kojima nastaju i rastvaraju se primećene faze, potenciostatske pulsne metode su otkrivale količinu i oblik istaloženog metala. SEM i AFM analize su prikazale izgled i morfologiju površina radnih elektroda, a XRD i EDS metode su identifikovale formiranu fazu i njen hemijski sastav. Ovako dobijeni rezultati su dali odgovore na pitanja: da li se i pri kojim uslovima u izabranim sistemima elektrotaloži niobijum i da li sa podlogom pravi legure, da li i pod kojim uslovima dolazi do istovremenog taloženja niobijuma i aluminijuma i da li se tada formiraju legure.

U upotrebljenim rastvorima povećanje koncentracije niobijuma i smanjenje koncentracije sumporne kiseline pomeraju ravnotežni potencijal radne elektrode od staklastog ugljenika ka negativnijim vrednostima (od 650 ka 460 mV vs ZKE). Rezultati dobijeni na staklastom ugljeniku cikličkom voltametrijom u sva četiri ispitivana rastvora pokazuju dva redukciona strujna talasa, a na potencijalima negativnijim od - 700 mV i dodatni nagli porast gustine struje. U anodnom delu voltamograma, kao odgovori, javljaju se jedan veći i razvučeniji talas sa više maksimuma, ili dva oksidaciona strujna talasa. Snimljeni polarizacioni dijagrami u istim vodenim elektrolitima, za raspon potencijala od 500 mV do - 500 mV i nazad, pokazuju reverzibilne potencijale po vrednosti slične vrednostima potencijala vrhova anodnih strujnih talasa. Snimanje promene potencijala „otvorenog kola“ radne elektrode nakon zadržavanja te elektrode neko vreme na potencijalima negativnijim od potencijala vrhova redukcionih strujnih talasa, pokazali su dva kolena - prevoja i to na potencijalima gotovo identičnim potencijalima vrhova anodnih strujnih talasa. Dobijeni talog na radnoj elektrodi od staklastog ugljenika javlja se u vidu tankog crnog sloja, koji je delimično kristaličan, čija EDS analiza ukazuje na prisustvo niobijuma, kiseonika i ugljenika.

Dakle, rezultati sugerišu da: pri promeni potencijala radne elektrode od 500 mV u negativnu stranu (a negativnijim od 0,0 mV) dolazi do simultanog odvijanja procesa redukcije niobijumovih, vodonikovih, hidroksidnih, nitratnih i sulfatnih jona, što u baznoj sredini formiranoj u neposrednoj blizini radne elektrode dovodi do nastanka nekoliko niobijumovih oksida i oksihidroksida na njenoj površini; mada dolazi do redukcije niobijumovih jona nema čvrstih dokaza da se njihova redukcija odvija do formiranja održivih nakupina metalnog niobijuma; pri promeni radnog potencijala u pozitivnom smeru (pri potencijalima pozitivnijim od onih pri kojima se predhodno formiraju redukcionni strujni talasi) dolazi do zajedničkog odvijanja

oksidacije niobijumovih jona nižeg oksidacionog stepena i dodatno se formiraju niobijumovi oksidi.

Izmereni reverzibilni potencijal staklastog ugljenika u rastopu u koji je niobijum unesen rastvaranjem Nb_2O_5 iznosio je ≈ 1320 mV vs. Al pri 200°C . Prvi korak redukcije, snimljen cikličkom voltametrijom, najverovatnije Nb (V) u Nb (IV), pojavljuje se na oko 380 mV, dok se drugi korak Nb (IV) u Nb (0) javlja na oko -200 mV. Čini se da je elektrotaloženje niobijuma u ovom rastopu pri potencijalima od -100 mV do -400 mV pod zadatim uslovima i bez mešanja elektrolita kontrolisano difuzijom. Početak taloženja aluminijuma javlja se pri potencijalima negativnijim od -300 mV i verovatno je da se aluminijum i niobijum pri katodnim natpotencijalima većim od -300 mV zajednički talože.

U rastopu u koji je Nb unesen anodnim rastvaranjem, reverzibilni potencijal staklastog ugljenika iznosio je ≈ 1140 mV pri 200°C . Elektrohemijsko taloženje metalnog niobijuma na staklastom ugljeniku u upotrebljenom rastopu pri temperaturi od 200°C počinje na potencijalu bliskom vrednosti ≈ 120 mV. To se najverovatnije odigrava redukcijom Nb (IV) ili jona nekog nižeg oksidacionog stanja jer se u rasponu potencijala od 700 mV do 300 mV, na voltamogramima može uočiti redukcionni strujni talas (bez odgovarajućeg anodnog odgovora) koji najverovatnije predstavlja redukciju Nb (V) jona u neko niže oksidaciono stanje. Na potencijalima negativnijim od -25 mV započinje taloženje aluminijuma i pri negativnijim potencijalima Al i Nb se zajednički talože.

Reverzibilni potencijal elektrode od platine, na temperaturi od 200°C , u rastopu u koji je Nb unesen rastvaranjem Nb_2O_5 iznosio je ≈ 1360 mV. Na osnovu dobijenih rezultata i dostupne literature može se pretpostaviti da se redukcija niobijuma na platini u ovom rastopu i na 200°C odvija u dva koraka Nb (V) \rightarrow Nb (IV) (na potencijalima negativnijim od 0,0 mV) i Nb (IV) \rightarrow Nb (0) (na potencijalima negativnijim od -300 mV). Međutim, kako je već sugerisano u literaturi, tačan mehanizam odvijanja redukcije teško je odrediti, jer zbog prisustva kiseonika postoji mogućnost dimerizacije i formiranje klastera sa niobijumovim jonima kao i sa jonima prisutnim u rastopu.

Izmereni reverzibilni potencijal platine na temperaturi od 200°C , u rastopu u koji je niobium unesen anodnim rastvaranjem iznosio je ≈ 1060 mV. Potencijal blizak vrednosti od 150 mV se može smatrati reverzibilnim potencijalom niobijuma u upotrebljenom sistemu. Dobijeni su eksperimentalni podaci koji ukazuju na elektrohemijsko taloženje niobijuma na platini u upotrebljenom sistemu pri potpotencijalima. Pri potencijalima negativnijim od 150 mV, ali pri vrednostima pozitivnijim od potencijala početka elektrohemijskog taloženja aluminijuma, -50 mV, dolazi do taloženja niobijuma i formiranja Nb_3Pt legure. Pojava Nb_3Pt legure pri niobijumovim potpotencijalima (pozitivniji od 150 mV) i natpotencijalima (negativnije od 150 mV) može se objasniti samo interdifuzijom između elektrohemijski istaloženog niobijuma i podloge – platine. Ono što je posebno interesantno jeste činjenica da se ovim procesom dobijaju na 200°C Nb/Al legure koje se inače termičkim putem ne mogu dobiti na temperaturama manjim od 1700°C . Legura Nb_3Pt smatra se strukturom koja je superprovodna na visokoj temperaturi (9,2 K). Na potencijalima koji su nešto negativniji od -50 mV dolazi do elektrohemijskog taloženja metalnog niobijuma, metalnog aluminijuma i formiranja Nb/Pt i Al/Pt legura: AlNb_3 , Al_3Pt_5 , Nb_3Pt . Nb/Al legure formiraju se zajedničkim taloženjem niobijuma i aluminijuma. Pri tome je moguće kontrolisati koncentraciju niobijuma u leguri preko granične gustine struje taloženja Nb i tako određivati odnos Al i Nb u leguri. Inače, očekuje se da će legure bazirane na Pt-Nb-Al sistemu zameniti postojeće materijale od kojih se prave turbine

za mlazne avionske motore i koristiti kao elektrokatalizatori za oksidaciju goriva koji su veoma otporni na CO.

Izmereni reverzibilni potencijal radne elektrode od zlata u rastopu u koji je Nb dodat rastvaranjem Nb_2O_5 iznosio je ≈ 1400 mV. Na osnovu rezultata i dostupne literature može se pretpostaviti da se redukcija do metalnog oblika ($\text{Nb (V)} \rightarrow \text{Nb (IV)} \rightarrow \text{Nb (0)}$) i naknadna oksidacija niobijumovih vrsta u primenjenom rastopu na 200°C odvijaju u najmanje dva koraka. Pri tome je tačan mehanizam odvijanja redukcije i oksidacije teško odrediti iz ranije navedenih razloga izazvanih prisustvom više oblika prisustva kiseonika. Na potencijalima negativnijim od -600 mV na radnoj elektrodi dolazi do zajedničkog elektrohemijskog taloženja niobijuma i aluminijuma.

U rastopima u koje je Nb unosen anodnim rastvaranjem, reverzibilni potencijal zlata na temperaturi od 200°C iznosio je ≈ 1300 mV. Na potencijalima pozitivnijim od ≈ 300 mV dolazi do elektrotaloženja aluminijuma pri potpotencijalu (UPD – underpotential deposition) i formiranja Al/Au legura koje se rastvaraju na potencijalima bliskim vrednostima od ≈ 750 mV. Pri potencijalima bliskim ≈ 300 mV počinje redukcija Nb (V) u Nb (IV) i/ili Nb (III), a suprotni proces odigrava se na potencijalima pozitivnijim od ≈ 350 mV. Ovi procesi su reverzibilni. Pri potencijalima bliskim vrednosti od ≈ 170 mV počinje proces redukcije Nb jona u metalni niobijum i njegovo taloženje, a rastvaranje istaloženog niobijuma odigrava se na potencijalima pozitivnijim od ≈ 200 mV. Pri potencijalima negativnijim od 170 mV, ali pozitivnijim od reverzibilnog potencijala aluminijuma u datom sistemu, $0,0$ mV, na zlatnoj elektrodi formiraju se legure: AlAu, AlAu₂, AlAu₄, AlNb₂, AlNb₃, Au₂Nb, Au₂Nb₃. Pojava Al/Au i Al/Nb legura pri ovim potencijalima ukazuje na postojanje elektrohemijskog taloženja Al na Au pri potpotencijalima i njihovog mešanja interdifuzijom kako sa podlogom tako i sa istaloženim niobijumom. Na potencijalima negativnijim od $0,0$ mV dolazi do elektrotaloženja aluminijuma koje je praćeno pridruženim taloženjem niobijuma. Legure Al/Nb nastale zajedničkim taloženjem dva metala, međusobnom interdifuzijom i interdifuzijom između istaloženog materijala i podloge formirane su legure: AlAu₄, AlAu₂, AlNb₂, AlAu, AuNb₃, AlNb₃, Au₂Nb₃.

7. SUMMARY

The aim of this study was to determine whether and under what conditions (potentials) there can be deposition of niobium on glassy carbon from the fluoride solutions and glassy carbon, platinum and gold substrate from melts made of equimolar mixture $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ to which niobium-ion was added. To use gold or platinum working electrode in aqueous fluoride solutions would be counterproductive, because hydrogen evolution overpotential on them is small. A large differential between this potential and the potential of niobium deposition would minimize the likelihood of electrochemical deposition of niobium. Therefore, in acidic aqueous electrolytes, a glassy carbon working electrode with great hydrogen evolution overpotential was used. Niobium electrodeposition, from the solutions and the melts, followed by aluminium deposition and codeposition of both metals with possible alloys formation, was expected on amorphous conducting substrate of vitreous carbon. In the case of a possible electrodeposition of niobium onto platinum and gold electrodes from the melts, alloy formation of niobium with the substrates and simultaneously deposited aluminium was realised as expected.

Niobium alloys, in substantial demand in space technologies, atomic engineering, superconductors, semiconductors and similar, are formed under special conditions of high temperatures, specific pressures and absence of moisture. Production technologies of these alloys are expensive and complex. Niobium metal is obtained from chloride and fluoride melts at temperatures above $500 - 600\text{ }^\circ\text{C}$. However, electrodeposition of niobium from fluorideless inorganic melts onto a variety of metal substrates with which could lead to formation of binary alloys at much lower temperatures than $500\text{ }^\circ\text{C}$ has not been investigated extensively (for example: niobium or niobium - platinum or niobium on gold). Influence of type and properties of the substrate on metal electrodeposition under overpotentials or underpotentials from solutions or melts has been described only for some metal pairs in literature (but not pairs niobium - platinum and niobium - gold pairs from inorganic melts). Monolayer interaction between deposited metal and/or the substrate has become a subject of research relatively recently (in the last thirty years).

Electrodeposition of niobium from acidic and basic water solutions was recently re-examined in a search for appropriate conditions to obtain small amounts of niobium on chosen substrates. The end goal was to produce alloys with the substrate by subsequently deposited metal or by codeposition. This becomes all the more relevant with the increase in the need for metallic materials (alloys and composites) with very special properties (superconductivity, magnetic properties, photosensitivity, specific semiconductivity, etc.).

Metals such as Al and Nb cannot be fully converted from their ionic into the atomic form in aqueous media because of their equilibrium potentials, which are more negative than the hydrogen equilibrium potential. However, in the melt this is possible with special attention to the effect of environmental factors (moisture, oxygen) which can be eliminated by working in an inert atmosphere (e.g. nitrogen or argon). Among the published research done in inorganic melts (Li-, Na-, K-, Ca-, Cs - chlorides and fluorides, and combinations thereof) and ionic solutions, there is little or no attention devoted to the possibility of underpotential deposition of niobium (electrodeposition of a metal monolayer onto another metal at potentials more positive than its Nernst reversible potential) and formation of alloys during niobium electrochemical deposition.

Of course, the temperature at which the required niobium melt is stable, and the possibility that niobium can, during nanoproceses taking part in the zone of their contact, form an alloy with the metallic substrate (chosen working electrode) could lead to the convergence of the two processes (metal winning and alloy formation) into one.

Experiments in acidic fluoride solutions were carried out in: $0,01\text{M Nb} + 2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1,4\text{M HF} + 0,8\text{M HNO}_3$; $0,02\text{M Nb} + 1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,7\text{M HF} + 0,4\text{M HNO}_3$; $0,05\text{M Nb} + 1\text{M}$

SUMMARY

$\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,7\text{M HF} + 0,4\text{M HNO}_3$; $0,05\text{M Nb} + 0,7\text{M HF} + 0,4\text{M HNO}_3$ and the reference electrode used was SCE.

Experiments in melts were carried out in molten mixtures at $200\text{ }^\circ\text{C}$ under an argon atmosphere: $0,02\text{M Nb}_2\text{O}_5 + 0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl}$; $(1,5 \times 10^{-4}\text{M} - 8,6 \times 10^{-3}\text{M}) \text{Nb} + 0,19\text{M AlCl}_3 + 0,19\text{M NaCl}$. Aluminium was used as the reference electrode in the system.

Polished glassy carbon electrode and polished and chemically etched gold and platinum working electrodes were introduced into the solution or melt. One of the selected electrochemical methods (linear sweep voltammetry, potential step, “open circuit measurements”, potentiodynamic polarization curve) was used to analyse the electrodeposition processes of niobium, or aluminium induced by underpotential or overpotential.

The electrochemical methods showed:

- presence or absence of reduction and oxidation processes on the working electrode;
- potential at which the observed processes took place gave an indication of the species oxidised or reduced;
- relationship between reduction and corresponding oxidation peaks indicated whether a phase was formed or dissolved, polarization curve and “open circuit” measurements added to the information on the potentials at which the observed phases have been formed and dissolved;
- potential step revealed the quantity of the charge used for the observed phase electrodeposition;

Following the application of electrochemical deposition, samples were exposed to SEM, EDS, AFM and XRD techniques. SEM and AFM were used to determine appearance and the morphology of the surface of the working electrode and XRD and EDS methods identified formed phases and their chemical composition. These analyses were chosen to give answers to the questions: whether and under which conditions niobium is electrodeposited and makes alloys with the substrate in the chosen systems, and whether and under which conditions there is simultaneous deposition of niobium and aluminium and if the alloys were formed.

Increase in niobium concentration and reduction in sulfuric acid concentration in used solutions moved equilibrium potential of glassy carbon working electrode to more negative values (from 650 to 460 mV vs SCE). Results obtained on glassy carbon using cyclic voltammetry in all four tested solutions showed two reduction current peaks. At potentials negative to -700 mV a sharp rise in current density was observed. In response, the anodic part of the voltammograms displays one large and wide peak with several maxima or two oxidation current peaks. In the potential range from 500 mV to -500 mV and back, recorded polarization curves showed reversible potentials at values similar to the values of potential maxima of the anode current peaks. “Open circuit” potential-time plots obtained after the working electrode was held for some time at the potentials negative to the potentials of the reduction, current peaks maxima showed two plateaux at the potentials almost identical to the potentials of the anodic current peak maxima. The deposit obtained on the vitreous carbon electrode occurs in the form of a thin partially crystalline black layer for which EDS analysis indicates the presence of niobium, oxygen and carbon.

Thus, the results suggest that:

- changes in the working electrode potential from 500 mV to more negative values (more negative than $0,0\text{ mV}$) lead to processes of simultaneous reduction of niobium, hydrogen, hydroxyl, nitrate and sulfate ions, which in the alkaline environment formed in the vicinity of the working electrode lead to the formation of a number of niobium oxides and oxyhydroxides on its surface,

- although there is a reduction of niobium ions, there is no solid evidence that the reduction leads to the formation of viable clusters of metallic niobium,
- changes in the working potential applied in the positive direction (potentials more positive than those at which the reduction current peaks appear) lead to oxidation of the niobium ions and niobium oxides formation.

Measured reversible potential of glassy carbon in the melt to which niobium has been added by dissolving Nb_2O_5 was ≈ 1320 mV Vs. Al at 200°C . The first LSV recorded reduction step was most probably Nb (V) to Nb (IV) which occurs at ca. 380 mV, while the second step of Nb (IV) reduction to Nb (0) occurs at ca. -200 mV. It appears that niobium electrodeposition from this melt, in the potential range from -100 to -400 mV and no mixing of the electrolyte, is diffusion controlled. Aluminium starts depositing at potentials more negative than -300 mV and it appears that at cathodic overpotentials negative to -300 mV aluminium and niobium deposited together (codeposition).

In the melt to which niobium has been added by anodic dissolution, reversible potential of glassy carbon was recorded as ≈ 1140 mV at 200°C . Electrochemical deposition of metal niobium onto glassy carbon in the used melt at a temperature of 200°C begins at ≈ 120 mV. This most likely occurs by reduction of the Nb (IV) or another ion at a low oxidation state, because in the potential range from 700 mV to 300 mV, voltammograms display a reduction current peak (without an appropriate anodic response) which probably represent reduction of Nb (V) ions into a lower oxidation state. At potentials more negative than -25 mV aluminium deposition initiates and at even more negative potentials, Al and Nb are deposited simultaneously.

At a temperature of 200°C , the reversible electrode potential of platinum, in the melt to which Nb was added by dissolving Nb_2O_5 was measured as ≈ 1360 mV. Based on the obtained results and available literature, it can be assumed that the reduction of niobium on platinum electrode from this melt at 200°C proceeds in two steps: Nb (V) to Nb (IV) (at potentials more negative than 0,0 mV) and Nb (IV) \rightarrow Nb (0) (at potentials more negative than -300 mV). However, as it has been suggested in the literature, the exact mechanism of the reduction is difficult to determine: because of the presence of oxygen, there is possibility of dimerization and cluster formation with niobium ions as well as other ions that are present in the melt.

Measured reversible potential of platinum at 200°C , in the melt to which niobium was added by anodic dissolution was $\approx 1,060$ mV. The potential of close to 150 mV can be considered as a reversible potential of niobium in the system used. Experimental data obtained suggest electrochemical underpotential deposition of niobium onto platinum in the system used. At potentials more negative than 150 mV, but positive to the starting potential of aluminium deposition (-50 mV) niobium deposition and formation of a niobium alloy Nb_3Pt was recorded. The appearance of Nb_3Pt alloy at niobium underpotential (potentials more positive than 150 mV) and niobium overpotentials (potentials more negative than 150 mV) can be explained only by interdiffusion between electrodeposited niobium and the substrate - platinum. It is particularly interesting that this process can deliver niobium/aluminium alloys at 200°C which cannot be obtained by thermal techniques at temperatures lower than 1700°C . Nb_3Pt alloy is considered to be a structure that is superconductive at high temperatures (9,2 K). Potentials slightly more negative than -50 mV at 200°C in the system studied lead to depositions of metallic niobium, metallic aluminium and formation of Nb/Al and Al/Pt alloys: AlNb_3 , Al_3Pt_5 , Nb_3Pt . Nb/Al alloys are formed by simultaneous deposition of niobium and aluminium. It is possible to control niobium concentration in an alloy by Nb deposition current density and thus determine the ratio of Al and Nb in an alloy. It is expected that the alloys based on the Pt-Nb-Al system replace the existing materials that the turbine of jet aircraft engines are made of and, being highly resistant to CO, to be used as electrocatalyst in fuel oxidation.

Measured reversible potential of the gold electrode in the melt to which Nb was added by dissolving Nb₂O₅ was ≈ 1400 mV. Based on the obtained results and available literature, it can be assumed that niobium ions reduction to the metal form (Nb (V) \rightarrow Nb (IV) \rightarrow Nb (0)) and niobium oxidation in the melt used and at 200 °C proceeds in at least two steps. Exact mechanism of niobium ions reduction and niobium metal oxidation is difficult to establish because of impact of oxygen presence in the melt. At potentials more negative than - 600 mV, there was simultaneous overpotential deposition of aluminium and niobium on the working electrode.

In the melts to which Nb was added by anodic dissolution, the reversible potential of gold at of 200 °C was ≈ 1300 mV. At potentials more positive than ≈ 300 mV, aluminium underpotential deposition occurs as well as formation of Al/Au alloys which dissolve at potentials close to ≈ 750 mV. At potentials close to ≈ 300 mV, the reduction of Nb (V) to Nb (IV) and/or Nb (III) is initiated and the opposite process takes place at potentials more positive than ≈ 350 mV. These processes are reversible. At potentials close to ≈ 170 mV the process of further reduction of Nb ions into niobium metal begins and its deposition and dissolution of the deposited niobium takes place at potentials more positive than ≈ 200 mV. At potentials more negative than 170 mV, but still positive to the reversible aluminium potential (0,0 mV) in the given system, alloys like AlAu, AlAu₂, AlAu₄, AlNb₂, AlNb₃, Au₂Nb, Au₂Nb₃ are formed on the gold electrode. Appearance of Al/Au and Al/Nb alloys at these potentials indicates the existence of Al underpotential deposition onto Au and mixing by interdiffusion with the substrate as well as with deposited niobium. At potentials more negative than 0,0 mV aluminium electrodeposition is accompanied by simultaneous deposition of niobium. Al/Nb alloys made by deposition of the two metals, and interdiffusion between the deposited material and the substrate were: AlAu₄, AlAu₂, AlNb₂, AlAu, AuNb₃, AlNb₃, Au₂Nb₃.

8. LITERATURA

- [1] Gorbunova, K. M., Polukarov, Y. M., u: *Advances in electrochemistry and electrochemical engineering*, Vol. 5, Ch. 5., Eds., Tobias, C.W., Delahay, P., New York, Wiley, str. 249-297 (1967).
- [2] Despić, A. R., Jović, V. D., u: *Modern aspects of electrochemistry*, Vol. 27, Ch. 2., Ed. White, R. E., Plenum Press, New York, str. 143-232 (1995).
- [3] Budevski, E., Staikov, G., Lorenz, W. J., *Electrochemical phase formation and growth: an introduction to the initial stages of metal deposition*, Wiley-VCH, Weiheim (1996).
- [4] Budevski, E., Staikov, G., Lorenz, W. J., *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 2559-2574.
- [5] Popov, I. K., Đokic, S. S., Grgur, N. B., *Fundamental aspects of electrometallurgy*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow (2002).
- [6] Paunović, M., u: *Encyclopedia of electrochemistry*, Vol. 5, Ch. 3., Eds., Bard, A.J., Stratmann, M., Wiley-VCH Verlag GmbH and Co., Weiheim, str. 87-158 (2007).
- [7] Gamburg, Y.D., Zangari, G., *Theory and practice of metal electrodeposition*, Springer Science+Business Media, LLC. (2011).
- [8] Nowak, I., Ziolk, M., *Chem. Rev.* **99** (1999) 3603-3624.
- [9] Albrecht, W. W., *Production, properties and application of tantalum, niobium and their compounds*, Lanthanides, Tantalum and Niobium Special Publication No. 7 of the Society for Geology Applied to Mineral Deposits **7** (1989) 345-358.
- [10] Kamat, G. R., Gupta, C. K., *Metall. Trans.*, **2** (1971) 2817-2823.
- [11] Sehra, J. C., Bose, D. K., Jena, P. K., *Trans. Indian Inst. Met.*, **21** (1968) 450.
- [12] Mukharjee, T. K., Kamat, G. R., Guptha, C. K., *JOM*, **22** (1970) 50-53.
- [13] Kumar, T. S., Kumar, S. R., Rao, M. L., Prakash, T. L., *J. Metall.*, Article ID 629341, 6 strana, (2013).
- [14] Hellstern, E., Schultz, L., Bormann, R., Lee, D., *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 1399-1401,
- [15] Kachelmyer, C. R., Rogachev, A. S., Varma, A., *J. Mater. Res.*, **10** (1995) 2260-2270.
- [16] Chou, I., Koss, D. A., Howell, P. R., Ramani, A. S., *Mater. Sci. Eng. A*, **222** (1997) 14-20.
- [17] Loer, W., Hermann, R., Leonhardt, M., Dstephen, D., Bormann, R., *Mater. Sci. Eng. A*, **224** (1997) 53-60.
- [18] Botcharova, E., Heilmaier, M., Freudenberger, J., Kudashov, D., Martin, U., Schultz, L., *J. All. Compd.* **351** (2003) 119-125.
- [19] Sekido, N., Kimura, Y., Miura, S., Wei, F-G., Mishima, Y., *J. All. Compd.* **425** (2006) 223-229.
- [20] Mellors, G. W., Senderoff, S., *J. Electrochem. Soc.* **112** (1965) 266-272.
- [21] Senderoff, S., Mellors, G. W., *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 66-71.
- [22] Sienerth, K. D., Hondrogiannis, E. M., Mamantov, G., *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 1762-1769.
- [23] Kuznetsov, S. A., *Russ. J. Electrochem.* **36** (2000) 509-515.
- [24] Taxil, P., Chamelot, P., Massot, L., Hamel, C., *J. Min. Metall.*, **39B** (2003) 177-200.
- [25] Hussey, C. L., *Electrodeposition of transition metal - aluminum alloys from chloroaluminate molten salts*, Final Report, AFOSR, 1-162, (2000-2004).

- [26] Chirkov, D., Palmieri, V., Rampazzo, V., *Attempts for the electrodeposition of niobium from ionic liquids*, Applied, general and interdisciplinary physics, INFN-LNL Report 234, 105-106 (2011).
- [27] Wixtrom, I. A., Buhler, E. J., Reece, E. C., Abdel-Fattah, M. T., ECS Transaction **50** (2012) 225-228.
- [28] Fischer, J., Mann, M., Prout, B., Leadbetter, K., Kadink, M., Siks, D., *Galvanostatic tests concerning electrodeposition of niobium (Nb) in technical setup with different ionic liquid based electrolytes*, UND Engineering AEM Center, Annual Report, No. 130410 JKF (2013).
- [29] Kolb, D. M., u: *Advances in electrochemical science and engineering*, Vol.7. Eds., Alkire, R. C., Kolb, D. M., Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [30] Nernst, W., Z. Phys. Chem. **4** (1899) 129-181.
- [31] Vetter, K. J., *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, str. 282 (1967).
- [32] Bockris, J. O'M., Reddy, A. K. N., *Modern electrochemistry*, Plenum Press, Vol. 3, Rosetta edition, New York (1970).
- [33] Raub, E., Müller, K., *Fundamentals of metal deposition*, Elsevier publishing company, Amsterdam-New-York (1967).
- [34] Bockris, J. O'M., Despić, A. R., u: *Physical Chemistry-An Advanced Treatise*, Vol. IX-B/ Electrochemistry, Ch. 7, Ed. Eyring, H.J., Academic Press, London-New York (1970).
- [35] Conway, B. E., Bockris, J. O'M., *Electrochim. Acta*, **3** (1961) 340-366.
- [36] Marcus, R. A., *Electrochim. Acta*, **13** (1968) 995-1004.
- [37] Despić, A. R., *Croat. Chem. Acta*, **42** (1970) 265-279.
- [38] Gibbs, J. W., *Collected Works*, Longman's Green and Co, London, str. 1928 (1878).
- [39] Volmer, M., *Z. Phys. Chem.*, **102** (1922) 267-275.
- [40] Volmer, M., Weber, A., *Z. Phys. Chem.*, **119** (1926) 277-301.
- [41] Volmer, M., *Kinetik der Phasenbildung*, Vol. **122**, Steinkopff, Dresden (1939).
- [42] Kossel, W., *Nachur. Ges. Göttingen* **2** (1927) 135-145.
- [43] Stranski, I. N., *Z. Phys. Chem.*, **136** (1928) 297.
- [44] Kaischew, R., Stranski, I. N., *Z. Phys. Chem. B*, **26** (1935) 114, 317.
- [45] Becker, R., Döring, W., *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfern*, *Ann. Phys.- Leipzig*, **24** (1935) 719-752.
- [46] Avrami, M., *J. Chem. Physics* **9** (1941) 117-184.
- [47] Loria, E. A., Detert, K., Morris, J. G., *Acta Metall.* **13** (1965) 929-931.
- [48] Frank, F. C., *Discuss. Faraday Soc.*, **5** (1949) 48-54.
- [49] Burton, W. K., Cabrera, N., Frank, F. C., *Philos. T. Roy. Soc. A*, **243** (1950) 299-358.
- [50] Stranski, I. N., Krastanov, L., *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*, *Sitzungsberichte / Akademie der Wissenschaften in Wien Iib*, **146** (1938) 797-810.
- [51] Frank, F. C., van der Merwe, J. H., *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, **198** (1949) 205-216; 216-225.
- [52] Erdey-Gruz, T., Volmer, M., *Z. Phys. Chem. A*, **150** (1930) 203-213.
- [53] Erdey-Gruz, T., Volmer, M., *Z. Phys. Chem. A*, **157** (1931) 165-181.
- [54] Erdey-Gruz, T., Volmer, M., *Z. Phys. Chem. A*, **157** (1931) 182-187.
- [55] Erdey-Gruz, T., Wick, H., *Z. Phys. Chem. A*, **162** (1932) 63-70.
- [56] Glazunova, V. K., Gorbunova, K. M., *J. Cryst. Growth*, **10** (1971) 85-90.

- [57] Каишев, Р., *Върху теорията на електрокристализацията*, Годишник на Софийския Университет, Физико-математически Факултет, **42** (1945/1946) 109.
- [58] Kaischew, R., Budevski, E., *Contemp. Phys.*, **8** (1967) 489-516.
- [59] Fischer, H., *Elektrolytische Abscheidung und Elektrokristallisation von Metallen*, Springer, Berlin, (1954).
- [60] Fischer, H., *Electrochim. Acta*, **2** (1960) 50-91.
- [61] Seiter, H., Fischer, H., Albert, L., *Electrochim. Acta*, **2** (1960) 97- 120.
- [62] Piontelli, R., Poli, G., *Z. Elektrochem.*, **62** (1958) 320-325.
- [63] Piontelli, R., Poli, G., Serravalle, G., u: *Transactions of the Symposium on Electrode Processes*, Ed. Yeager, E., Wiley, New York, str. 67 (1961).
- [64] Gerischer, H., *Z. Elektrochem.*, **62** (1958) 256-264.
- [65] Fleischmann, M., Thirsk, H. R., u: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol.3, Ch. 3, Ed. Delahay, Wiley, New York, str. 123-210, (1963).
- [66] Damjanović, A, Bockris, J. O'M., *J. Electrochem. Soc.*, **110** (1963) 1035-1044.
- [67] Bockris, J. O'M, Damjanović, A., u: *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 3, Eds. Bockris, J. O'M., Conway, B.E., Butterworths, London, str. 224-346 (1964).
- [68] Bockris, J. O'M, Razumney, G.A., *Fundamental aspects of electrocrystallization*, Plenum Press, New York, (1967).
- [69] Budevski, E., Bostanov, V., Vitanov, T., Stoyanov, Z., Kotzeva, A., Kaischew, R., *Electrochim. Acta*, **11** (1966) 1697-1707.
- [70] Kaischew, R., Budevski, E., *Contemp. Phys.*, **8** (1967) 489-516.
- [71] Milchev, A., Stoyanov, S., Kaischew, R., *Thin Solid Films*, **22** (1974) 255-265, 267-274.
- [72] Erdey-Gruz, T., *Kinetics of electrode processes*, Adam Higher Ltd., London, (1972).
- [73] Milchev, A., *Electrocrystallisation - Fundamentals of nucleation and growth*, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, (2002).
- [74] Bunn, C. W, Emmett, H., *Discuss. Faraday Soc.*, **5** (1949) 119-132.
- [75] Walton, A. G., u: *Nucleation*, Ed. Zettlemoyer, A. C., Marcel Dekker Inc., New York, str. 225-307, (1969).
- [76] Despić, A. R., Đorđević, M. V., *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 131-141.
- [77] Armstrong, R. D., Harrison, J. A., *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 328-331.
- [78] Barradas, R. G., Vandernoot, T. J., *J. Electroanal. Chem.*, **142** (1982) 107-119.
- [79] Abyaneh, M. Y., Fleischmann, M., *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 187-195; 197-208.
- [80] Abyaneh, M. Y., Fleischmann, M., *Electrochim. Acta*, **27** (1982) 1513-1518.
- [81] Schmidt, E., Gygax, H. R., *J. Electroanal. Chem.*, **12** (1966) 300-319.
- [82] Schmidt, E., *Helv. Chim. Acta*, **52** (1969) 1763-1775.
- [83] Lorenz, W. J., Hermann, H. D., Wüthrich, N., Hilbert, F., *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 1167-1177.
- [84] Staikov, G., u: *Proceedings of NATO: Advanced study, Institute on nanoscale probes of the solid/liquid interface*, Sophia Antipolis, France, July 10-20, (1993) Eds., Siegenthaler H., Gewirth, A., Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, str. 193, (1995).
- [85] Staikov, G., Lorenz, W. J., u: *Electrochemical technology: Innovation and new developments*, Eds., Masuko, N., Osaka, T., Ito, Y., Kodansha, N., Tokio and Gordon and Breach Publ., Amsterdam, str. 241 (1996).

- [86] Bauer, E., Van der Merwe, J. H., Phys. Rev. B, **33** (1986) 3657-3671.
- [87] Markov, I., Kaischew, R., Thin Solid Films, **32** (1976) 163-167.
- [88] Matthews, J. W., Jackson, D. C., Chambers, A., Thin Solid Films, **26** (1975) 129-134.
- [89] Schmidt, E., Gygax, H.R., J. Electroana. Chem., **12** (1966) 300-319.
- [90] Lorenz, W. J., Hermann, H. D., Wüthrich, N., Hilbert, F., J. Electrochem. Soc., **121** (1974) 1167- 1177.
- [91] Schmidt, E., Helv. Chim. Acta, **53** (1970) 1-15.
- [92] Herrmann, H. D., Wüthrich, N., Lorenz, W. J., Schmidt, E., J. Electroanal. Chem., **68** (1976) 273-288.
- [93] Herrmann, H. D., Wüthrich, N., Lorenz, W. J., Schmidt, E., J. Electroanal. Chem., **68** (1976) 289-301.
- [94] Jüttner, K., Staikov, G., Lorenz, W. J., Schmidt, E., J. Electroanal. Chem., **80** (1977) 67-80.
- [95] Lorenz, W. J., Schmidt, E., Staikov, G., Bort, H., Faraday Symp. Chem. Soc., **12** (1977) 14-23.
- [96] Staikov, G., Jüttner, K., Lorenz, W. J., Schmidt, E., Electrochim. Acta, **23** (1978) 305-313.
- [97] Engelsmann, K., Lorenz, W. J., Schmidt, E., J. Electroanal. Chem., **114** (1980) 11-24.
- [98] Van Der Eerden, J. P., Staikov, G., Kashchiev, D., Lorenz, W. J., Budevski, E., Surf. Sci., **82** (1979) 364-382.
- [99] Klimmeck, M., Jüttner, K., Electrochim. Acta, **27** (1982) 83-87.
- [100] Schultze, J. W., Dickermann, D., Surf. Sci., **54** (1976) 489-505.
- [101] Dickermann, D., Schultze, J. W., Electrochim. Acta, **22** (1977) 117-120.
- [102] Schultze, W. J., Dickertmann, D., Faraday Symp. Chem. Soc., **12** (1977) 36-50.
- [103] Schultze, W. J., u: *Proceedings of the Symposium on Electrode Processes*, Vol. 80-3, The Electrochemical Society, Princeton, New York, str. 125 (1979).
- [104] Kolb, D. M., Przasnyski, M., Gerischer, H., J. Electroanal. Chem., **54** (1974) 25-38.
- [105] Gerischer, H., Kolb, D. M., Przasnyski, M., Surf. Sci., **43** (1974) 662-666.
- [106] Staikov, G., Jüttner, K., Lorenz, W. J., Budevski, E., Electrochim. Acta, **23** (1978) 319-324.
- [107] Bort, H., Jüttner, K., Lorenz, W. J., Schmidt, E., J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **90** (1978) 413-424.
- [108] Vitanov, T., Popov, A., Staikov, G., Budevski, E., Lorenz, W. J., Schmidt, E., Electrochim. Acta, **31** (1986) 981-989.
- [109] Bewick, A., Thomas, B., J. Electroanal. Chem., **85** (1977) 329-337.
- [110] Bewick, A., Thomas, B., J. Electroanal. Chem., **84** (1977) 127-140.
- [111] Bewick, A., Jovičević, J. N., Thomas, B., Faraday Symp. Chem. Soc., **12** (1977) 24-35.
- [112] Bewick, A., Thomas, B., J. Electroanal. Chem., **65** (1975) 911- 931.
- [113] Riedhammer, T. M., Melnicki, L. S., Bruckenstein, S., Z. Phys. Chem., Neue Folge., **111** (1978) 177- 192.
- [114] Salić, G., J. Electroanal. Chem., **245** (1988) 1-20.
- [115] Quiroz, M. A., Salgado, L., González, I., Meas, Y., Rojas - Hernández, A., J. Electroanal. Chem., **261** (1989) 409-421.

- [116] Brenner, A., *Electrodeposition of alloys, Principles and Practice, Vol. I, II*, Academic Press Inc., New York, London, (1963).
- [117] de la Rive, M., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, str. 1140 (1842).
- [118] Stafford, G. L., Hussey, C. L., u: *Advances in electrochemical science and engineering*, Vol. 7, Eds., Alkire, R. C., Kolb, D. M., Wiley-VCH, Verlag GmbH, Weinheim, str. 275 (2002).
- [119] Polukarov, Y. M., Gorbunova, K. M., Bondar, V. V., *Electrochim. Acta*, **1** (1959) 358-367.
- [120] Jović, V. D., Elezović, N., *Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija legura*, Institut za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu, Beograd, (2009).
- [121] Hume-Rothery, W., Smallman, R. E., Haworth, C. W., *The structure of metals and alloys*, 5th edition, The Institute of metals, London (1969).
- [122] Wagner, C., *Thermodynamics of Alloys*, Addison-Wesley, Cambridge, Massachusetts, str. 47 (1952).
- [123] Despić, A. R., u: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, Ch. 7, Eds. Conway, B. E., Bockris, J. O'M., Jeager, E., Khan, S.U.M., White, R. E., Plenum Press, New York, str. 451 (1983).
- [124] Landolt, D., *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1075-1090.
- [125] Popov, K. I., Đokić, S. S., Grgur, B. N., *Fundamental aspects of electrometallurgy*, Ch. 9, Kluwer Academic Plenum Publishers, New York, str. 197 (2002).
- [126] Darken, L. S., *Transactions A.I.M.E.*, **175** (1948) 184-201.
- [127] Jost, W., *Diffusion in Solids, Liquids, and Gases*, Ch. 1, Academic Press, New York, (1952).
- [128] Kubarchewski, O., Evans, E.L., *Metallurgical thermochemistry*, Pergamon Press, New York, str. 61 (1958).
- [129] Berghoute, Y., Salmi, A., Lantelme, F., *J. Electroanal. Chem.*, **365** (1994) 171-177.
- [130] Haenny, Ch., Reymond, P., *Helv. Chim. Acta*, **37** (1954) 2067-2083.
- [131] Bowles, B. J., *Nature*, **212** (1966) 1456-1457.
- [132] Bowles, B. J., *Electrochim. Acta*, **15** (1970) 589- 598.
- [133] Levin, E. M., Kinney, J. F., Wells, R. D., Benedict, J. T., *J. Res. NBS. A. Phys. Chem.*, **78 A** (1974) 505-507.
- [134] Rolland, P., Mamantov, G., *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1299-1303.
- [135] Jović, V. D., Jovičević, J. N., *J. Appl. Electrochem.*, **19** (1989) 275-280.
- [136] Radović, B. S., Edwards, R. A. H., Jovičević, J. N., *J. Electroanal. Chem.*, **428** (1997) 113-121.
- [137] Hatchett, C., u: *Annalen der Physik*, Vol. 11, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, str. 120–122, (1802).
- [138] Shabalin, I. L., *Ultra – high Temperature Materials I*, Ch. 8, Springer Netherlands, str. 531-607 (2014).
- [139] Tietz, T. E., Wilson, J. W., *Behavior and properties of refractory metals*, Stanford University Press, Stanford, California, (1965).
- [140] Baucio, M. L., u: *ASM metals reference book*, 3rd Edition, Ed. Baucio, M. L., ASM International, str. 120-122 (1993).
- [141] Moura, S., Hernane, R., Moura, L., *Melting and purification of niobium*, AIP Conference Proceedings, **927** (2007) 165-178.

- [142] Noyes, W. A., u: *A Textbook of Chemistry*, H. Holt & Co. str. 523, (1918).
- [143] Eggert, P., Priem, J., Wettig, E., Econ. Bull., **19** (1982) 8-11.
- [144] Hillenbrand, H.-G., Graf, M., Kalwa, C., u: *Niobium Science & Technology*, Proceedings of the International Symposium Niobium, Orlando, Florida, USA (2001).
- [145] Fang, B., Zhou, C., Liu, X., Duan, S., J. Appl. Electrochem., **31** (2001) 201-205.
- [146] Grundner, M., Halbritter, J., J. Appl. Phys., **51** (1980) 5396-5405.
- [147] Dyachkov, E. I., Herzog, R., Khukhareva, I. S., Nichitiu, A., Cryogenics, **21** (1981) 47-50.
- [148] Kupko, A. V., Kutsenko, P. A., Pryadkin, B. K., Cryogenics, **32** (1992) 455-457.
- [149] Glowacki, B. A., Yan, X.-Y., Fray, D., Chen, G., Majoros, M., Shi, Y., Physica C: Superconductivity, **372-376** (2002) 1315-1320.
- [150] Patel, Z., Khulka, K. K., Metallurgist, **45** (2001) 477-480.
- [151] Wang, L., Sun, J., Sun, J., Lv, Y., Li, S., Ji, S., Wen, Z., J. Power Sources, **199** (2012) 195-200.
- [152] Grigor'ev, O. N., Sinel'nikova, V. S., Sov. Powder Metall. Met. Ceram., **20** (1981) 894-898.
- [153] Verevkin, A., Pearlman, A., Slysz, W., Zhang, J., Currier, M., Korneev, A., Chulkova, G., Okunev, O., Kouminov, P., Smirnov, K., Voronov, B., Goltsman, N. G., Sobolewski, R., J. Mod. Optic., **51** (2004) 1447-1458.
- [154] Ardelean, H., Frateur, I., Marcus, P., Corros. Sci., **50** (2008) 1907-1918.
- [155] Glowacki, A. B., Intermetallics, **7** (1999) 117-140.
- [156] Hebsur, G. M., J. Mater. Res., **7** (1992) 1696-1706.
- [157] Helali, S., Abdelghani, A., Hafaiedh, I., Martelet, C., Prodromidis, I. M., Albanis, T., Jaffrezic-Renault, N., Mat. Sci. Eng. C, **28** (2008) 826-830.
- [158] Fathi, H. M., Zahrani, M. E., Zomorodian, A., Mater. Lett., **63** (2009) 1195-1198.
- [159] Olivares-Navarrete, R., Olaya, J. J., Ramirez, C., Rodil, S. E., Coatings, **1** (2011) 72-87.
- [160] Mallela, V. S., Lankumaran, V., Rao, N. S., Indian Pacing Electrophysiol. J., **4** (2004) 201-212.
- [161] Azevedo, C. R. F., Spera, G., Silva, A. P., JFAP, **2** (2002) 47-53.
- [162] Lide, D. R., ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, LLC, Boca Raton, FL, (2005).
- [163] Asselin, E., Ahmed, M. T., Alfantazi, A., Corros. Sci., **49** (2007) 694-710.
- [164] McCullough, J. G., Meites, L., J. Electroanal. Chem., **18** (1968) 123-135.
- [165] McCullough, J. G., Meites, L., J. Electroanal. Chem., **19** (1968) 111-123.
- [166] Belenkiy, M. A., Ivanov A. F., *Electrodeposition of metal coatings*, Handbook. Metallurgy, Moscow, str. 288 (1985).
- [167] Chirkov, D. Vasiliovych, D., *Attempts for the electrodeposition of niobium from ionic liquids*, Master thesis, Padova, (2009-10).
- [168] Chong, N-S., Anderson, J. L., Norton, M. L., J. Electrochem. Soc., **136** (1986) 1245-1246.
- [169] Julien, F. C., Bottecchia, O. L., J. Brazil. Chem. Soc., **8** (1997) 407-414.
- [170] Фиалков, Ю. Я., Грищенко, В. Ф., *Электровыделение металлов из неводных растворов*, Киев, Наукова думка, (1985).

- [171] Wang, J., Wilcox, G. D., Mortimer, R.J., Liu, C., Ashworth, M. A., J. Electrochem. Soc., **161** (2014) D395-D404.
- [172] Freemantle, M., Chem. Eng. News, **76** (1998) 32-37.
- [173] Endres, F., Chem. Phys. Chem., **3** (2002) 144-154.
- [174] Galinski, M., Lewendowski, A., Stepniak, I., Electrochim. Acta, **56** (2006) 5567-5580.
- [175] Abbott, A. P., McKenzie, K. J., Phys. Chem. Chem. Phys., **8** (2006) 4265-4279.
- [176] Li, Z., Jia, Z., Luan, Y., Mu, T., Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., **12** (2008) 1-8.
- [177] Sun., I-W., Hussey, C. L., Inorg. Chem., **28** (1989) 2731-2737.
- [178] Quigley, R., Barnard, P. A., Hussey, C. L., Seddon, K. R., Inorg. Chem., **31** (1992) 1255-1261.
- [179] Cheek, G. T., De Long, H. C., Trulove, P. C., *Electrodeposition of niobium and tantalum from room-temperature molten salt system*, Proceedings / Electrochemical Society, **PV-99-41** (2000) 527-533.
- [180] O'Grady, E. W., Roeper, F. D., Pandya, I. K., Cheek, T. G., Power Diffr., **26** (2011) 171-175.
- [181] Roeper, F. D., Cheek, T. G., Pandya, I. K., O'Grady, E. W., ECS Transactions, **50** (2012) 643-653.
- [182] Mahapatro, A., Hakim, J., *Electrodeposition of niobium on magnesium using green ionic liquids*, 223rd ECS Meeting, The Electrochemical Society, (2013).
- [183] Wixtrom, I. A., Buhler, E. J., Reece, E. C., Abdel-Fattah, M. T., JECE, **1** (2013) 18-22.
- [184] Barbato, G., *Electrodeposition of tantalum and niobium using ionic liquid*, Master thesis, University of Toronto, (2009).
- [185] Lomako, O. E., Babushkina, B. O., *Reduction products of niobium (V) in ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium chloride-NbCl₅*, 216th ECS Meeting, Abstract #3037, Vienna, Austria, (2009).
- [186] Lomako, E., *Electrochemistry and spectroscopy of niobium in ionic liquids*, Dissertation, Wien, (2012).
- [187] Babushkina, B. O., Lomako, O. E., Freyland, W., Electrochim. Acta, **62** (2012) 234-241.
- [188] Giridhar, P., Zein El Abedin, S., Bund, A., Ispas, A., Endres, F., Electrochim. Acta, **129** (2014) 312-317.
- [189] Vacca, A., Mascia, M., Rizzardini S., Delogu, F., Palmas, S., Electrocatalysis, **5** (2014) 16-22.
- [190] Mascia, M., Vacca, A., Mais, L., Palmas, S., Musu, E., Delogu, F., Thin Solid Films, **571** (2014) 325-331.
- [191] Capsimalis, G. P., Chen, E. S., Peterson, R. E., J. Appl. Electrochem., **17** (1987) 253-260.
- [192] Chamelot, P., Lafage, B., Taxil, P., J. Electrochem. Soc., **143** (1995) 1570-1576.
- [193] Kuznetsov, S. A., Pure Appl. Chem., **81** (2009) 1423-1439.
- [194] Konstatinov, V. I., Poynakov, E. G., Stangrit, P. T., Electrochim. Acta, **26** (1981) 445-448.
- [195] Taxil, P., Mahenc, J., J. Appl. Electrochem., **17** (1987) 261-269.
- [196] Barhoun, A., Berghoute, Y., Lantelme, F., J. All. Compd., **179** (1992) 241-252.

- [197] Gillesberg, B., Bjerrum, N. J., von Barner, J. H., Lantelme, F., *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3435-3441.
- [198] Van, V., Silny, A., Hives, J., Danek, V., *Electrochem. Commun.*, **1** (1999) 295-300.
- [199] Van, V., Silny, A., Danek, V., *Electrochem. Commun.*, **1** (1999) 354-359.
- [200] Danek, V., Chrenkova, M., Nguyen, D. K., Viet, V., Silny, A., Polyakov, E., Kremenetsky, V., *J. Mol. Liq.*, **88** (2000) 277-298.
- [201] Polyakova, L. P., Taxil, P., Polyakov, E. G., *J. All. Compd.*, **359** (2003) 244-255.
- [202] Lantelme, F., Barhoun, A., Chevalet, J., *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 324-331,
- [203] Christensen, E., Wang, X., van Barner, J. H., Ostfold, T., Bjerrum, N. J., *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1212-1220.
- [204] Lantelme, F., Salmi, A., Coffin, B., Claverie, J., Le Petitcorps, Y., *Mater. Sci. Eng. B*, **39** (1996) 202-207.
- [205] Chamelot, P., Lafage, B., Taxil, P., *Electrochim. Acta*, **43** (1997) 607-616.
- [206] Gillesberg, B., von Barner, J.H., Bjerrum, N.J., Lantelme, F., *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 939-949.
- [207] Chernyshov, M.V., Polovov, I.B., Rebrin, O.I., Volkovich, V.A., Kamalov, R.V., Griffiths, T.R., *ECS Transactions*, **33** (2010) 297-302.
- [208] Lantelme, F., Berghoute, Y., Salmi, A., *J. Appl. Electrochem.*, **24** (1994) 361-367.
- [209] Lantelme, F., Berghoute, Y., *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 3306-3311.
- [210] Rosenkilde, C., Ostfold, T., *Acta Chem. Scand.*, **49** (1995) 85-95.
- [211] Arurault, L., Bouteillon, J., Poignet, J. C., *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 3351-3356.
- [212] Mohamedi, M., Sato, Y., Yamamura, T., *Electrochim. Acta*, **44** (1999) 1559-1565.
- [213] Grinevitch, V. V., Reznichenko, V. A., Model, M. S., Kuznetsov, S. A., Polyakov, E. G., Stangrit, P. T., *J. Appl. Electrochem.*, **29** (1999) 693-702.
- [214] Von Barner, J. H., Bjerrum, N. J., *Inorg. Chem.*, **44** (2005) 9847-9851.
- [215] Kubikova, B., Danek, V., Gauene-Escard, M., *Z. Naturforsch. A*, **62a** (2007) 540-544.
- [216] Radović, B. S., Cvetković, V. S., Edwards, R. A. H., Jovičević, J. N., *Kovove Mater.*, **48** (2010) 159-171.
- [217] Radović, B. S., Edwards, R. A. H., Cvetković, V. S., Jovičević, J. N., *Kovove Mater.*, **48** (2010) 55-71.
- [218] Ting, G., Fung, K.W., Mamantov, G., *J. Electrochem. Soc. Electrochem. Sci. Techn.*, **123** (1976) 624-629.
- [219] Sato, Y., Iwabuchi, K., Kawaguchi, N., Zhu, H., Endo, M., Yamamura, T., Saito, S., *Cathodic behavior of the deposition of Nb and Al in NaCl+AlCl₃ melt*, *Proceedings/The Electrochemical Society*, **PV 96-7** (1996) 179-188.
- [220] Stafford, G. R., Haarberg, G. M., *Plasmas & Ions*, **1** (1999) 35-44.
- [221] Rebrin, O. I., Polovov, I. B., Volkovich, V. A., Muhamadeev, A. S., Chernoskutov, A.V., *Electrochemical behaviour of niobium and aluminum in chloride melts*, *Proceedings/Electrochemical Society*, **PV 2004-24** (2004) 1037-1045.
- [222] Matheson, L. A., Nichols, N., *Trans. Electrochem. Soc.*, **73** (1938) 138-152.
- [223] Randles, J. E. B., *Trans. Faraday Soc.*, **44** (1948) 327-338.
- [224] Sevcik, A., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **13** (1948) 349-382.
- [225] Bard, A. J., Faulkner, L. R., *Electrochemical methods – Fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, New York (2001).

- [226] Aldana-Gonzalez, J., Olivera-Garcia, J. Montes de Oca, M. G., Romero-Romo, M., Ramirez-Silva, M. T., Palomar-Pardave, M., *Electrochem. Commun.*, **56** (2015) 70-74.
- [227] Wang, J., *Analytical electrochemistry*, second edition, Wiley-VSH, (2000).
- [228] Zanello, P., *Inorganic Electrochemistry. Theory, Practice and Application*, The Royal Society of Chemistry, UK, (2003).
- [229] Knoll, M., *Z. Tech. Physik*, **16** (1935) 467-475.
- [230] Somasundaran, P., *Encyclopedia of surface and colloid science*, 2nd Edition, Eds., Somasundaran, P., Hubbard, A., Taylor & Francis, London (2006).
- [231] Hanke, L. D., *Handbook of analytical methods for materials*, Materials Evaluation and Engineering, Inc., Plymouth, (2010).
- [232] Leng, Y., u: *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*, 2nd Edition., Ch. 4, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, str. 127-161 (2013).
- [233] Russ, J. C. *Fundamentals of Energy Dispersive X-ray Analysis*, Butterworths, London, (1984).
- [234] Binning, G., Quate, C.F., Gerber, Ch., *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930-934.
- [235] Hansma, P. K., Elings, V.B., Bracker, C.E., *Science*, **24-2** (1988) 209-216.
- [236] Giessibl, F.J., *Mater. Today*, **8** (2005) 32-41.
- [237] Eds., Bowen, W. R., Hilal, N., *Atomic force microscopy in process engineering*, First edition, Elsevier Ltd, (2009).
- [238] Christensen, P. A., Hamnett, A., *Techniques and mechanisms in electrochemistry*, Blackie Academic and Professional, Kluwer Academic Publishers, Glasgow, (1994).
- [239] Formica, J., u: *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, Ch. 18, ed. Settle, F.A., str. 339-353, Prentice Hall PTR, New Jersey, (1999).
- [240] Bragg, W. H., Bragg, W. L., *Proc. R. Soc. Lond. A*, **88** (1913) 428-439.
- [241] Sugimoto, K., Belanger, G., Piron, D. L., *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 535-541.
- [242] D'Alkaine, C. V., de Souza, L. M. M., Nart, F. C., *Corros. Sci.*, **34** (1993) 109-115.
- [243] Lee, G. R., Crayston, J. A., *J. Mater. Chem.* **6** (1996) 187-192.
- [244] Zhitomirsky, I., *Mater. Letters*, **35** (1998) 188-193.
- [245] Fomanyuk, S. S., Krasnov, Y. S., Kolbasov, G. Y., Zaichenko, V. N., *Russ. J. Appld. Chem.*, **86** (2013) 644-647.
- [246] Aspart, A., Antoine, Z. C., *Appl. Surf. Sci.*, **227** (2004) 17-29.
- [247] Nicholson, R. S., Shain, I., *J. Anal. Chem.*, **36** (1964) 706-723.
- [248] Ting, G., Fung, K. W., Mamantov, G., *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 624-629.
- [249] ICDD PDF-2, 01-087-0642, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [250] ICDD PDF-2, 01-089-3715, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [251] ICDD PDF-2, 00-018-0918, 03-065-6996, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [252] ICDD PDF-2, 00-029-0650, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [253] ICDD PDF-2, 03-065-1302, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [254] ICDD PDF-2, 01-082-1142, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [255] ICDD PDF-2, 01-089-2769, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [256] Waterstrat, R. M., Giessen, B. C., *Metall. Trans. A*, **16A** (1985) 1943-1949.
- [257] Tripathi, S. N., Bharadwaj, S. R., Dharwadkar, S. R., *J. Ph. Equilib.* **16** (1995) 465-470.

- [258] Savitskii, E. M., Baron, V. V., Efimov, Yu. V., Bychkova, M. I., Myzenkova L. F., *Superconducting Materials*, prevod sa ruskog Archard, G. D., Plenum Press, New York, London, (1973).
- [259] Huang, C., Yamabe-Mitarai, Y., Harada, H., *J. Alloy Compd.* **366** (2004) 217-221.
- [260] Ndlovu, G., *Microstructural Study of the Pt-Al-Nb Phase Diagram: An Initiatory Study of the Pt-Al-Nb Binary System*, LAP Lambert Academic Publishing, (2012).
- [261] Ramesh, G. V., Kodiyath, R., Tanabe, T., Manikandan, M., Fujita, T., Matsumoto, F., Ishihara, S., Ueda S., Yamashita, Y., Ariga, K., Abe, H., *ChemElectroChem*, **1** (2014) 728-732.
- [262] Mohamedi, M., Kawaguchi, N., Sato, Y., Yamamura, T., *J. All. Compd.*, **287** (1999) 91-97.
- [263] ICDD PDF-2, 03-065-2870, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [264] ICDD PDF-2, 00-029-0650, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [265] ICDD PDF-2, 00-026-1006, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [266] ICDD PDF-2, 00-012-0615, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [267] ICDD PDF-2, 00-030-0019, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [268] ICDD PDF-2, 03-065-4893, 00-006-0576, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [269] ICDD PDF-2, 03-065-7803, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [270] ICDD PDF-2, 03-065-4239, The International Centre for Diffraction data, 2003.
- [271] Gurvitch, M., Kwo, J., *Advances in Cryogenic Engineering Materials*, A. F. Clark, R. P. Reed (Editori), **30** (1984) 509-533.
- [272] Elliott, R. P., Shunk, F. A., *Bull. Alloy Phase Diag.* **2** (1981) 75-81.
- [273] Mondolfo, L. F., *Aluminium Alloys: Structure and Properties*, Butterworths London-Boston, str. 335-336 (1976).
- [274] Müller, P., *Phys. Stat. Sol. (a)*, **49** (1978) K75-K79.

BIOGRAFIJA AUTORA



Nataša Vukićević je rođena 30. avgusta 1985. u Kosovskoj Mitrovici. Osnovnu školu je završila u Sočanici, kao nosilac diplome Vuk Karadžić, srednju Medicinski školu je završila u Kosovskoj Mitrovici.

Prirodno - matematički fakultet u Kosovskoj Mitrovici, Univerziteta u Prištini upisala je 2004. godine a diplomirala 2010. godine na smeru za Hemijsko inženjerstvo, sa prosečnom ocenom tokom studija 9,20 i na diplomskom 10, stekavši naziv Diplomirani hemičar smer hemijsko inženjerstvo. Doktorske studije upisala školske 2011/12. na PMF-u u Novom Sadu, na Odseku za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine.

Počev od 2011. godine angažovana je kao istraživač pripravnik na Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, 2013 stiče zvanje istraživač saradnik. Naučno – istraživačka aktivnost Nataše Vukićević se u najvećoj meri odvijala kroz rad na projektima fundamentalnih istraživanja finansiranih od strane Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj, Republike Srbije, (OI 176018 2011-danas).

Do sada je koautor 4 naučna rada, aktivno je učestvovala na 12 međunarodnih i domaćih naučnih skupova i konferencija, prezentacijama na posterima i usmenim izlaganjem.

Član je Srpskog hemijskog društva.

SPISAK RADOVA I SAOPŠTENJA

◆ M 23 Rad u međunarodnom časopisu

1. Vesna S. Cvetković, Luka J., Bjelica, **Nataša M. Vukićević**, Jovan N. Jovićević, *Alloy formation by Mg underpotential deposition on Al from nitrate melts*, Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 21 (4) (2015) 527-536. <http://dx.doi.org/10.2298/CICEQ141205009C> (IF 2014 0.892)
2. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, Sanja I. Stevanović, Jovan J. Jovićević, *Alloy Formation by Electrodeposition of Niobium and Aluminium on Gold from Chloroaluminate Melts*, International Journal of Electrochemical Science, 12 (2017) 1075-1093. <http://dx.doi.org/10.20964/2017.02.34> (IF 2015 1.692)

◆ M 24 Rad u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja

3. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, Olga S. Radulović, Jovan N. Jovićević, *Electrodeposition of Nb and Al from Chloroaluminate Melt on Vitreous Carbon*, Metallurgical & Materials Engineering (bivša Metalurgija), 22 (2) (2016) 91-100.

◆ M 51 Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja

4. Vesna S. Cvetković, **Nataša M. Vukićević**, Ilija D. Tomić, Milka M. Vidović, Jovan N. Jovićević, *Removal of arsenic from water by the sand microalloyed with magnesium and aluminium*, Water and Sanitary Technology, Belgrade, XLII (3) (2012) 41-48.

◆ M 33 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

5. V. S. Cvetković, **N. M. Vukićević**, I. D. Tomić, M. V. Vidović, J. N. Jovićević, *Magnezijumom obogaćeni kvarčni pesak kao sredstvo za uklanjanje arsena iz vode*, Peti međunarodni kongres "Ekologija, zdravlje, rad, sport", 06 - 09 septembar, Banja Luka, Zbornik radova 2 (2012) 590-595.
6. V. S. Cvetković, L. J. Bjelica, **N. M. Vukićević**, J. N. Jovićević, *Alloy formation by underpotential deposition of Mg on Al from nitrate melts*, Proceedings of The 12th International Conference on Fundamental and Applied Physical Chemistry „Physical Chemistry 2014“, September 22 - 26, Belgrade, II (H-12-P) (2014) 639-642.
7. Vesna Cvetković, **Nataša Vukićević**, Jasmina Stevanović, Jovan Jovićević, *Magnesium oxide nanowhiskers electrochemically synthesized from nitrate melts*, Proceedings of The 48th International October Conference on Mining and Metallurgy, 28. 09. to 01. 10. Bor (2016) 301-304.
8. **Nataša Vukićević**, Vesna Cvetković, Jasmina Stevanović, Jovan Jovićević, *Alloy formation by Al and Nb electrodeposition from chloroaluminate low temperature melt*, Proceedings of The 48th International October Conference on Mining and Metallurgy, 28. 09. to 01. 10. Bor, (2016) 305-308.

◆ M 34 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

9. Vesna S. Cvetković, Nevena T. Mitković, **Nataša M. Vukićević**, Goran P. Zebić, *Electrochemical behavior of niobium in some acid water solution*, First Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe, Belgrade, (2013) 449-450.
10. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, *Formation of Nb deposit on vitrius carbon from chloroaluminate melts*, Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection XVIII YuCorr, Proceedings and book of abstracts, Tara, (2016) 207-208.
11. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Srećko Stopić, Jasmina Stevanović, Vladimir Panić, Bernd Friedrich, *Core@shell-structured binary TiO₂@RuO₂ oxide synthesized by spray pyrolysis for electrochemical applications*, XXIV Congress of Chemists and Technologists of Macedonia, 9 - 11 September, Ohrid, (2016).
12. **Nataša Vukićević**, Vesna Cvetković, Jovan Jovićević, *Electrodeposition of Niobium and Aluminium from chloroaluminate melts onto Gold*, 6th EuCheMS Chemistry congress, 11-15 September, Seville, Spain, (2016) Abstract No. 238.
13. Vesna Cvetković, Niko Jovićević, **Nataša Vukićević**, Jovan Jovićević, *Al-Pd alloy formation by aluminium underpotential deposition onto palladium from chloroaluminate melt*, 6th EuCheMS Chemistry congress, 11-15 September, Seville, Spain, (2016) Abstract No. 239.

◆ M 63 Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini

14. Ilija Tomić, **Nataša Vukićević**, Vesna Cvetković, Milka Vidović, Jovan Jovićević, *Primer korozije mesinga i čelika u vodovodnim instalacijama*, Jedanaesta međunarodna konferencija „Vodovodni i kanalizacioni sistemi“, 28-30. maj, Jahorina, Pale, (2011) 104-111.
15. **Nataša M. Vukićević**, Ilija Tomić, Milka M. Vidović, Vesna S. Cvetković, *Jedan primer uticaja kvaliteta vode na koroziju vodovodnih instalacija*, Međunarodna konferencija Water Quality in the Waterwork Systems and Industry Water, 8-9. novembar, Beograd, (2012) 173-179.

◆ M 64 Saopštenje sa domaćeg skupa štampano u izvodu

16. **Nataša M. Vukićević**, Vesna S. Cvetković, Ljiljana S. Jovanović, *The electrochemical deposition of niobium from chloroaluminate melts with Nb₂O₅*, Third Conference of Young Chemists of Serbia, October 24, Belgrade, (2015) 86.

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO – MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada: VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Nataša M. Vukićević
Mentor: MN	dr Ljiljana Jovanović, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu dr Vesna Cvetković, naučni saradnik, IHTM, Univerzitet u Beogradu
Naslov rada: NR	Elektrohemijsko taloženje niobijuma iz fluoridnih rastvora i hloroaluminatnih rastopa na staklastom ugljeniku, platini i zlatu
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	Srpski/engleski
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2017.
Izdavač: IZ	Autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Fizički opis rada: FO	Broj poglavlja:8 ; Stranica:138; Literaturnih citata:274; Slika:94; Tabela:28.
Naučna oblast: NO	Hemija
Naučna disciplina: ND	Fizička hemija - Elektrohemija
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	dobijanje legura elektrotaloženjem, niobijum, staklasti ugljenik, platina, zlato, hloroaluminantni rastopi
UDK	
Čuva se: ČU	U biblioteci Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF, Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Važna napomena: VN	Nema
Izvod: IZ	Cilj ovog rada bio je da se ustanovi da li dolazi do elektrohemijskog taloženja niobijuma i aluminijuma iz hloroaluminatnih rastopa obogaćenih niobijumom na podlogama od staklastog ugljenika, platine i zlata. Nadalje, ako dolazi do rečenog taloženja, da li pri tome dolazi i do formiranja legura niobijuma sa izabranim podlogama kao i da li

	<p>dolazi do formiranja legura niobijuma sa zajednički taloženim aluminijumom. I na kraju, cilj je bio da se navedeni fenomeni ostvare na što nižim temperaturama.</p> <p>Nb i Al su elektrohemijski taloženi na staklastom ugljeniku, platini i zlatu pri 200 °C, pod atmosferom argona, iz rastopa napravljenog od ekvimolarne smeše $AlCl_3 + NaCl$ kome je dodat niobijum.</p> <p>U istraživanjima su korišćene: linearna i ciklička voltometrija, metoda potenciodinamičke polarizacije krive, metoda „otvorenog kola“, hronoamperometrija, SEM, EDS, AFM i XRD analiza.</p> <p>Elektrohemijsko taloženje Nb i Al iz primenjenih rastopa pri potpotencijalima uočeno je na podlozi od zlata. Talozenje niobijuma pri potpotencijalima na zlatu je novost, a talozenje Al na zlatu pri potpotencijalima poznato je od ranije. Elektrotaloženje Al i Nb iz primenjenih rastopa pri potpotencijalu na zlatu prethodi procesima elektrotaloženja niobijuma i aluminijuma pri natpotencijalima. Rezultat ovih procesa su Nb/Au i Al/Au legure nastale zajedničkim taloženjem i interdifuzijom istaloženog Nb, odnosno Al i podloge - zlata ($AlAu$, $AlAu_2$, $AlAu_4$, $AlNb_2$, $AlNb_3$, Au_2Nb, Au_2Nb_3, $AuNb_3$, $AlNb_3$).</p> <p>Elektrohemijsko taloženje Nb iz primenjenih rastopa pri potpotencijalima uočeno je na platini i prethodi procesima elektrotaloženja Nb i Al. Rezultat su formirane Nb/Pt legure nastale interdifuzijom istaloženog Nb i podloge - platine (Nb_3Pt). Pri natpotencijalima aluminijuma na platini dolazi do taloženja metalnog niobijuma, metalnog aluminijuma i zajedničkog taloženja Nb i Al. Kao posledica ovih procesa dolazi i do formiranja legura ($AlNb_3$, Al_3Pt_5, Nb_3Pt).</p> <p>Elektrohemijsko taloženje niobijuma iz primenjenih rastopa na izabranim podlogama odigrava se na potencijalima koji su pozitivniji od potencijala elektrotaloženja aluminijuma.</p> <p>Sve dobijene legure formirane su pri temperaturi od 200 °C što je nekoliko stotina stepeni niže od odgovarajućih temperatura potrebnih da se formiraju termičkim putem.</p>
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	16.10.2014.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO Predsednik: Mentor: Član:	<p>dr Đendi Vaštag, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>dr Ljiljana Jovanović, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu</p> <p>dr Vesna Cvetković, naučni saradnik, IHTM, Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu</p> <p>Prof. dr Jasmina Stevanović, naučni savetnik, IHTM, Centar za elektrohemiju, Univerzitet u Beogradu</p>

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE
KEY WORDS DOCUMENTATION**

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monography
Type of record: TR	Printed text
Contents code: CC	PhD Thesis
Author: AU	Nataša M. Vukićević
Mentor: MN	Dr. Ljiljana Jovanović, full professor, Faculty of Science, University of Novi Sad Dr. Vesna Cvetković, assistant research professor, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade
Title: TI	Electrochemical deposition of niobium from fluoride solution and chloroaluminate melts on glassy carbon, platinum and gold
Language of text: LT	Serbian (Latin)
Language of abstract: LA	Serbian/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2017.
Publisher: PU	Author`s reprint
Publication place: PP	Department for Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad
Physical description: PD	Chapters:8; Pages:138; Literature:274; Tables:28 ; Pictures:94 .
Scientific field SF	Chemistry
Scientific discipline SD	Physical Chemistry - Electrochemistry
Subject, Key words SKW	electrodeposition of alloys, niobium, glassy carbon, platinum, gold, chloroaluminate melts,
UC	
Holding data: HD	Department for Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection (Library), Trg D. Obradovića 3, Novi Sad
Note: N	None
Abstract: AB	The aim of this study was to establish electrodeposition of niobium and aluminium from chloroaluminate melt ($\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$) enriched with niobium onto gold, platinum and glassy carbon substrates. Furthermore, if such deposition is shown to occur, to assess if it can lead to formation of

	<p>niobium alloys with chosen substrates or formation of Nb/Al alloys as a result of codeposition. And finally, if the deposition is indeed confirmed, to establish the lowest operational temperature at which it is possible.</p> <p>Niobium and aluminium were electrodeposited onto glassy carbon, gold and platinum at 200 °C, under an argon atmosphere from the melt made of equimolar mixture $\text{AlCl}_3 + \text{NaCl}$ with niobium being added.</p> <p>Research methods used were: cyclic voltammetry, potentiodynamic polarization curves, "open circuit", chronoamperometry, SEM, EDS, AFM and XRD analysis.</p> <p>Underpotential deposition of Nb and Al from the melt onto gold substrate was observed. Of the two, niobium deposition is a novelty, while aluminium deposition has been previously studied. Underpotential deposition of Nb and Al onto gold from given melt precedes the overpotential deposition of aluminium and niobium onto gold. The result of these processes are Nb/Au and Al/Au alloys formed by codeposition of the two metals and interdiffusion between the Nb and Al deposits and the substrate-gold (AlAu, AlAu_2, AlAu_4, AlNb_2, AlNb_3, Au_2Nb, Au_2Nb_3, AuNb_3, AlNb_3). Underpotential deposition of niobium onto platinum from used melts was recorded and it precedes the processes of overpotential deposition of niobium and aluminium. The result is formation of Nb/Pt alloys as a consequence of interdiffusion between the substrate and the deposited Nb (Nb_3Pt). The potentials more negative than the aluminium deposition potential in the used system lead to deposition of niobium and aluminium individually and jointly. Thus, a number of alloys are formed (AlNb_3, Al_3Pt_5, Nb_3Pt). Niobium electrodeposition onto chosen substrates from the melt applied takes place at potentials which are more positive than the potential of electrodeposition of aluminium. Formation of the obtained alloys occurred at a temperature of 200 °C which is several hundred degrees lower than the temperatures needed for their formation by thermal methods.</p>
Accepted on Scientific Board on: AS	16.10.2014.
Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB President: Mentor: Member:	<p>Dr. Đendi Vaštag, Full professor, Faculty of Science, University of Novi Sad</p> <p>Dr. Ljiljana Jovanović, Full professor, Faculty of Sciences, University of Novi Sad</p> <p>Dr. Vesna Cvetković, assistant research professor, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade</p> <p>Dr. Jasmina Stevanović, Full professor, Full research professor, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade</p>