

UNIVERZITET U BEOGRADU

Uroš Č. Lačnjevac

**ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE I
KARAKTERIZACIJA PRAHOVA METALA I
LEGURA TRIJADE GVOŽĐA I PRAHOVA
LEGURA NIKLA SA MOLIBDENOM**

Doktorska disertacija
(sadrži 146 strana)

Beograd, 2010. godine

Mentori:

1. *Dr Vladimir Jović*, naučni savetnik, Institut za multidisciplinarna istraživanja (IMSI), Beograd
2. *Dr Miomir Pavlović*, naučni savetnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM), Beograd

Članovi komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije:

1. *Dr Vladimir Jović*, naučni savetnik, Institut za multidisciplinarna istraživanja (IMSI), Beograd
2. *Dr Miomir Pavlović*, naučni savetnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM), Beograd
3. *Dr Nebojša Nikolić*, naučni savetnik, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju (IHTM), Beograd
4. *Dr Ljiljana Vračar*, redovni profesor, Tehnološko-metalurški fakultet (TMF), Univerzitet u Beogradu
5. *Dr Zorica Branković*, naučni savetnik, Institut za multidisciplinarna istraživanja (IMSI), Beograd

Mami, tati, Bucku i Ćubi

Dr Vladimiru Joviću i dr Borki Jović dugujem najveću zahvalnost za korisne savete i diskusije kojima su me usmeravali tokom svih faza izrade disertacije, kao i za iskazanu brigu, pažnju i strpljenje neophodnih svakom početniku. Raditi u jedinstvenoj atmosferi koju su Borka i Vlada stvorili svojom pozitivnom energijom i vedrim duhom bilo je zadovoljstvo i privilegija.

Prof. Miomiru Pavloviću se zahvaljujem na poverenju i velikoj podršci koje mi je ukazao u toku čitavog procesa istraživanja, kao i na komentarima i napomenama koji su usavršili konačnu verziju disertacije.

Prof. Ljiljani Vračar, dr Nebojši Nikoliću i dr Zorici Branković dugujem zahvalnost za korisne sugestije tokom završne faze pisanja disertacije, koje su podigle njen kvalitet na znatno viši nivo.

Dr Vesni Maksimović iz Instituta za nuklearne nauke "Vinča" zahvaljujem se na rendgenskoj analizi svih ispitivanih prahova i krupnom doprinosu tumačenju dobijenih rezultata.

Zahvaljujući entuzijazmu, veštini i smislu za detalje kolegistica Zvezdane Baščarević i Violete Nikolić iz Instituta za multidisciplinarna istraživanja disertacija je obogaćena predivnim SEM slikama prahova Mo-Ni-O legura.

EDS analiza prahova Mo-Ni-O legura izvršena je u Institutu za katalizu i površinsku hemiju (Institute of Catalysis and Surface Chemistry) u Krakovu (Poljska) zahvaljujući ljubaznosti dr Elzbiete Bielanske.

TEM analizu prahova Mo-Ni-O legura izvršili su dr Aleksander Rečnik i dr Slavko Bernik iz Instituta "Jožef Stefan" u Ljubljani (Slovenija), zbog čega im dugujem posebnu zahvalnost.

Svim kolegama i prijateljima se zahvaljujem na razumevanju, podršci i dragocenoj atmosferi drugarstva i zajedništva iz koje je proistekla ova disertacija.

ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE I KARAKTERIZACIJA PRAHOVA METALA I LEGURA TRIJADE GVOŽĐA I PRAHOVA LEGURA NIKLA SA MOLIBDENOM

IZVOD

Elektrohemijsko taloženje prahova Fe-Ni legura iz rastvora amonijum-hloridnog i natrijum-sulfatnog pomoćnog elektrolita različitih odnosa koncentracija Ni/Fe jona i prahova Mo-Ni-O legura iz rastvora amonijum-hloridnog i amonijum-sulfatnog pomoćnog elektrolita različitih odnosa koncentracija Ni/Mo jona ispitivano je snimanjem polarizacionih krivih. Sve polarizacione krive su imale isti oblik okarakterisan dvema prevojnima tačkama. Prva prevojna tačka odgovarala je početku taloženja legure uz nagli porast gustine struje usled paralelnog izdvajanja vodonika, dok je druga prevojna tačka odgovarala potencijalu na kome brzina ukupnog procesa na katodi postaje ograničena brzinom formiranja mehurova vodonika.

Morfologija, hemijski i fazni sastav istaloženih prahova Fe-Ni i Mo-Ni-O legura ispitivani su pomoću SEM, EDS, XRD, DSC, TGA, AAS, TEM i SAED analize.

Ustanovljeno je da morfologija istaloženih prahova Fe-Ni legura zavisi od odnosa koncentracija Ni/Fe jona, kao i od prisustva Fe(III) ili Fe(II) vrsta u rastvoru. Zajednička karakteristika morfologije svih prahova Fe-Ni legura je prisustvo sfernih zrna i šupljina konusnog oblika, koje odgovaraju mestima gde su se formirali mehurovi vodonika. U prahovima istaloženim pri odnosu Ni/Fe = 9/1 iz rastvora oba pomoćna elektrolita uočeni su kristali oblika pagode, koji pripadaju FeNi₃ fazi. EDS analiza sastava prahova potvrdila je pojavu anomalnog taloženja Fe i Ni pri svim ispitivanim odnosima koncentracija Ni/Fe jona, pri čemu je anomalan karakter taloženja bio izraženiji u rastvorima Fe(III) soli. Nakon odgrevanja na 400, 600 i 700°C u atmosferi vazduha došlo je do oksidacije prahova i formiranja NiO, NiFe₂O₄ i Fe₂O₃ faza, čiji je sadržaj u odgrevanim prahovima zavisio od sastava istaloženih prahova. Ustanovljeno je da NiFe₂O₄, poznat kao magnetni materijal sa širokim opsegom primene, predstavlja dominantnu fazu u prahu istaloženom pri odnosu Ni/Fe = 1/3 nakon odgrevanja na 600°C.

Utvrđeno je da odnos koncentracija Ni/Mo jona utiče na morfologiju i hemijski sastav prahova Mo-Ni-O legura. Morfologija prahova Mo-Ni-O legura okarakterisana je prisustvom dve vrste sfernih aglomerata: aglomerata sa kompaktnom, relativno glatkom površinom i aglomerata sa razvijenom površinom sastavljenom od kristala nanometarskih dimenzija. Rezultati EDS analize ukazali su na prisustvo i do 70 at. % kiseonika u talogu, kao i na nehomogen sastav čestica prahova. Istaloženi prahovi su bili nanokristalni, bez pojave oštrih pikova na difraktogramima. Tokom uzastopnih termičkih tretmana prahova na 300, 400, 500 i 600°C u atmosferi azota došlo je do povećanja dimenzija kristalita sa temperaturom odgrevanja, uz pojavu pikova MoO₃ i NiMoO₄ faza na difraktogramima već nakon odgrevanja na 300°C. Nakon odgrevanja na 600°C u uzorku praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3 XRD analizom je ustanovljeno da dominira NiMoO₄ faza, a

da je u manjoj meri prisutna i MoNi_4 faza. TEM analiza istaloženih prahova je pokazala istovremeno prisustvo amorfnih i kristalnih čestica. Kristalne čestice svih prahova sadrže pretežno MoO_3 i MoNi_4 fazu, dok je kod praha istaloženog pri odnosu $\text{Ni/Mo} = 1/0,3$ uočeno i prisustvo NiO faze. Otkriveno je da je formiranje NiMoO_4 faze posledica reakcije u čvrstom stanju između NiO i MoO_3 na povišenim temperaturama. Na osnovu rezultata TEM analize pretpostavljen je mehanizam elektrohemijuskog taloženja prahova legura Mo-Ni-O sistema po prvi put u svetskoj literaturi.

Ključne reči: elektrohemijusko taloženje, prah Fe-Ni legure, prah Mo-Ni-O legure, morfologija, hemijski sastav, fazni sastav, termički tretman.

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF POWDERS OF THE IRON-GROUP METALS AND ALLOYS AND POWDERS OF THE NICKEL-MOLYBDENUM ALLOYS

ABSTRACT

Electrodeposition of Fe-Ni alloy powders from ammonium chloride and sodium sulfate containing solutions of different Ni/Fe ions concentration ratios and Mo-Ni-O alloy powders from ammonium chloride and ammonium sulfate containing solutions of different Ni/Mo ions concentration ratios was investigated by the polarization measurements. All polarization curves have the similar shape characterized by two inflection points. The first inflection point corresponds to the beginning of the alloy deposition, which is accompanied with the sharp increase of the current density due to the simultaneous hydrogen evolution reaction, while the second inflection point reflects the moment when the total cathodic process becomes controlled by the rate of the hydrogen bubbles formation.

The morphology, chemical and phase composition of the electrodeposited Fe-Ni and Mo-Ni-O alloy powders were examined using SEM, EDS, XRD, DSC, TGA, AAS, TEM and SAED analysis.

The morphology of electrodeposited Fe-Ni alloy powders was found to depend on the Ni/Fe ions concentration ratio, as well as on the presence of Fe(III) or Fe(II) ions in the solution. A common characteristic of the morphology of all Fe-Ni alloy powders was the presence of rounded agglomerates and cone shape cavities corresponding to the positions where the hydrogen bubbles were formed. In the powders electrodeposited at the ratio Ni/Fe = 9/1 from both solutions, pagoda like crystals, corresponding to the FeNi₃ single phase, were detected. The EDS analysis of alloy powders confirmed anomalous co-deposition of Fe and Ni at all investigated Ni/Fe ratios, being more pronounced using solutions of Fe(III) salt. After annealing in air at 400, 600 and 700°C all alloy powders oxidized forming NiO, NiFe₂O₄ and Fe₂O₃ phases in different proportions depending on the original powder composition. The NiFe₂O₄ phase, one of the most important magnetic materials with wide range of applications, was found to be the dominant one in the sample electrodeposited at Ni/Fe = 1/3 after annealing at 600°C.

It was found that the morphology and the chemical composition of the Mo-Ni-O alloy powders were influenced by the Ni/Mo ions concentration ratio. The morphology of the Mo-Ni-O alloy powders is characterized by the presence of two types of rounded agglomerates: agglomerates with compact, relatively smooth surface and agglomerates with rough surface comprised of nanosized crystals. Results of the EDS analysis revealed the presence of up to 70 at. % of oxygen in the deposit as well as the non-homogeneous composition of powder particles. The as-deposited alloy powders were nanocrystalline, showing no peaks in diffractograms. During the stepwise annealing of powders at 300, 400, 500 and 600°C in nitrogen atmosphere the dimension of crystallites increased with increasing the annealing temperature and the peaks corresponding to the MoO₃ and NiMoO₄ phases appeared in diffractograms already after annealing at 300°C. After annealing at 600°C in the

powder electrodeposited at the Ni/Mo = 1/0.3 the predominant NiMoO₄ phase together with a small amount of MoNi₄ phase was detected by the XRD. The TEM analysis showed that two types of particles were present in the as-deposited powders: amorphous and crystalline. Among the crystalline particles in all powders MoO₃ and MoNi₄ phases prevail, while in the powder electrodeposited at the Ni/Mo = 1/0.3 NiO phase was also detected. It was discovered that the NiMoO₄ phase was formed by solid state reaction between NiO and MoO₃ at elevated temperatures. From the results of the TEM analysis the mechanism of the electrodeposition of alloy powders of the Mo-Ni-O system has been proposed for the first time in the world literature.

Keywords: electrodeposition, Fe-Ni alloy powder, Mo-Ni-O alloy powder, morphology, chemical composition, phase composition, annealing.

S A D R Ž A J

Nomenklatura	xii
1. U V O D	1
2. T E O R I J S K I D E O	4
2.1. KARAKTERIZACIJA METALNIH PRAHOVA	5
2.2. NAČINI DOBIJANJA METALNIH PRAHOVA	8
2.3. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE METALNIH PRAHOVA	10
2.3.1. Stupnjevi elektrohemijuskog taloženja metala iz rastvora elektrolita	11
2.3.2. Kristalne strukture taloga na katodi	13
2.3.3. Uslovi elektrolize koji dovode do formiranja praha	15
2.3.4. Mehanizam elektrohemijuskog taloženja metalnih prahova	17
2.4. SVOJSTVA ELEKTROHEMIJSKI DOBIJENIH PRAHOVA METALA TRIJADE GVOŽĐA	30
2.5. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE LEGURA	32
2.5.1. Uslovi za elektrohemijusko taloženje legura (istovremeno taloženje dva metala)	32
2.5.2. Tipovi elektrohemijuskog taloženja legura	35
2.5.2.1. Ravnotežno taloženje legura	36
2.5.2.2. Nepravilno taloženje legura	36
2.5.2.3. Pravilno taloženje legura	38
2.5.2.4. Anomalno taloženje legura	38
2.5.2.4.1. <i>Taloženje kompaktnih prevlaka Fe-Ni legura</i>	<i>40</i>
2.5.2.4.2. <i>Taloženje prahova Fe-Ni legura</i>	<i>42</i>
2.5.2.5. Indukovano taloženje legura	43
2.5.2.5.1. <i>Mehanizmi elektrohemijuskog taloženja legura Mo i W sa metalima trijade gvožđa</i>	<i>44</i>
2.5.2.5.2. <i>Uticao različitih parametara na taloženje legura Mo sa metalima trijade gvožđa iz pirofosfatnog rastvora</i>	<i>47</i>

3. E K S P E R I M E N T A L N I D E O	50
3.1. HEMIKALIJE I RASTVORI	51
3.1.1. Rastvori za taloženje prahova Fe-Ni legura	51
3.1.2. Rastvori za taloženje prahova Mo-Ni-O legura	52
3.2. METODE ISPITIVANJA ELEKTROHEMIJSKOG TALOŽENJA PRAHOVA	53
3.2.1. Polarizaciona merenja	53
3.2.2. Određivanje iskorišćenja struje	55
3.2.3. Ciklična voltometrija	56
3.3. POSTUPAK TALOŽENJA PRAHOVA	56
3.4. POSTUPAK SUŠENJA PRAHOVA	57
3.5. METODE KARAKTERIZACIJE PRAHOVA	57
3.5.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetski disperzivna spektroskopija X-zračenja (EDS)	57
3.5.2. Rendgenska difrakcija (XRD)	58
3.5.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA)	58
3.5.4. Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS)	58
3.5.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	58
4. R E Z U L T A T I I D I S K U S I J A	60
4.1. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE PRAHOVA Fe-Ni LEGURA	61
4.1.1. Polarizacioni dijagrami	61
4.1.1.1. Ciklični voltamogrami taloženja Fe iz rastvora Fe(III) i Fe(II) soli	64
4.1.1.2. Kompleksi koji se mogu formirati u rastvorima za taloženje prahova Fe-Ni legura	69
4.1.2. Morfologija prahova Fe, Ni i Fe-Ni legura	71
4.1.2.1. Morfologija prahova Fe-Ni legura istaloženih iz rastvora amonijum-hloridnog pomoćnog elektrolita u prisustvu Fe(II) vrsta	71
4.1.2.2. Morfologija prahova Fe-Ni legura istaloženih iz rastvora natrijum-sulfatnog pomoćnog elektrolita u prisustvu Fe(III) vrsta	76
4.1.3. EDS analiza prahova Fe, Ni i Fe-Ni legura	81
4.1.4. XRD analiza prahova Fe-Ni legura	83
4.1.5. Metode dobijanja NiFe₂O₄	84

4.1.6. Morfologija, EDS i XRD analiza odgrevanih prahova Fe-Ni legura	86
4.2. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE PRAHOVA Mo-Ni-O LEGURA	93
4.2.1. Elektrohemijsko taloženje prahova Mo-Ni-O legura iz rastvora amonijum-hloridnog pomoćnog elektrolita	93
4.2.1.1. Polarizacioni dijagrami	93
4.2.1.2. Morfologija istaloženih prahova	94
4.2.1.3. EDS analiza istaloženih prahova	96
4.2.1.4. XRD analiza istaloženih i rekristalisanih prahova	97
4.2.1.5. Morfologija i EDS analiza rekristalisanih prahova	100
4.2.2. Elektrohemijsko taloženje prahova Mo-Ni-O legura iz rastvora amonijum-sulfatnog pomoćnog elektrolita	104
4.2.2.1. Polarizacioni dijagrami	104
4.2.2.2. Morfologija i XRD analiza istaloženih prahova	106
4.2.2.3. Morfologija i XRD analiza prahova odgrevanih na 300 i 400°C	111
4.2.2.4. Morfologija i XRD analiza prahova odgrevanih na 500°C	113
4.2.2.5. Morfologija i XRD analiza prahova odgrevanih na 600°C	115
4.2.2.6. EDS i hemijska analiza prahova odgrevanih na 600°C	118
4.2.2.7. TEM analiza istaloženih prahova	120
4.2.2.7.1. TEM analiza praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3	121
4.2.2.7.2. TEM analiza praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/3	123
4.2.2.8. Mehanizam taloženja prahova Mo-Ni-O legura	124
5. ZAKLJUČAK	124
5.1. POLARIZACIONE KARAKTERISTIKE ISPITIVANIH SISTEMA	129
5.2. SISTEM Fe-Ni	129
5.3. SISTEM Mo-Ni-O	131
6. LITERATURA	134

N O M E N K L A T U R A

LISTA SIMBOLA

Simbol	Značenje
A	metal A
A+B	legura
A	površina elektrode
ads	adsorbovana vrsta
$a(A^{P+})$	aktivnost jona metala A u rastvoru
$a(B^{q+})$	aktivnost jona metala B u rastvoru
B	metal B
B	Levičev nagib
b_A	Tafelov nagib taloženja metala A
b_a	Tafelov nagib za anodni proces
b_B	Tafelov nagib taloženja metala B
b_c	Tafelov nagib za katodni proces
C_0	koncentracija jona metala u masi rastvora
Cit	citratni anjon $C_6H_5O_7^{3-}$
C_t	koncentracija jona metala oko vrha dendrita
c	koncentracija reagujućih čestica u masi rastvora
D	koeficijent difuzije reagujućih čestica
D_{hkl}	prosečna veličina kristalita u pravcu normalnom na niz ravni hkl
D_j	prečnik difrakcionog prstena j
d	prečnik
E	potencijal elektrode
E_1	potencijal elektrode na kome se taloženje metala A i B odvija istom brzinom

$E_r(A^{p+}/A)$	ravnotežni potencijal metala A
$E_r(B^{q+}/B)$	ravnotežni potencijal metala B
E_{ref}	potencijal referentne elektrode
$E^\ominus(A^{p+}/A)$	standardni ravnotežni potencijal metala A
$E^\ominus(B^{q+}/B)$	standardni ravnotežni potencijal metala B
e^-	elektron
F	Faradejeva konstanta
(g)	gasovita faza
h	(a) visina (b) visina ispućenja
h_0	početna visina ispućenja
h_d	visina dendrita
h_i	visina ispućenja koja odgovara indukcionom vremenu početka dendritičnog rasta t_i
hkl	Milerovi indeksi kristalne ravni
I	jačina struje
j	gustina struje
j_0	gustina struje izmene
j^0	početna gustina struje
j_A	gustina struje taloženja metala A
$j_B, j_t(B)$	gustina struje taloženja metala B
j_d	(a) gustina struje na vrhu dendrita (b) granična difuziona gustina struje elektrohemijske reakcije
$j_d(A), (j_D)_A$	granična difuziona gustina struje taloženja metala A
$(j_D)_B$	granična difuziona gustina struje taloženja metala B
j_{H_2}	parcijalna gustina struje izdvajanja vodonika
j_L	granična difuziona gustina struje na ravnom delu elektrode
j_{leg}	parcijalna gustina struje taloženja praha legure
$j_{p(ox)}$	gustina struje anodnog pika
j_t	granična difuziona gustina struje na vrhu površinskog ispućenja
j_{tal}	gustina struje taloženja

$j_t(L)$	gustina struje taloženja legure
j_{tot}	gustina struje ukupnog procesa na katodi
j_{tp}	gustina struje taloženja prahova
K	(a) faktor oblika (b) konstanta (c) konstanta stabilnosti kompleksa
K_s	proizvod rastvorljivosti
M	metal
n	broj razmenjenih elektrona
n_A	broj molova metala A
n_B	broj molova metala B
p	pozitivno naelektrisanje jona metala A
p^\ominus	standardni pritisak
q	pozitivno naelektrisanje jona metala B
R	univerzalna gasna konstanta
S	stvarna površina elektrode
S_0	početna površina elektrode
(s)	čvrsta faza
(sln)	rastvor
T	temperatura
T_r	temperatura rekristalizacije prahova
t	vreme
t_i	indukciono vreme početka dendritičnog rasta
V	(a) molarna zapremina metala (b) eksperimentalno određena zapremina H_2
V_0	eksperimentalno određena zapremina H_2 svedena na normalne uslove (p^\ominus i $T = 273$ K)
V_m	zapremina 1 mol gasa pri normalnim uslovima (p^\ominus i $T = 273$ K)
v	brzina linearne promene potencijala
x	molski udeo

GRČKI SIMBOLI

Simbol	Značenje
β	širina difrakcionog maksimuma na polovini visine
δ	debljina difuzionog sloja
η	prenapetost
$\eta_{0,a}$	nagib zavisnosti $\eta - \ln j$ za anodni proces
$\eta_{0,c}$	nagib zavisnosti $\eta - \ln j$ za katodni proces
η_{cr}	kritična prenapetost za početak trenutnog dendritičnog rasta
$\eta_{cr,t}$	vrednost kritične prenapetosti za trenutni rast dendrita nakon vremena taloženja t
η_l, η_j	iskorišćenje struje
η_i	vrednost najniže prenapetosti na kojoj je moguć dendritični rast
$\eta(A)$	prenapetost taloženja metala A
$\eta(B)$	prenapetost taloženja metala B
θ	Bragov ugao
λ	talasna dužina rendgenskog zračenja
ν	kinematička viskoznost rastvora
σ	površinski napon
τ	vremenska konstanta
ω	ugaona brzina rotiranja

SKRAĆENICE

Skraćenica	Značenje
AAS	atomska apsorpciona spektrometrija
DSC	diferencijalna skenirajuća kalorimetrija
EDS	energetski disperzivna spektroskopija X-zračenja
EDTA	etilen-diamin-tetra-sirćetna kiselina
RDE	rotirajuća disk elektroda
SAED	elektronska difrakcija sa odabrane površine
SEM	skenirajuća elektronska mikroskopija
TEM	transmisiona elektronska mikroskopija
TGA	termogravimetrijska analiza
XRD	rendgenska difrakcija

1. UVOD

Metalni prahovi su u poslednjih nekoliko decenija pronašli primenu u velikom broju industrijskih grana. Procenjuje se da se u svetu godišnje proizvede oko 1,3 miliona tona praha metala i legura, čija tržišna vrednost premašuje 3,7 milijardi dolara. U ukupnoj proizvodnji metalnih prahova dominantan udeo imaju prahovi gvožđa i čelika, aluminijuma, bakra, nikla i volframa.

Metalni prahovi se prvenstveno koriste u metalurgiji praha za izradu čvrstih delova. Proces se obično sastoji iz dva stupnja. Metalni prah se najpre smešta u kalup odgovarajućeg oblika i kompaktira primenom visokih pritisaka. Kompaktirani materijal se nakon toga sinteruje u peći u kontrolisanoj atmosferi na visokim temperaturama, kako bi došlo do srastanja čestica praha i povećanja čvrstoće. Metalurgija praha ima ključnu ulogu u automobilskoj i elektronskoj industriji. Ovom tehnologijom dobijaju se delovi koji zahtevaju preciznu izradu (zupčanici, lančanici, ležišta), poluproizvodi (ploče, trake, žice), magnetni materijali i materijali velike tvrdoće (razni delovi i alati). Metalurgija praha omogućava znatno veću energetska efikasnost i iskorišćenje polaznog materijala u odnosu na klasičnu mašinsku obradu čvrstih tela.

Iako se generalno upotrebljavaju u manjim količinama, prahovi metala u nekompaktiranom obliku imaju primenu kod šireg spektra proizvoda, uključujući: raketna goriva, prevlake mlaznih motora, elektrode za zavarivanje, katalizatore, paste za lemljenje, pigmente, boje, tonere štampača i aditive za brašno.

Postupak proizvodnje direktno utiče na svojstva praha i samim tim određuje njegovu pogodnost za konkretnu primenu. Od mnogobrojnih metoda za dobijanje metalnih prahova najčešće se koriste postupci atomizacije rastopa metala i redukcije fino sprasanih oksida metala. Elektrohemijsko taloženje prahova metala sa uspehom konkuriše ostalim metodama. U prednosti elektrohemijskog postupka ubrajaju se visoka čistoća proizvoda, izuzetna sposobnost presovanja i sinterovanja, kao i mogućnost kontrole svojstava praha promenom parametara elektrolize. Glavnu prepreku široj primeni ove metode često predstavlja visoka cena procesa, pa se

trenutno ovom metodom komercijalno proizvode u značajnijem obimu samo prahovi gvožđa, bakra, srebra i nikla.

Elektrohemijsko taloženje prahova metala različitim režimima elektrolize sa posebnim osvrtom na prahove Fe, Ni i Co i njihovih legura (feromagnetici), za koje je poznato da imaju izuzetno visoku relativnu magnetnu permeabilnost, kao i na prahove njihovih legura sa Mo (indukovani tip taloženja prahova – neispitivan do danas), je izuzetno značajno, pogotovu kada se zna da postoji direktna zavisnost magnetnih osobina od veličine čestica. Osim toga, ovi prahovi predstavljaju osnovu za aktivne bifunkcionalne katalizatore za izdvajanje kiseonika u kiselim i njegovu redukciju u alkalnim sredinama, kao i za izdvajanje vodonika. Iako su mogućnosti primene ovih prahova velike i istraživanja vezana za njihovu proizvodnju od velikog značaja za novi naučni doprinos ovoj problematici, literaturni podaci iz ove oblasti su veoma ograničeni i svode se na svega nekoliko radova.

Cilj ovog rada bilo je detaljno ispitivanje elektrohemijskog taloženja prahova legura Fe-Ni i Mo-Ni-O sistema s obzirom na to da za sistem Fe-Ni postoji veoma mali broj literaturnih podataka, dok za prahove Mo-Ni-O sistema ne postoje nikakvi literaturni podaci. Proces elektrohemijskog taloženja ovih prahova ispitivani su iz rastvora različitog odnosa koncentracija Ni/Fe i Ni/Mo jona u prisustvu različitih pomoćnih elektrolita (odnosno različitih anjona). Poseban akcenat je stavljen na određivanje uticaja uslova taloženja na morfologiju čestica, kao i na fazni i hemijski sastav prahova. Kod sistema Fe-Ni, pored pomenutih parametara, ispitivan je i uticaj uslova oksidacije elektrohemijski istaloženih prahova na morfologiju i fazni sastav prahova kako bi se utvrdili optimalni uslovi za dobijanje NiFe_2O_4 faze koja je poznata kao materijal sa izuzetnim magnetnim osobinama. Pored određivanja svih pomenutih faktora krajnji cilj istraživanja prahova Mo-Ni-O sistema bilo je definisanje mehanizma taloženja ovih prahova.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. KARAKTERIZACIJA METALNIH PRAHOVA

Po definiciji prah predstavlja fino usitnjenu čvrstu supstancu sastavljenu od čestica manjih od 1 mm [1].

Karakterizacija prahova obuhvata: a) analizu praha u celini i b) analizu pojedinačnih čestica praha [1, 2]. Ponašanje prahova opisuje se pomoću niza specifičnih svojstava kao što su tečljivost, nasipna gustina, specifična površina, poroznost itd. U literaturi se navode čak 22 svojstva praha [1, 3]. Svojstva praha kao celine zavise od svojstava pojedinačnih čestica. U glavne karakteristike čestica praha spadaju veličina, oblik i homogenost sastava.

Za određivanje veličine čestica koristi se veći broj metoda: mikroskopska analiza, metode separacije, metode sedimentacije, metoda rasipanja svetlosti itd. Nađena veličina čestica može da varira u zavisnosti od tehnike merenja tako da upotreba različitih tehnika ponekad daje različite rezultate. Za mikroskopsku analizu karakteristika čestica koriste se: optički mikroskop, skenirajući elektronski mikroskop (SEM) i transmisioni elektronski mikroskop (TEM). Izbor instrumenta zavisi pre svega od veličine čestica. Za čestice manje od 1 μm najčešće se koristi TEM, dok se za veće čestice koriste SEM i optički mikroskop.

Rendgenskom difrakcijom (XRD) može se odrediti fazni sastav praha, veličina kristalita, mikronaprezanja itd. Na osnovu vrednosti uglova 2θ i Milerovih indeksa hkl koji odgovaraju difrakcionim maksimumima kristalne faze mogu se odrediti parametri jedinične ćelije kristalne faze. U literaturi se navodi veliki broj grafičkih i analitičkih metoda koje se koriste za izračunavanje parametara jedinične ćelije [4-8].

Na difraktogramu se faze niskog stepena uredenosti lako prepoznaju po karakterističnim širokim difrakcionim maksimumima pri malim uglovima 2θ , dok se dobro iskristalisale faze uočavaju kao oštri difrakcioni maksimumi. Smanjenje dimenzija kristalita koji sačinjavaju kristalno zрно i prisustvo mikronaprezanja u kristalnoj rešetki dovode do širenja difrakcionih maksimuma. Veličina kristalita se može izračunati korišćenjem Šererove formule [8]

$$D_{\text{hkl}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

gde su:

D_{hkl} – prosečna veličina kristalita u pravcu normalnom na niz ravni sa kojih se difraktuju rendgenski zraci,

K – faktor oblika,

λ – talasna dužina upotrebljenog rendgenskog zračenja,

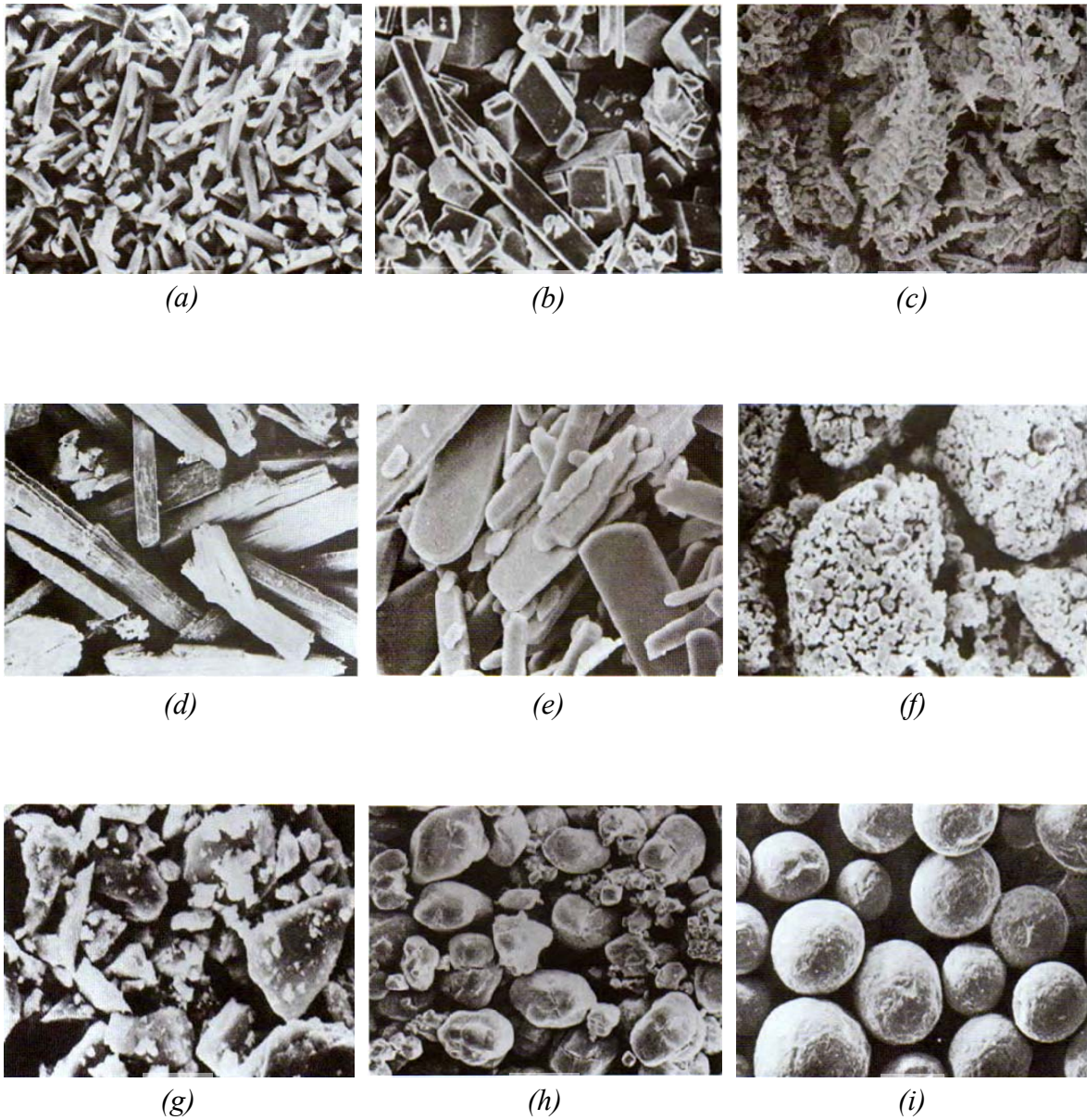
β – širina difrakcionog maksimuma izmerena na poluvisini maksimuma,

θ – Bragov ugao.

U slučaju vrlo malih kristalita i izrazitih mikronaprezanja difrakcioni maksimumi postaju toliko široki da se praktično ne vide na difraktogramu. Šererova jednačina se može primeniti na kristalite veličine od 1 - 100 nm.

Morfologija čestica utiče na svojstva prahova kao što su: gustina, nasipna gustina, tečljivost, pakovanje i sposobnost presovanja. Osim toga, na osnovu oblika čestica praha mogu se dobiti informacije o odgovarajućim parametrima procesa proizvodnje praha. Oblik čestica praha teško je geometrijski definisati [1] pogotovu u slučaju čestica nepravilnog ili dendritičnog oblika kakav se najčešće dobija elektrohemijskim putem. Stoga se u praksi uglavnom pribegava kvalitativnom opisivanju morfologije čestica praha.

Oblik čestica varira u zavisnosti od njihove veličine i načina proizvodnje. Prema ISO-standardu 3252 čestice prahova metala i legura mogu da imaju jedan od sledećih oblika (slika 2.1): acikularni, angularni, dendritični, trakasti, pločasti, granularni (sunderasti), nepravilni, nodularni i sferni [9].



Slika 2.1. Različiti oblici čestica prahova metala i legura po ISO-standardu 3252: (a) acikularni, (b) angularni, (c) dendritični, (d) trakasti, (e) pločasti, (f) granularni (sunderasti), (g) nepravilni, (h) nodularni, (i) sferni [9].

2.2. NAČINI DOBIJANJA METALNIH PRAHOVA

U zavisnosti od oblika i namene proizvoda polazni prahovi moraju da zadovolje različite zahteve. Pri tome se imaju u vidu njihova fizička (oblik i granulometrijski sastav čestica praha, stanje površine), hemijska (sadržaj osnovnog metala i primesa, zagađenost gasovima u hemijski vezanom, adsorbovanom ili rastvorenom stanju) i tehnološka svojstva (nasipna gustina, tečljivost, sposobnost presovanja i dr.) [1, 3, 10].

Raznovrsnost zahteva koji se postavljaju u odnosu na oblast njihove primene objašnjava postojanje različitih metoda proizvodnje prahova. Trebalo bi istaći da izbor metode dobijanja praha značajno utiče na fizička, hemijska i tehnološka svojstva praha. Tako, na primer, prahovi koji imaju isti hemijski sastav, ali različite fizičke karakteristike, imaju različita tehnološka svojstva, što zahteva različite uslove pri izradi željenih proizvoda.

Sa druge strane, konkretan postupak je određen kako stepenom čistoće i mogućnošću dobijanja praha sa potrebnim fizičkim, električnim ili magnetnim karakteristikama, tako i ekonomskim aspektom, odnosno cenom koštanja praha i cenom njegove dalje prerade.

Uzimajući sve ovo u obzir jasna je neophodnost razrade većeg broja postupaka za proizvodnju prahova metala, legura i jedinjenja. Mnoge metode su već našle široku primenu u industriji (mehaničke, redukcija iz oksida i jedinjenja, elektrolitičke i dr.), a neke se nalaze u fazi laboratorijskog i poluindustrijskog razvoja.

Danas se velika pažnja poklanja dobijanju prahova sa česticama submikronskih dimenzija, koji se koriste za proizvodnju sinterovanih materijala, magnetnih uređaja za memorisanje podataka, katalizatora i dr. Proizvode se kombinacijom različitih procesa u koje su uključene i fizičko-hemijske metode kao što su isparavanje i kondenzacija, odnosno taloženje iz gasne faze. Nasuprot procesima koji su zasnovani na mehaničkom usitnjavanju čestica, ove metode omogućavaju ne samo da se proizvedu prahovi sa kontrolisanom veličinom zrna, nego i da se kontrolišu svojstva praha koja su značajna za njegovu krajnju primenu.

Postojeće metode dobijanja prahova mogu se podeliti u dve osnovne grupe: mehaničke i fizičko-hemijske metode.

U mehaničke metode dobijanja prahova spadaju: drobljenje i mlevenje, atomizacija rastopa metala i legura, granulacija i obrada metala rezanjem. Kao rezultat primene mehaničkih metoda dobijanja prahova polazni materijal se dejstvom spoljašnjih sila usitnjava bez izmene hemijskog sastava.

U fizičko-hemijske metode dobijanja prahova spadaju: redukcija oksida ili soli, elektroliza vodenih rastvora soli ili rastopa soli, disocijacija karbonila, isparavanje i kondenzacija, interkristalna korozija, elektroerozija, redukcija iz rastvora (cementacija) i termodifuziono zasićavanje. Pri dobijanju prahova ovim metodama dolazi do fizičko-hemijskih promena polaznog materijala. Pri tome se krajnji proizvod, po pravilu, razlikuje od polaznog materijala po hemijskom sastavu.

Preciznija podela metoda dobijanja prahova je [1, 2, 10]:

1. Mehaničko drobljenje i mlevenje metala

- a) Bez fazne promene;
- b) Sa faznom promenom.

2. Atomizacija (raspršivanje tečnih metala)

- a) Atomizacija vazduhom i vodom pod pritiskom;
- b) Atomizacija inertnim gasom;
- c) Centrifugalna atomizacija.

3. Hemijske metode

- a) Redukcija oksida metala;
- b) Metoda reakcione sinteze;
- c) Metoda hidriranja i dehidriranja;
- d) Metoda isparavanja i kondenzacije.

4. Elektrohemijsko taloženje

- a) Iz rastvora soli;
- b) Iz rastopa soli.

2.3. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE METALNIH PRAHOVA

Elektrohemijsko taloženje metalnih prahova datira još sa početka XIX veka [11]. Već u prvim pokušajima [12] ustanovljena je zavisnost veličine kristala od gustine struje i koncentracije metalnih jona i opisani su uslovi pod kojima se dobijaju crni talozi metala.

Metoda dobijanja prahova elektrolizom vodenih rastvora ili rastopa soli sa uspehom konkuriše drugim metodama. Elektrohemijsko taloženje predstavlja elegantnu metodu proizvodnje metalnih prahova, koja poseduje niz prednosti [13, 14]:

- Dobija se proizvod visoke čistoće;
- Moguća je proizvodnja ne samo prahova čistih metala, već i legura;
- Svojstva praha mogu se menjati modifikovanjem uslova elektrolize, sastava rastvora ili rastopa i prirode elektrodne površine;
- Dobijeni prah ima veliku specifičnu površinu, izuzetnu sposobnost presovanja i sinterovanja, a ponekad i poboljšanu katalitičku aktivnost;
- Proizvodnja može biti kontinualna i automatizovana. To se postiže korišćenjem protočnih reaktora sa rastvornim anodama, pri čemu se prah neprekidno uklanja sa katode struganjem i odvodi iz reaktora taloženjem na dnu ili fluidizacijom.

Elektrolizom je moguće proizvesti prahove oko 60 metala. Danas se elektrolizom vodenih rastvora i rastopa dobijaju prahovi bakra, srebra, gvožđa, cinka, nikla, kadmijuma, olova, kalaja, antimona, titana, cirkonijuma, vanadijuma, tantala, urana, torijuma i dr. Većina metala se dobija elektrolizom rastopa soli, a prahovi oko 20 metala mogu se istaložiti iz rastvora [3].

Upotrebu elektrohemijski dobijenih prahova metala uključuje proizvodnja katalizatora, pigmenata za provodne premaze, specijalnih legura, delova od presovanog metala itd. [13] U nizu slučajeva pri dobijanju metalokeramičkih proizvoda koriste se isključivo prahovi dobijeni elektrolizom, npr. pri izradi samopodmazujućih ležajeva ili magnetnih materijala.

Ipak, u praksi postoji nekoliko prepreka koje ograničavaju širu upotrebu elektrolitičke metode [13, 14]:

- Prahovi zahtevaju naknadni tretman kako bi se uklonile nečistoće kao što su vodonik ili kiseonik, odnosno ostaci soli nakon elektrolize rastopa soli;
- Troškovi elektrolize su često veći u odnosu na ostale metode;
- Jako razvijena površina praha može predstavljati problem pri uklanjanju metala iz reaktora, skladištenju ili upotrebi. U reaktoru se može javiti ubrzano rastvaranje istaloženog metala (korozija). Tokom skladištenja ili eksploatacije može doći do oksidacije, čineći prah pasivnim ili manje čistim. U pojedinim slučajevima (npr. kod visoko-disperznih prahova plemenitih metala ili aluminijuma) velika reaktivnost može dovesti i do spontanog paljenja u vazduhu.

2.3.1. Stupnjevi elektrohemijskog taloženja metala iz rastvora elektrolita

U svim slučajevima elektrohemijskog taloženja metalnih prahova najpre dolazi do stvaranja kompaktnih metalnih taloga na katodi. Formiranje i kompaktnih i praškastih taloga se bazira na elektrokristalizaciji [15-18], koja predstavlja jedan od stupnjeva pri elektrohemijskom taloženju metala.

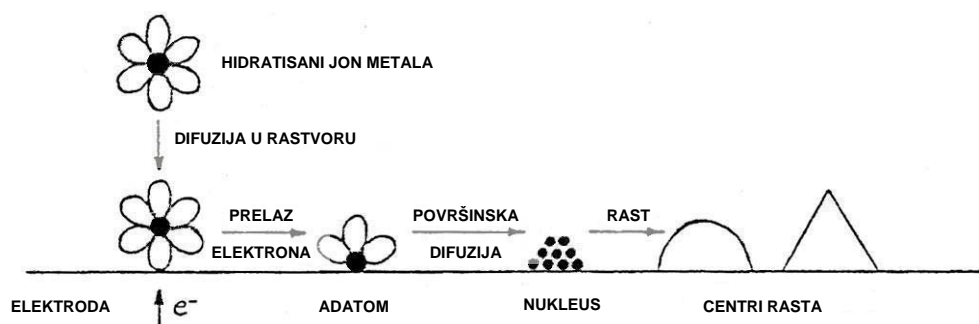
Reakcija elektrohemijskog taloženja metala



obuhvata niz stupnjeva tokom kojih se hidratizirani jon metala iz rastvora, $M^{n+}(\text{sln})$, transformiše u atom metala koji je ugrađen u kristalnu rešetku, $M(\text{s})$. Ti stupnjevi su sledeći:

- 1) Difuzija hidratisanog jona metala iz mase rastvora do površine elektrode;
- 2) Elektrohemijski stupanj (ili stupnjevi ukoliko reakcija (2.2) zahteva razmenu više od jednog elektrona), koji obuhvata razmenu elektrona između površine elektrode i jona metala (redukcija);

- 3) Delimična dehidratacija jona metala, pri čemu nastaje *adatom* – čestica povezana samo jednom koordinacionom vezom sa ostalima atomima, sposobna da difunduje po površini elektrode;
- 4) Površinska difuzija adatoms;
- 5) Nagomilavanje adatoms i formiranje kritičnog nukleusa na savršeno ravnoj površini ili na nesrodnoj podlozi;
- 6) Ugrađivanje adatoms u kristalnu rešetku;
- 7) Razvoj kristalografskih i morfoloških karakteristika taloga metala (formiranje kompaktnih taloga, dendrita, igličastih taloga, prahova itd.).



Slika 2.2. Stupnjevi tokom taloženja metala.

Elektrokristalizacija teče u dva sukcesivna koraka, i to: lokalno formiranje nukleusa (nukleacija) i dalji rast novoformiranih nukleusa. Energije (prenapetosti) potrebne da bi se odigrao jedan ili drugi proces znatno se razlikuju. Za lokalno formiranje nukleusa potrebna je značajna prenapetost taloženja, dok dalji rast nukleusa zahteva relativno malu prenapetost.

Brzina rasta taloga zavisi od prenapetosti taloženja, brzine površinske difuzije, površinske koncentracije adatoms i broja pogodnih mesta za ugradnju [19].

Struktura taloga zavisi od brzine formiranja novih nukleusa i brzine rasta postojećih kristala. Odnos ove dve brzine utiče i na veličinu zrna. Ukoliko je brzina nukleacije mala, a brzina rasta velika, javlja se talog sa velikim zrnima, dok u suprotnom slučaju talog ima fina zrna [19, 20].

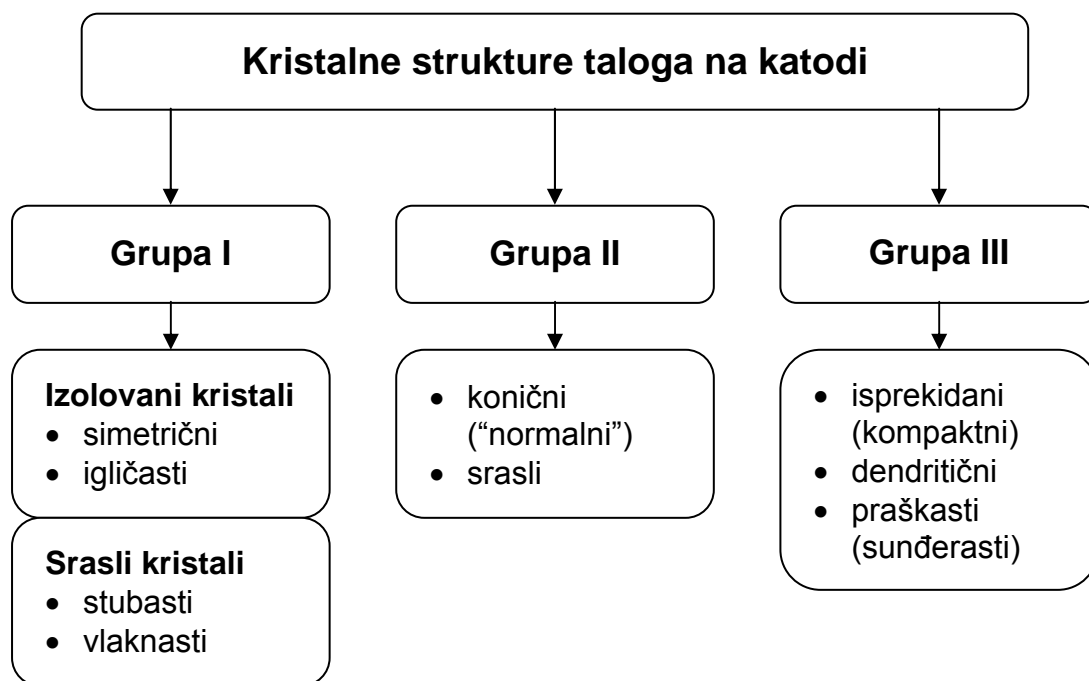
2.3.2. Kristalne strukture taloga na katodi iz kojih se dobija prah

Kristalne strukture taloga na katodi mogu se klasifikovati na sledeći način [21]:

Grupa I: Svi formirani nukleusi ili kristali nastavljaju rast sa vremenom elektrolize;

Grupa II: Samo deo formiranih nukleusa ili kristala nastavlja rast;

Grupa III: Kristali ne nastavljaju rast za neki duži period.



Slika 2.3. Klasifikacija kristalnih struktura taloga na katodi [21].

Prahovi metala pripadaju *grupi III* kristala dobijenih taloženjem na katodi. Karakteristike katodnih taloga ove grupe određuju način dobijanja praha metala. Primenom velikih gustina struje taloženja metala nastaje talog koji je disperzan i slabo vezan za elektrodu sa koje može spontano da otpada u rastvor. To je direktna elektrolitička metoda formiranja praha. S druge strane, pri taloženju pojedinih metala mogu se odabrati uslovi elektrolize koji dovode do stvaranja taloga koji je relativno čvrsto vezan za elektrodu, ali je krt. Uklanjanjem sa elektrode i mehaničkim usitnjavanjem dobijeni talog se prevodi u praškasto stanje.

U brojnim istraživanjima [22-48] pokazano je da se variranjem sastava rastvora i režima elektrolize dobijaju prahovi sa čitavim spektrom različitih svojstava i da se pri tome mogu predvideti karakteristike praha koje su od značaja za njegov kvalitet i dalju primenu. U zavisnosti od uslova elektrolize, odnosno prirode metala koji se taloži, razlikuju se tri vrste katodnih taloga iz kojih se može dobiti prah [21]:

- 1) *Čvrsti krti talozi* u vidu gustih slojeva, krljušti ili razgranatih kristala (dendrita), koji se mrve u prah;
- 2) *Meki sunderasti talozi* (aglomerati sitnih kristala), koji se lako usitnjavaju trljanjem;
- 3) *Rastresiti (crni) talozi*, koji predstavljaju visoko-disperzne prahove.

Čvrsti krti talozi dobijaju se elektrolizom rastvora niske pH vrednosti i niskog sadržaja jona metala pri velikim gustinama struje. Pored režima elektrolize i sastava rastvora procesu dobijanja ove vrste taloga doprinosi korišćenje specijalnih dodataka (glicerina, amonijak, čvrsto mazivo i dr.).

Sunderasti talozi izdvajaju se pri malim gustinama struje. Sklonost ka obrazovanju sunderastih taloga primećuje se kod cirkonijuma, cinka, kadmijuma, kalaja, olova, antimona i dr. Osim malih gustina struje na stvaranje sunderastih taloga utiče pH vrednost rastvora, smanjenje koncentracije jona metala u rastvoru, prisustvo jona metala elektropozitivnijeg od metala koji se taloži, kao i prisustvo nekih oksidacionih sredstava (vodonikperoksid, nitrati i dr.). Uticaj temperature na proces formiranja taloga se ne može generalizovati za sve metale.

Rastresiti (crni) talozi mogu se dobiti elektrolizom kako vodenih rastvora, tako i rastopa soli u uslovima velike gustine struje taloženja.

Od tri vrste taloga koji se dobijaju elektrolizom i primenjuju za dobijanje prahova najpogodniji su crni rastresiti talozi. Krti čvrsti talozi zahtevaju dopunsko mlevenje, a ponekad i zagrevanje i mlevenje. Sunderasti talozi takođe zahtevaju dopunsko mlevenje. Osim toga, njihovo dobijanje odvija se u uslovima u kojima je omogućena oksidacija taloga zbog čega uvek sadrže znatnu količinu oksida koji su često nepoželjni pri upotrebi prahova. Rastresiti katodni prahovi mogu u potpunosti biti oslobođeni sadržaja oksida, ne zahtevaju ni mlevenje, ni zagrevanje i

predstavljaju skoro gotov produkt, ali sa druge strane, pri relativno velikim gustinama struje mogu se dobiti velike čestice (aglomerati) prahova. Zbog toga je potrebno poznavanje uslova elektrolize za dobijanje jedne ili druge vrste katodnih taloga.

2.3.3. Uslovi elektrolize koji dovode do formiranja praha

Ako se izvrši poređenje svih rezultata do kojih se došlo, može se zaključiti da je nastanak taloga praškastog oblika fenomen koji je uslovljen sporim transportom jona metala do površine elektrode. Formiranje praha započinje kada se dostigne granična difuziona gustina struje, odnosno kada koncentracija metalnih jona na površini katode postane jednaka nuli [17, 22, 49-51]. Empirijski je ustanovljeno da je formiranje praha favorizovano smanjenjem koncentracije metalnih jona, nemešanjem rastvora, sniženjem temperature rastvora, povećanjem koncentracije pomoćnog elektrolita, povećanjem viskoznosti rastvora i znatnim povećanjem gustine struje [15, 16, 22, 52]. Očigledno je da isti faktori koji olakšavaju nastanak difuzione kontrole procesa taloženja pospešuju formiranje metalnih prahova. Uticaj raznih faktora na strukturu taloga sumiran je u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Uticaj promene radnih uslova elektrolize na strukturu taloga (pregled strukturnih grupa I, II i III dat je na slici 2.3).

Promena radnih uslova	Promena strukturne grupe
Povećanje koncentracije metalnih jona	III→II→I
Mešanje rastvora	III→II→I
Povišenje temperature rastvora	III→II→I
Povećanje koncentracije pomoćnog elektrolita	I→II→III
Povećanje viskoznosti rastvora	I→II→III
Povećanje gustine struje	I→II→III

Na veličinu i oblik čestica prahova dobijenih elektrolizom rastvora elektrolita utiče veliki broj faktora. Najvažniji od njih su: sastav rastvora elektrolita, gustina struje, koncentracija jona metala koji se taloži, pH vrednost rastvora, temperatura,

brzina cirkulacije rastvora i korišćenje raznih dodataka. Delovanje svake promenljive nije istog reda veličine, a efekti su međusobno zavisni. Na primer, promene u koncentraciji mogu biti važnije od variranja temperature, dok snažno mešanje može kompenzovati povećanje gustine struje. Uopšteno posmatrano, dimenzije čestica rastu sa povećanjem koncentracije jona metala koji se taloži, smanjenjem gustine struje, povišenjem temperature rastvora i povećanjem brzine mešanja rastvora [53-61]. Sa povećanjem dimenzija čestica menja se i njihov oblik uz nastajanje kompaktnijih i manje dendritičnih formi. Prema tome, svi faktori koji povećavaju verovatnoću nastajanja praha utiču na smanjenje dimenzija čestica.

Pri elektrohemijском taloženju prahova većine metala iz vodenih rastvora na katodi se paralelno odigrava reakcija izdvajanja vodonika, koja značajno utiče na karakteristike praha i proces elektrolize uopšte. Na primer, istovremeno izdvajanje vodonika pokazuje višestruki uticaj na formiranje rastresitog taloga bakra. Mehurovi vodonika vrše mešanje rastvora u blizini elektrodne površine ubrzavajući transport jona bakra ka katodi i shodno tome utiču na disperznost i strukturu čestica taloga [62]. Kao rezultat intenzivnog izdvajanja vodonika, pH rastvora u prikatodnom sloju raste sve do vrednosti koja odgovara obrazovanju hidroksida metala koji se taloži. Koloidne čestice suspenzije koja se pri tome formira adsorbuju se na površini kristala i bitno utiču na disperznost i dendritičnost taloga. Mehurovi vodonika mogu ostati zarobljeni u talogu, što kasnije utiče na čvrstoću dobijenih proizvoda. Pri intenzivnom izdvajanju vodonika na datoj gustini struje značajno se smanjuje iskorišćenje struje, što doprinosi rastu specifične potrošnje električne energije.

Prisustvo koloidnih čestica ima vrlo složen uticaj na strukturu taloga. Koloidi nastaju ili dodatkom kompleksirajućih sredstava u rastvor elektrolita ili za vreme elektrolize. Ukoliko se koloid nalazi u vidu gela (uglavnom istaloženi hidroksidi), dolazi do taloženja praha, dok je prisustvom sola (kompleksni rastvor) u većini slučajeva sprečen rast kristala i omogućeno formiranje glatkog, sitnozrnog taloga. U zavisnosti od uslova elektrolize dominantan je jedan ili drugi efekat koloidnih čestica. Na primer, pri manjim gustinama struje i visokim temperaturama može se dobiti sitnozrn, ali istovremeno i krt talog (sunderi), dok se sa porastom gustine

struje krtost taloga povećava sve do stupnja pri kome se veza između kristala potpuno prekida i formira se prah.

2.3.4. Mehanizam elektrohemijškog taloženja metalnih prahova

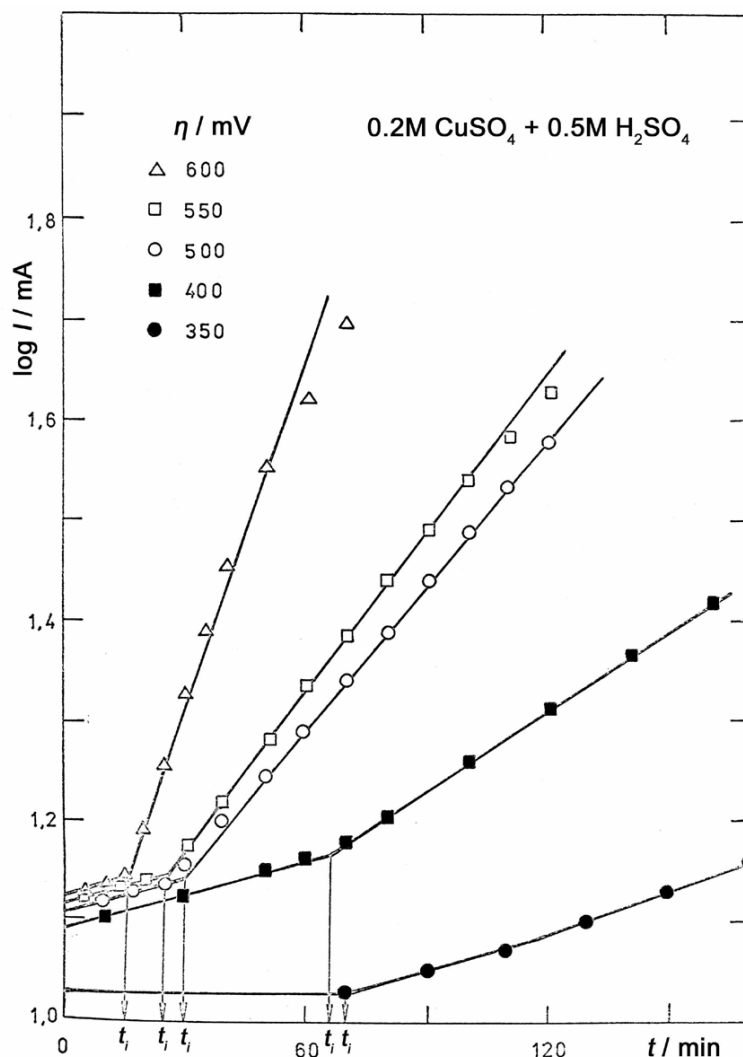
Postoje tri vrste disperznih taloga: dendriti, sunderi i visoko-disperzni prahovi. Dendritični rast pri elektrohemijškom taloženju metala privukao je pažnju naučnika zbog kompleksne i specifične morfologije [63] bez obzira na vrstu metala.

Na osnovu poznatih mehanizama dendritičnog rasta [64-66] i nedendritičnog povećanja površinske hrapavosti [16, 42, 66-69] pretpostavljen je mehanizam taloženja praha i opisano određivanje oblasti prenapetosti gde nastaju kompaktni talozi i prahovi [23].

Udeo dendrita u talogu zavisi od prenapetosti taloženja [30, 70, 71], pri čemu dendriti ne nastaju na prenapetostima koje su manje od neke kritične vrednosti η_i . Sa povećanjem prenapetosti raste prinos dendritičnog taloga sve do prenapetosti na kojoj se metal u potpunosti taloži u obliku dendrita. Prenapetost na kojoj se ne formira kompaktna talog, a dendritični rast počinje bez indukcionog vremena, definisana je kao kritična prenapetost taloženja praha, η_{cr} [30].

Početak dendritičnog rasta praćen je na osnovu promene oblika zavisnosti $\log j - t$ u potenciostatskom taloženju bakra na prenapetostima koje pripadaju oblasti granične difuzione gustine struje (slika 2.4) [31]. Pri nedendritičnom povećanju površinske hrapavosti nagibi ovih zavisnosti su međusobno slični i nezavisni od prenapetosti taloženja. Nakon početka dendritičnog rasta nagibi postaju zavisni od prenapetosti. Prema tome, maksimalna prenapetost na kojoj nagib krive $\log j - t$ ostaje konstantan i jednak onom pri nedendritičnom povećanju površinske hrapavosti, odgovara η_i . Minimalna prenapetost na kojoj ovaj nagib ne može biti uočen, odgovara η_{cr} . Na ovaj način se mogu proceniti vrednosti η_i i η_{cr} .

Indukciono vreme početka dendritičnog rasta t_i se skraćuje sa povećanjem prenapetosti taloženja i može se odrediti iz zavisnosti $\log j - t$ (slika 2.4). Indukciono vreme se može i vizuelno proceniti (mada ne suviše pouzdano) na osnovu transformacije boje elektrode iz svetle u crnu.



Slika 2.4. Zavisnost $\log j - t$ za različite prenapetosti taloženja bakra [31].

Poznato je da su $\log j - t$ zavisnosti različite od slučaja do slučaja zbog različitih mehanizama početka dendritičnog rasta i samog dendritičnog rasta [31, 39, 40, 65, 72-77]. Zbog toga analitički prilaz određivanju η_i i η_{cr} mora biti specifičan za svaki posmatrani sistem. Postupak za jedan specifičan slučaj opisan je u nastavku teksta [23].

Granična difuziona gustina struje na vrhu površinskog ispušćenja, j_t , ako se sferni fluks oko vrha može zanemariti, data je izrazom [16]

$$j_t = \frac{nFDC_0}{\delta - h} \quad (2.3)$$

a granična difuziona gustina struje na ravnom delu elektrode je

$$j_L = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad (2.4)$$

gde su:

n – broj elektrona,

F – Faradejeva konstanta,

D – koeficijent difuzije,

C_0 – koncentracija jona metala u masi rastvora,

δ – debljina difuzionog sloja,

h – visina ispupčenja.

Visina ispupčenja se menja sa vremenom prema relaciji

$$\delta \ln \frac{h}{h_0} - (h - h_0) = \frac{VDC_0}{\delta} t \quad (2.5)$$

gde su:

h_0 – početna visina ispupčenja,

V – molarna zapremina metala,

t – vreme.

Za $\delta \gg h$ na prenapetostima koje pripadaju platou granične difuzione gustine struje dobija se da je

$$h = h_0 \exp\left(\frac{VDC_0}{\delta^2} t\right) \quad (2.6)$$

Direktna posledica povećanja površinske hrapavosti, odnosno stvarne površine elektrode, je povećanje prividne gustine struje taloženja pri konstantnom potencijalu elektrode [78], kao što sledi iz jednačina (2.3) i (2.5)

$$j_t = \frac{nFDC_0}{\delta - h(t)} \quad (2.7)$$

Sa elektrohemijske tačke gledišta dendrit je definisan kao površinsko ispućenje koje raste pri mešovitoj ili aktivacionoj kontroli dok se taloženje na ravnom delu elektrode odvija pod potpunom difuzionom kontrolom [16]. Ako je poluprečnik vrha dendrita dovoljno veliki da se može zanemariti uticaj površinske energije, prenapetost η i gustina struje j_d na vrhu dendrita povezane su jednačinom [65]

$$j_d = j_0 \frac{C_t}{C_0} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.8)$$

gde su:

j_d – gustina struje na vrhu dendrita,

j_0 – gustina struje izmene,

C_0 – koncentracija jona metala u masi rastvora,

C_t – koncentracija jona metala oko vrha dendrita,

η – prenapetost,

$b_c = 2,3 \eta_{0,c}$ – Tafelov nagib za katodni proces.

Koncentracija jona metala oko vrha dendrita koji raste unutar difuzionog sloja je data izrazom [65]

$$C_t = C_0 \frac{h}{\delta} \quad (2.9)$$

pri čemu se jednačina (2.8) može napisati u obliku [31]

$$j_d = j_0 \frac{h}{\delta} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.10)$$

U ovom slučaju se takođe može očekivati porast prividne gustine struje taloženja pri konstantnom potencijalu. Međutim, postoji velika razlika između povećanja gustine struje pri nedendritičnom (jedn. (2.7)) i dendritičnom (jedn. (2.10)) rastu. Kao što sledi iz jednačina (2.3) i (2.5), gustina struje na vrhu ispućenja raste zbog povećanja h i ne zavisi od prenapetosti taloženja pri

nedendritičnom povećanju površinske hrapavosti. Može se pokazati da se visina dendrita h_d menja sa vremenom prema jednačini

$$h_d = h_i \exp \left[\frac{Vj_0 t}{nF\delta} \exp \left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}} \right) \right] \quad (2.11)$$

gde h_i predstavlja visinu ispućenja koja odgovara indukcionom vremenu početka dendritičnog rasta ako se struja na ravnom delu površine elektrode može zanemariti usled grananja dendrita. Zamenom h_d iz jednačine (2.11) u jednačinu (2.10) i sređivanjem dobija se

$$j_d = j_0 \frac{h_i}{\delta} \left\{ \exp \left[\frac{Vj_0 t}{nF\delta} \exp \left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}} \right) \right] \right\} \exp \left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}} \right) \quad (2.12)$$

Iz jednačina (2.10) i (2.12) sledi da gustina struje na vrhu dendrita ne zavisi samo od visine dendrita, nego i od prenapetosti taloženja.

Zavisnosti $\log j - t$ u potenciostatskom taloženju na prenapetostima koje pripadaju platou granične difuzione gustine struje sastoje se od dva pravolinijska dela (slika 2.4). Nagib prvog dela ne zavisi od prenapetosti (nedendritični rast), dok nagib drugog dela zavisi od prenapetosti (dendritični rast). Presečna tačka dve linearne zavisnosti određuje indukciono vreme početka dendritičnog rasta t_i [31].

Visina nedendritičnog ispućenja menja se prema jednačini (2.5), dok se visina dendritičnog ispućenja menja prema jednačini (2.11). Iz jednačina (2.3) i (2.10) vidi se da je $j_t > j_d$ kada $h \rightarrow 0$ i da će u tom slučaju rast neravnina na površini slediti mehanizam nedendritičnog povećanja površinske hrapavosti. Nakon određenog vremena gustina struje na vrhu dendrita postaće jednaka gustini struje na vrhu nedendritičnog ispućenja iste visine. Ovo se događa kada ispućenje koje raste po mehanizmu nedendritičnog rasta dostigne visinu datu jednačinom

$$h_i = h_0 \exp \left(\frac{VDC_0}{\delta^2} t_i \right) \quad (2.13)$$

pretpostavljajući da je $\delta \gg h$. U tom trenutku ispućenje počinje da raste pri mešovitoj kontroli, odnosno po mehanizmu dendritičnog rasta. Gustina struje na

vrhu ispućenja tada je data jednačinom (2.10), pa se zamenom h_i iz jednačine (2.13) u jednačinu (2.10) i zamenom j_d sa j_L dobija

$$j_L = j_0 \frac{h_0}{\delta} \exp\left(\frac{VDC_0}{\delta^2} t_i\right) \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.14)$$

i

$$t_i = \frac{\delta^2}{VDC_0} \ln \frac{j_L \delta}{j_0 h_0} - \frac{\delta^2}{VDC_0} \frac{\eta}{\eta_{0,c}} \quad (2.15)$$

Za $t_i = 0$ dobija se

$$\eta_{cr} = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L \delta}{j_0 h_0} = \eta_{0,c} \ln \frac{nFDC_0}{j_0 h_0} \quad (2.16)$$

gde je η_{cr} kritična prenapetost za početak trenutnog dendritičnog rasta. Ovo znači da će ispućenje sa početnom visinom h_0 za $\eta \geq \eta_{cr}$ odmah rasti kao dendrit nakon uspostavljanja stacionarnog stanja raspodele koncentracije unutar difuzionog sloja. Jednačina (2.16) je slična onoj koju su izveli Despić i Purenović [70] na osnovu zavisnosti prinosa dendritičnog taloga od prenapetosti pri elektrohemijском taloženju cinka.

Kritična prenapetost za trenutni dendritični rast, η_{cr} , može se odrediti ekstrapolacijom na $t_i = 0$ kada se indukciono vreme početka dendritičnog rasta prikaže u funkciji prenapetosti [31].

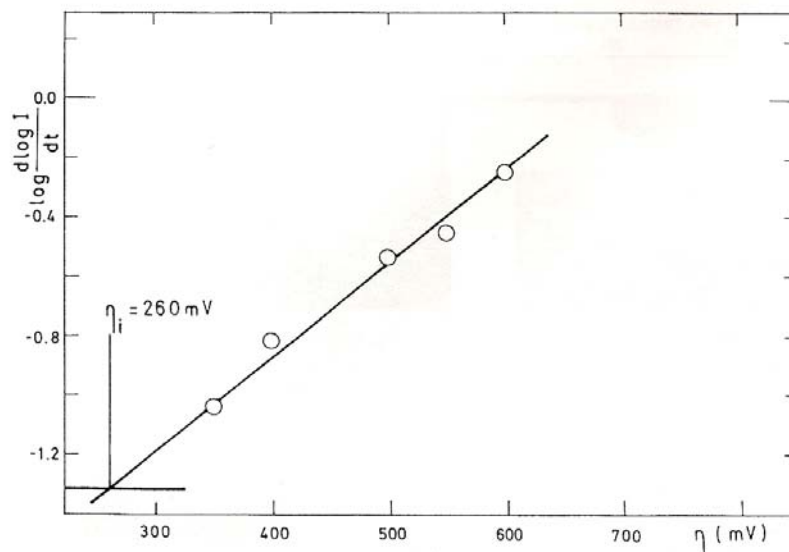
Vrednost najniže prenapetosti, η_i , na kojoj je moguć dendritični rast može se proceniti na sledeći način [23]. Za $\delta \gg h$ promena mehanizma rasta se dešava kada je

$$\frac{nFDC_0}{\delta - h} = j_0 \frac{h}{\delta} \exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \quad (2.17)$$

a maksimalna visina ispućenja na kojoj je promena mehanizma moguća je $h_1 = h_2 = \delta/2$, pri čemu je odgovarajuća prenapetost data jednačinom

$$\eta_i = \eta_{0,c} \ln \frac{4j_L}{j_0} \quad (2.18)$$

Kritična prenapetost za početak dendritičnog rasta određuje se crtanjem logaritama nagiba pravih $\log j - t$ (vidi sl. 2.4) u funkciji od prenapetosti, pri čemu tačka preseka dve prave linije određuje η_i (slika 2.5) [31].



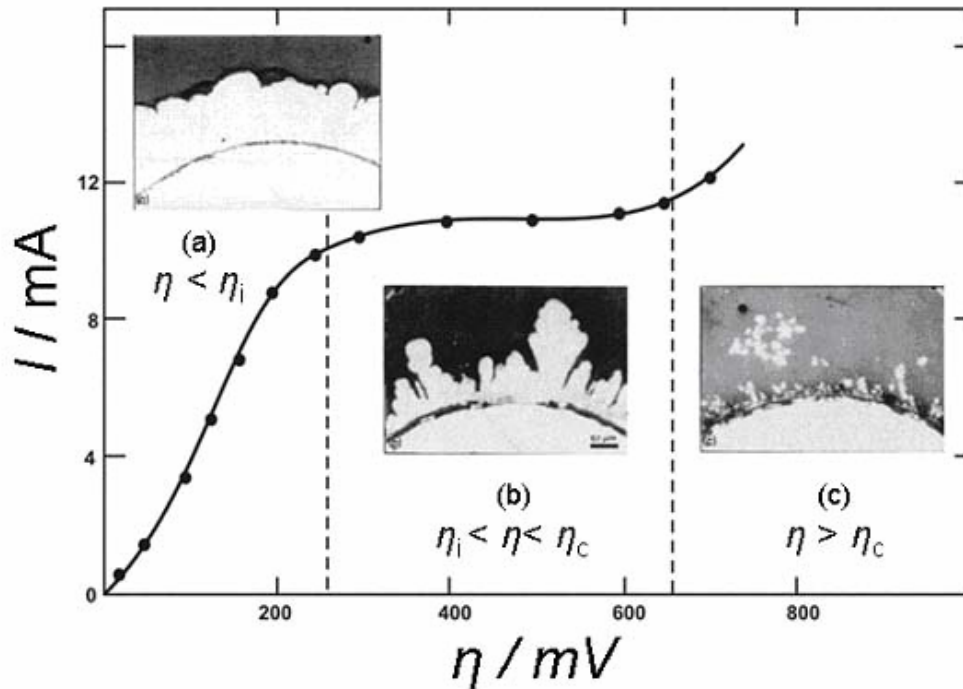
Slika 2.5. Zavisnosti $\log (d \log j / dt)$ od prenapetosti taloženja bakra za određivanje kritične prenapetosti početka dendritičnog rasta η_i [31].

Na osnovu oblika poprečnih preseka taloga bakra i kadmijuma Popov i saradnici [31] su pokazali da u oblasti prenapetosti koje su manje od η_i ne dolazi do taloženja dendrita, na $\eta_i < \eta < \eta_{cr}$ nastaje i kompaktna talog i dendriti, a na $\eta > \eta_{cr}$ nastaju samo dendriti (slika 2.6). Ovi rezultati se slažu sa zaključcima do kojih je došao Kalusaru (*Calusaru*) [22] za morfologiju taloga istih metala istaloženih na prenapetostima koje odgovaraju potpunoj difuzionoj kontroli.

Jednačine (2.16) i (2.18) su izvedene pod pretpostavkom da je $j_L \gg j_0$ i da je

$$\exp\left(\frac{\eta}{\eta_{0,c}}\right) \gg \exp\left(-\frac{\eta}{\eta_{0,a}}\right) \quad (2.19)$$

gde je $b_a = 2,3$ $\eta_{0,a}$ – Tafelov nagib za anodni proces.



Slika 2.6. Polarizaciona kriva taloženja bakra iz rastvora $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CuSO}_4 + 0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i poprečni preseči taloga bakra dobijenih u potenciostatskim uslovima na poniklovanoj bakarnoj žici. (a) $\eta = 200 \text{ mV}$, $t = 6\text{h}$; (b) $\eta = 300 \text{ mV}$, $t = 5\text{h}$; (c) $\eta = 700 \text{ mV}$, $t = 2\text{min}$ [31].

Pokazano je da jednačina (2.18) važi i za sisteme sa $j_0 \gg j_L$ [79], što bi značilo da je za $j_0 \geq 4 j_L$ taloženje dendrita moguće na svim prenapetostima. Međutim, u svim slučajevima postoji neka kritična prenapetost za početak dendritičnog rasta [64]. To se može objasniti na sledeći način [23].

U slučaju potpune difuzione kontrole gustina struje na makroelektrodi je data jednačinom [31, 64]

$$j = \eta \frac{(nF)^2 DC_0}{\delta RT} \quad (2.20)$$

a gustina struje na vrhu dendrita

$$j_d = \eta^2 \frac{(nF)^3 DC_0 h_0}{8\sigma V \delta RT} \quad (2.21)$$

gde su:

R – gasna konstanta,

T – temperatura,

σ – površinski napon.

Na osnovu ovih jednačina mogu se izvesti relacije za odgovarajuće kritične prenapetosti [23]

$$\eta_{cr} = \frac{8\sigma V}{nFh_0} \quad (2.22)$$

i

$$\eta_i = \frac{32\sigma V}{nF\delta} \quad (2.23)$$

Ove vrednosti su reda veličine nekoliko milivolti.

Uslovi taloženja praha se razlikuju u zavisnosti od vrednosti gustine struje izmene, j_0 , jer se η_i i η_{cr} povećavaju sa smanjenjem j_0 .

Poznato je da povećanjem prenapetosti nastaju disperzniji talozi okarakterisani smanjenom veličinom čestica [80-84]. Ovo se objašnjava na sledeći način. Povećanje prenapetosti vodi smanjenju h_0 , visine ispućenja pri kojoj započinje trenutni rast dendrita. Drugim rečima, što je prenapetost veća, veći je i broj mesta pogodnih za dendritičan rast [23]. Sa druge strane, brzina rasta dendrita je maksimalna za neku optimalnu vrednost poluprečnika vrha dendrita [64], koja se smanjuje sa povećanjem prenapetosti. Razlika između maksimalne i stvarne brzine rasta dendrita sa poluprečnikom vrha većim od optimalne vrednosti postaje veća sa povećanjem prenapetosti. Prema tome, povećanjem prenapetosti taloženja praha dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica [85]. Na isti način mogu se objasniti i razlike u veličini čestica prahova različitih metala. Na osnovu jednačine (2.18) sledi da povećanje $\eta_{0,c}$ i odnosa j_L/j_0 vodi povećanju vrednosti η_i i stoga se može očekivati smanjenje veličine čestica praha [28, 85]. Takođe se može objasniti različita veličina čestica praha istog metala dobijenih iz različitih rastvora [86]. Talozanjem srebra iz rastvora koncentracije 0,1 mol dm⁻³ AgNO₃ u 0,5 mol dm⁻³ HNO₃, gde je $j_0 \gg j_L$, dobijaju se veće čestice u odnosu na one dobijene iz rastvora 0,1 mol dm⁻³ AgNO₃ u 0,5 mol dm⁻³ (NH₄)₂SO₄, gde je $j_0 \ll j_L$ [87].

Uticaj uslova taloženja na veličinu čestica praha ne može se diskutovati samo pomoću jednačina (2.16) i (2.18). Pokazano je da koncentracija [32] i brzina mešanja rastvora [25] ne utiču приметно na η_i i η_{cr} . Povećanjem temperature istovremeno se povećavaju i j_0 i j_L (kao i u slučaju koncentracije), što nema značajnog efekta na vrednost η_i i η_{cr} . U ovim slučajevima pri taloženju na sličnim prenapetostima dobijale su se veoma različite gustine struje. Za isto vreme taloženja veličina čestica praha raste sa povećanjem koncentracije jona metala [80, 86, 88-90], temperature [82, 86, 88, 91] i brzine mešanja rastvora [25, 89], odnosno sa smanjenjem koncentracije pomoćnog elektrolita [82, 86, 88, 91]. Vreme taloženja takođe bitno utiče na veličinu čestica. Utvrđeno je da sa produženjem vremena taloženja raste veličina čestica praha [61, 82, 92].

Na osnovu dijagrama $I - t$ u potenciostatskom taloženju može se proceniti disperznost nastalih taloga [16]. Relativno izraženije povećanje struje za isto vreme taloženja ukazuje na stvaranje disperznijeg taloga. U galvanostatskom taloženju situacija je potpuno drugačija. Prividna gustina struje ostaje konstantna, ali se stvarna gustina struje smanjuje zbog povećanja površine elektrode, što dovodi do smanjenja prenapetosti taloženja. Veće smanjenje prenapetosti na početku taloženja može označavati nastanak disperznijeg taloga [23]. U galvanostatskom taloženju kod sistema sa $j_0 \ll j_L$ gustina struje mora biti veća od granične difuzione vrednosti; u protivnom, usled povećanja površine elektrode prenapetost može postati niža od minimalne vrednosti potrebne za početak dendritičnog rasta [32].

Pod pretpostavkom da se rast površinskih ispupčenja u galvanostatskom taloženju ($t \ll \tau$) može prikazati istom relacijom kao i u potenciostatskom taloženju (jedn. 2.6), stvarna površina elektrode će se povećavati sa vremenom prema jednačini [23]

$$S = K \sum_{m=1}^N h_m \quad (2.24)$$

ili

$$S = S_0 \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.25)$$

gde su:

K – konstanta,

S_0 – početna površina elektrode,

S – površina elektrode,

$\tau = \frac{\delta^2}{VDC_0}$ – vremenska konstanta.

Gustina struje u galvanostatskom taloženju je data izrazom

$$j = \frac{I}{S} = j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.26)$$

gde je j^0 početna gustina struje. Katodna prenapetost taloženja u mešovitoj kontroli je

$$\eta = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L}{j_0} \frac{j}{j_L - j} \quad (2.27)$$

odnosno zamenom j iz jednačine (2.26) dobija se da je

$$\eta = \eta_{0,c} \ln \frac{j_L j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)}{j_0 \left[j_L - j^0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right]} \quad (2.28)$$

Kritična prenapetost za trenutni dendritični rast data jednačinom (2.16) odgovara ispuščenjima početne visine h_0 . Nedendritično povećanje površinske hrapavosti predstavlja povećanje visine ispuščenja. Zamenom h iz jedn. (2.6) u jedn. (2.16) dobijamo izraz za promenu kritične prenapetosti za trenutni rast dendrita sa vremenom

$$\eta_{cr,t} = \eta_{cr} - \eta_{0,c} \frac{t}{\tau} \quad (2.29)$$

U potenciostatskim uslovima prenapetost taloženja ostaje konstantna, dok se kritična prenapetost za trenutni dendritični rast smanjuje. U trenutku $t = t_i$ ove dve vrednosti postaju jednake i započinje dendritičan rast.

U galvanostatskom taloženju nedendritično povećanje površine takođe dovodi do smanjenja prenapetosti za dendritičan rast prema jedn. (2.29), međutim u isto vreme smanjuje se i prenapetost taloženja prema jedn. (2.28). Vreme t_i za koje ove vrednosti postaju jednake može se naći eliminisanjem η iz jednačina (2.28) i (2.29). Za $\delta \gg h_0$ dobijamo

$$t_i = -\tau \ln \frac{j_L}{j^0} \quad (2.30)$$

Prema tome, $t_i = 0$ kada je $j^0 = j_L$ i trenutni dendritični rast je moguć. Za slučaj kada je $j^0 < j_L$ prema jedn. (2.30) se dobija da je $t_i < 0$, što nema fizičkog smisla, odnosno dendritični rast nije moguć. Slučaj $j^0 > j_L$ nije uključen u ovaj model, ali trenutni dendritični rast je moguć kao i u prvom slučaju [23]. Na ovaj način indukcionni period za dendritični rast, odnosno nastanak praha, postaje jednak vremenu prelaza, kao što su pokazali Kudra (*Kudra*) i saradnici [93, 94].

Uticao katodnog materijala na morfologiju i raspodelu veličine čestica praha ispitivan je taloženjem bakra na platini i aluminijumu u potenciostatskim i galvanostatskim uslovima [29]. U potenciostatskom taloženju bakra na platini povećanjem prenapetosti dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica, a nastajanje disperznijeg taloga praćeno je izraženijim povećanjem struje taloženja za isto vreme taloženja. U galvanostatskim uslovima taloženja dobijaju se veće čestice i šire krive raspodele u poređenju sa potenciostatskim taloženjem [29]. U ovom slučaju prenapetost se smanjuje sa vremenom polazeći od određene maksimalne vrednosti koja je veća od odgovarajuće prenapetosti u potenciostatskom taloženju, da bi nakon kratkog vremena postala manja od nje. Kao posledica dobijaju se veće, manje dendritične čestice i šire krive raspodele veličine čestica.

Suprotan efekat se dobija taloženjem bakra na katodama od aluminijuma i grafitu usled različitih svojstava granice faza elektroda/elektrolit. Galvanostatskim taloženjem na elektrodi od aluminijuma dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica u odnosu na potenciostatsko taloženje [29]. U ovom slučaju početne prenapetosti taloženja bakra su relativno duži period veće u odnosu

na odgovarajuću vrednost u potenciostatskom taloženju zbog prisustva oksidnih slojeva na Al elektrodi i povećane omske otpornosti granice faza elektroda/elektrolit. Zbog toga što se nukleacija odigrava na negativnijim katodnim prenapetostima, dobijaju se manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica.

U svim slučajevima povećanjem struje ili prenapetosti nastaju manje čestice i uže krive raspodele veličine čestica [23]. Stoga, ne postoji suštinska razlika u taloženju metalnih prahova na različitim katodnim materijalima u potenciostatskom i galvanostatskom režimu. Jedina razlika u morfologiji je ta što su čestice dobijene galvanostatskim taloženjem manje dendritične od onih dobijenih u potenciostatskim uslovima zbog toga što je prenapetost na kraju taloženja pozitivnija od odgovarajuće vrednosti u potenciostatskom taloženju [29].

Reakcija izdvajanja vodonika, koja se odigrava paralelno sa taloženjem praha metala, ima veliki uticaj na morfologiju i veličinu čestica praha. Nikolić i saradnici [62] su ispitivali strukturu čestica praha bakra dobijenih pri različitim količinama oslobođenog vodonika u potenciostatskim uslovima taloženja na potencijalima koji odgovaraju platou granične difuzione gustine struje taloženja bakra. Ustanovili su da se u zavisnosti od količine oslobođenog vodonika formiraju dva tipa čestica praha. Kada je količina oslobođenog vodonika nedovoljna za promenu hidrodinamičkih uslova u prielektrodnom sloju, nastaju dendritične čestice sa strukturama klipa kukuruza kao osnovnim elementom morfologije. Intenzivnije izdvajanje vodonika, koje odgovara iskorišćenju struje većem od 10%, izaziva mešanje rastvora u prielektrodnom sloju, smanjenje debljine difuzionog sloja i povećanje granične difuzione gustine struje taloženja bakra. Čestice praha bakra koje nastaju u ovakvim uslovima taloženja imaju oblik karfiola. Međutim, detaljnom SEM analizom na većim uvećanjima utvrđeno je da i dendritične čestice i čestice oblika karfiola predstavljaju aglomerate primarnih zrna bakra. Veličina zrna u ovim aglomeratima smanjuje se sa povećanjem prenapetosti taloženja bakra, odnosno sa povećanjem iskorišćenja struje za reakciju izdvajanja vodonika [62].

2.4. SVOJSTVA ELEKTROHEMIJSKI DOBIJENIH PRAHOVA METALA TRIJADE GVOŽĐA

Pionteli (*Piontelli*) [95] je na osnovu vrednosti gustine struje izmene, j_0 , izvršio elektrohemijisku klasifikaciju metala u tri kategorije:

1. Normalni metali;
2. Prelazni metali;
3. Inertni metali.

Normalni metali (Cd, Zn, Sn) imaju nisku temperaturu topljenja i visoku vrednost gustine struje izmene ($j_0 > 10 \text{ mA cm}^{-2}$), dok su za prelazne metale (Au, Cu, Ag) karakteristične umereno visoke temperature topljenja i vrednosti gustine struje izmene ($0,1 < j_0 < 10 \text{ mA cm}^{-2}$). Metali trijade gvožđa, Fe, Co i Ni, po ovoj klasifikaciji pripadaju grupi inertnih metala sa visokom temperaturom topljenja i niskom vrednošću gustine struje izmene ($10^{-11} < j_0 < 0,1 \text{ mA cm}^{-2}$) za koje je karakteristično formiranje kompaktnih i glatkih taloga u širokom opsegu prenapetosti [95, 96].

Taloženje praha Fe, Co i Ni je zbog vrlo niskih vrednosti j_0 praćeno intenzivnim izdvajanjem vodonika. Kao posledica toga dolazi do mešanja rastvora i povećanja koncentracije jona metala uz površinu elektrode, pa je taloženje praha mnogo teže nego u slučaju kada je izdvajanje vodonika manje [88, 97, 98]. Tadžima i Ogata (*Tajima, Ogata*) [96] pokazali su da je za taloženje dendrita Fe, Co i Ni iz vodenih rastvora potreban napon ćelije reda veličine nekoliko volti.

Svi prahovi metala trijade gvožđa imaju važnu industrijsku primenu.

Istorijski razvoj proizvodnje prahova gvožđa sa posebnim osvrtom na elektrolitičko dobijanje prahova iz rastvora elektrolita na bazi sulfata, hlorida, kao i alkalnih i drugih rastvora, dat je pregledno u literaturi [22, 99, 100]. Kada se prahovi Fe dobijaju drugim tehnologijama, preporučuje se njihovo mešanje sa najmanje 20% elektrohemijiski dobijenih prahova Fe. Prahovi gvožđa su veoma skloni koroziji. Mokri proizvodi elektrolize sadrže 99% Fe, dok isprani i osušeni prahovi sadrže desetak procenta oksida [99]. Preporuka u literaturi je korišćenje rastvora sa niskim pH vrednostima ($\text{pH} < 3$). Smanjenjem pH vrednosti smanjuje se

udeo Fe(II) i Fe(III) oksida. Sa produženjem trajanja elektrolize dolazi do aglomeracije obrazovanog praha, pa je tako formirane taloge mlevenjem potrebno prevesti u praškasto stanje. Korišćenjem aditiva menja se karakter taloga [101-103].

Prahovi kobalta prevashodno se koriste kao vezivni materijal u cementiranim karbidima ("tvrđi metali"), kao matrica u dijamantskim alatima, u proizvodnji superlegura i drugih specijalnih legura na bazi kobalta, za dobijanje sinterovanih stalnih magneta, kao dodatak elektrodama u proizvodnji NiCd, NiMH i litijumskih baterija itd. [104] Po navodima Kalusarua [22], neke informacije o taloženju Co praha su dostupne u patentu [105] i preglednom radu [106] uz preporuku da elektroliza može biti pogodan i ekonomičan način za proizvodnju praha kobalta. To je uglavnom literatura starijeg datuma, dok su u radovima [107, 108] objavljeni novi rezultati koji se odnose na morfologiju, strukturu i mehanizam rasta čestica praha kobalta.

Prahovi nikla uglavnom se koriste za dobijanje elektroda baterija i gorivnih ćelija, zatim u hemijskoj industriji kao katalizatori i kao pigmenti za antikorozijske premaze [22, 109, 110]. Skoro svi podaci koji se odnose na prahove nikla dobijene procesom elektrohemijskog taloženja do 1979. godine sumirani su u literaturi [22]. Ispitivana su dva tipa rastvora za taloženje prahova nikla: kiseli [111-119] i amonijačni [111, 114, 120]. Opšta karakteristika prahova dobijenih iz kiselih rastvora je da povećanje gustine struje i smanjenje koncentracije jona nikla u rastvoru vodi smanjenju krtosti prahova. Ovako dobijeni prahovi ne sadrže okside i soli osnovnog elektrolita, a suvi prahovi se mogu čuvati na suvom mestu bez pojave oksidacije i strukturnih promena. Karakteristika prahova dobijenih iz amonijačnih rastvora je da povećanje koncentracije amonijačnih jona uslovljava stvaranje disperznih taloga koji se sastoje od tamnih čestica čistog metala, čija veličina varira u opsegu od 4 - 10 μm do oko 400 μm .

2.5. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE LEGURA

Legure predstavljaju supstance koje poseduju svojstva metala i sastoje se od dva ili više hemijskih elemenata od kojih je bar jedan metal [121]. U legure se ubrajaju čvrsti rastvori, intermetalna jedinjenja, smeše fino dispergovanih faza čistih metala, kao i heterogeni sistemi sastavljeni od navedenih faza [121]. Mogu se dobiti termičkim putem, napaivanjem iz vakuuma, elektrohemijom, elektrohemijom, hemijskim taloženjem, sinterovanjem itd.

Elektrohemijom taloženje legura usledilo je nedugo nakon što je otkriven postupak elektrohemijom taloženja čistih metala. 1842. godine dobijene su prve legure elektrohemijom postupkom, mesing i bronza [122]. Danas se elektrohemijom taloženjem iz vodenih rastvora može dobiti više od 180 dvokomponentnih legura koje predstavljaju kombinacije 40 hemijskih elemenata.

2.5.1. Uslovi za elektrohemijom taloženje legura (istovremeno taloženje dva metala)

Prema postojećoj literaturi [121, 123-126], uslov koji mora biti ispunjen da bi se dva metala, A i B, istovremeno taložila je da imaju bliske potencijale taloženja, što se opisuje relacijom

$$E_r(A^{p+}/A) + \eta(A) = E_r(B^{q+}/B) + \eta(B) \quad (2.31)$$

gde su:

$E_r(A^{p+}/A)$, $E_r(B^{q+}/B)$ – ravnotežni potencijali metala A i B,

$\eta(A)$, $\eta(B)$ – prenapetosti taloženja metala A i B, odnosno razlike između stvarnog potencijala taloženja i ravnotežnog potencijala metala.

Ravnotežni potencijal se može menjati promenom koncentracije jona metala u rastvoru i promenom temperature rastvora, i definisan je Nernstovom jednačinom

$$E_r(A^{p+}/A) = E^\ominus(A^{p+}/A) + \frac{RT}{pF} \ln a(A^{p+}) \quad (2.32)$$

$$E_r(\text{B}^{q+}/\text{B}) = E^\ominus(\text{B}^{q+}/\text{B}) + \frac{RT}{qF} \ln a(\text{B}^{q+}) \quad (2.33)$$

gde su:

$E^\ominus(\text{A}^{p+}/\text{A})$, $E^\ominus(\text{B}^{q+}/\text{B})$ – standardni ravnotežni potencijali metala A i B,

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

p , q – broj elektrona koji je potreban za redukciju metalnih jona do metala, odnosno pozitivno naelektrisanje jona metala A i B u rastvoru.

Uslov definisan jednačinom (2.31) može se usvojiti samo kao aproksimacija jer je potencijal taloženja metala nedefinisana veličina ukoliko se ne zna vrednost gustine struje taloženja pri tom potencijalu. Bolja definicija uslova potrebnih da dođe do istovremenog taloženja dva metala bila bi ta da su njihove pojedinačne gustine struje taloženja približno jednake [127]. Ako se želi dvokomponentna legura sa molaskim udelom plemenitije komponente x , odnosno molaskim udelom manje plemenite komponente $(1-x)$, onda primenom Faradejevog zakona sledi

$$x = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{\frac{j_A}{p}}{\frac{j_A}{p} + \frac{j_B}{q}} \quad (2.34)$$

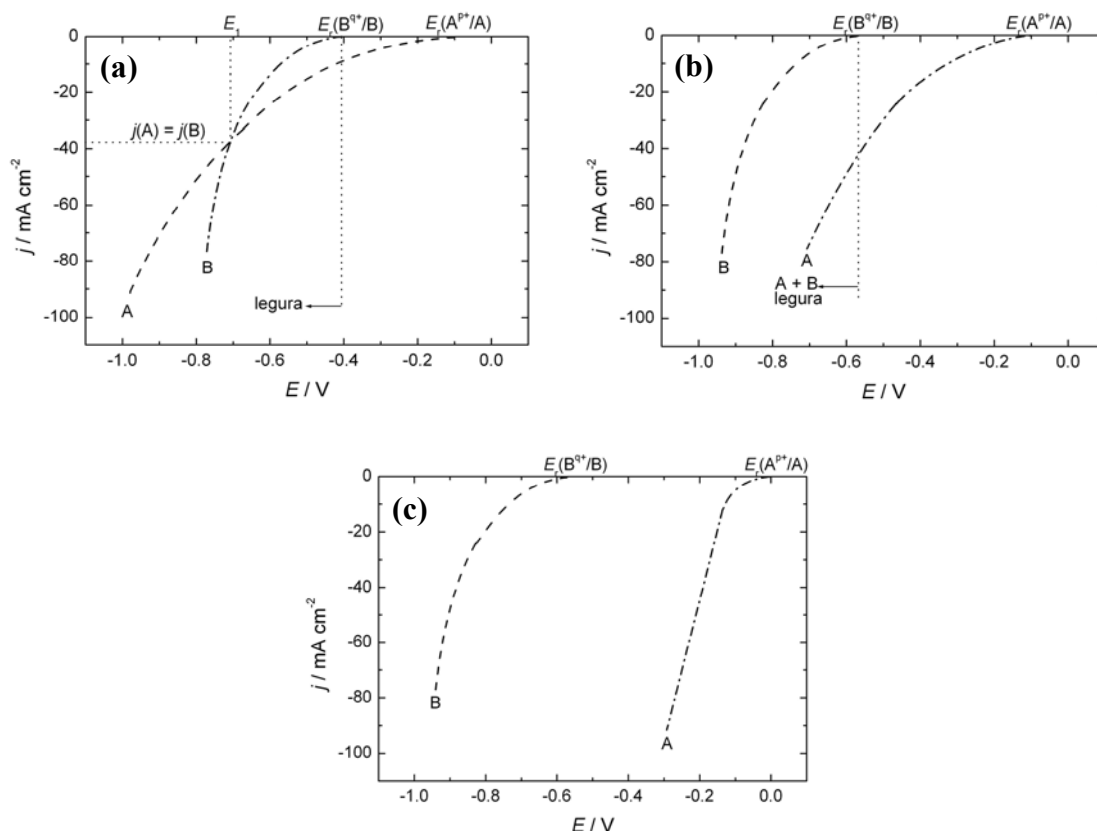
i

$$(1-x) = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{j_B}{q}}{\frac{j_A}{p} + \frac{j_B}{q}} \quad (2.35)$$

gde su n_A i n_B broj molova komponente A i B. Odavde sledi da je

$$\frac{x}{(1-x)} = \frac{j_A}{j_B} \frac{q}{p} \quad (2.36)$$

Željeni odnos gustina struja taloženja može se podesiti odgovarajućim izborom tri glavne promenljive, a to su: koncentracija jona koji se talože (na granici faza elektoda/elektrolit, gde dolazi do razelektrisanja jona), elektrodni potencijal i temperatura [127].

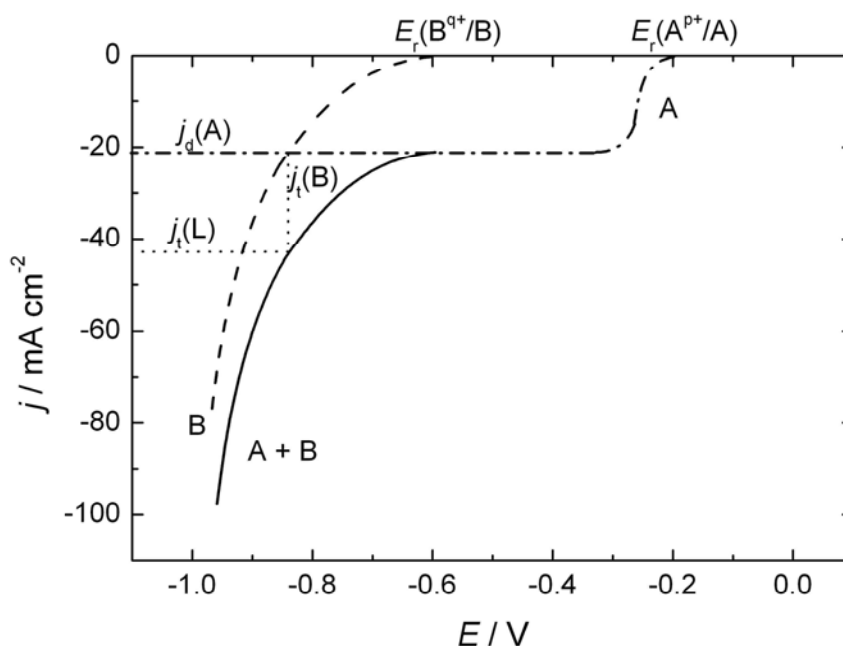


Slika 2.7. Karakteristični slučajevi polarizacionih dijagrama pri istovremenom taloženju plemenitijeg (A) i manje plemenitog (B) metala [127]: (a) $(dj/dE)_A < (dj/dE)_B$; (b) $(dj/dE)_A \approx (dj/dE)_B$; (c) $(dj/dE)_A > (dj/dE)_B$.

Na slici 2.7 prikazani su karakteristični slučajevi polarizacionih dijagrama pri istovremenoj redukciji jona dva metala [127]. Redukcija jona plemenitijeg metala, čiji je ravnotežni potencijal $E_r(A^{p+}/A)$, teče sa većom prenapetošću (slika 2.7a, kriva A) nego redukcija jona metala sa negativnijim ravnotežnim potencijalom $E_r(B^{q+}/B)$ (kriva B), tj. važi $(dj/dE)_A < (dj/dE)_B$. Od potencijala $E_r(A^{p+}/A)$ do potencijala $E_r(B^{q+}/B)$ taloži se samo plemenitiji metal. Od potencijala $E_r(B^{q+}/B)$ redukuju se joni oba metala, odnosno odigrava se elektrohemijsko taloženje legure. U oblasti potencijala od $E_r(B^{q+}/B)$ do E_1 metal A se taloži većom strujom od metala B, odnosno u leguri ima više metala A. U tački E_1 oba metala se talože istom strujom, dok se pri taloženju na negativnijim potencijalima dobija legura sa većim udelom manje plemenitog metala B. Pri redukciji jona dva metala čije su katodne polarizacione krive paralelne (slika 2.7b), legura se taloži pri potencijalima negativnijim od $E_r(B^{q+}/B)$. Ako je razlika ravnotežnih potencijala metala A i B

značajna i ako kriva katodne polarizacije manje plemenitog metala ima manji nagib od krive polarizacije plemenitijeg metala ($(dj/dE)_A > (dj/dE)_B$), na katodi neće doći do taloženja legure (slika 2.7c).

Istovremeno taloženje dva metala je moguće i pored velike razlike njihovih ravnotežnih potencijala ukoliko je primenjena gustina struje veća od granične difuzione gustine struje taloženja plemenitijeg metala. Ovaj slučaj prikazan je na slici 2.8 [127].



Slika 2.8. Polarizacione krive taloženja metala: A - plemenitiji metal; B – manje plemeniti metal; (A+B) – legura; $j_d(A)$ - granična difuziona gustina struje taloženja plemenitijeg metala; $j_t(B)$ - gustina struje taloženja manje plemenitog metala; $j_t(L)$ - gustina struje taloženja legure [127].

Legura se taloži na potencijalima negativnijim od $E_r(B^{q+}/B)$, pri čemu je udeo manje plemenitog metala u leguri veći što je potencijal taloženja negativniji od $E_r(B^{q+}/B)$.

2.5.2. Tipovi elektrohemijškog taloženja legura

Prema Brenneru (*Brenner*) [121], elektrohemijško taloženje legura može biti: ravnotežno, nepravilno, pravilno, anomalno i indukovano. Osnovu navedene klasifikacije predstavlja relacija između sastava elektrohemijški istaložene legure i odnosa koncentracija metalnih jona u rastvoru. Prema Landoltu (*Landolt*) [128],

sastav elektrohemijski dobijene legure zavisi od kinetičkih i termodinamičkih parametara taloženja, kao i od interakcije između paralelnih reakcija. U slučaju taloženja legura bez međusobne interakcije paralelnih reakcija parcijalne struje taloženja metala su nezavisne jedna od druge. Ovo je odlika pravilnog, nepravilnog i ravnotežnog taloženja legura prema Brenerovoj podeli. Međutim, pri taloženju legura sa interakcijama između paralelnih reakcija parcijalne struje taloženja metala su međusobno povezane. Brzina taloženja jednog metala (A) često zavisi od brzine taloženja drugog metala (B), tako da taloženje metala B može dovesti do povećanja (katalize) ili smanjenja (inhibicije) struje taloženja metala A. Anomalno taloženje legure prema Brenerovoj klasifikaciji može se objasniti inhibirajućim uticajem, a indukovano taloženje katalitičkim uticajem taloženja jednog metala na drugi [128].

2.5.2.1. Ravnotežno taloženje legura

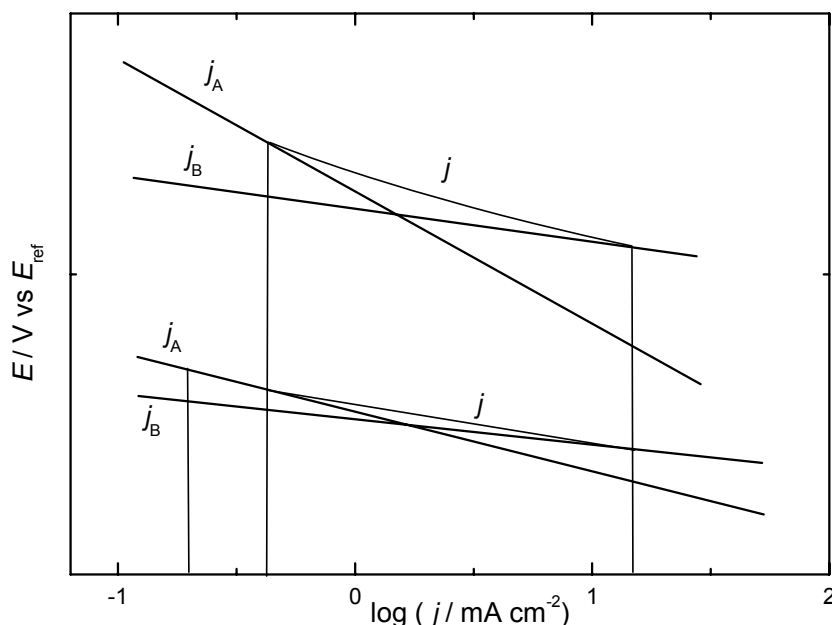
Ravnotežno taloženje legura odvija se u uslovima kada su ravnotežni potencijali oba metala vrlo bliski, pri čemu odnos sadržaja metala u istaloženoj leguri odgovara odnosu koncentracija metalnih jona u rastvoru. Teorijski posmatrano, da bi se smanjila razlika između ravnotežnih elektrodnih potencijala metala koji se talože, potrebno je da koncentracija proste soli plemenitijeg metala bude što manja, a koncentracija proste soli manje plemenitog metala što veća. Da bi se istovremeno obezbedila dovoljno velika količina i jednog i drugog metala u rastvoru, u praksi se obično pribegava kompleksiranju metalnih jona. Izborom adekvatnog kompleksirajućeg agensa, koji gradi stabilnije komplekse sa jonima plemenitijeg metala, vrednosti ravnotežnih potencijala dva metala mogu se približiti.

2.5.2.2. Nepravilno taloženje legura

Nepravilno taloženje legura se javlja u uslovima aktivacione ili mešovite kontrole procesa. Ovaj tip taloženja često 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.

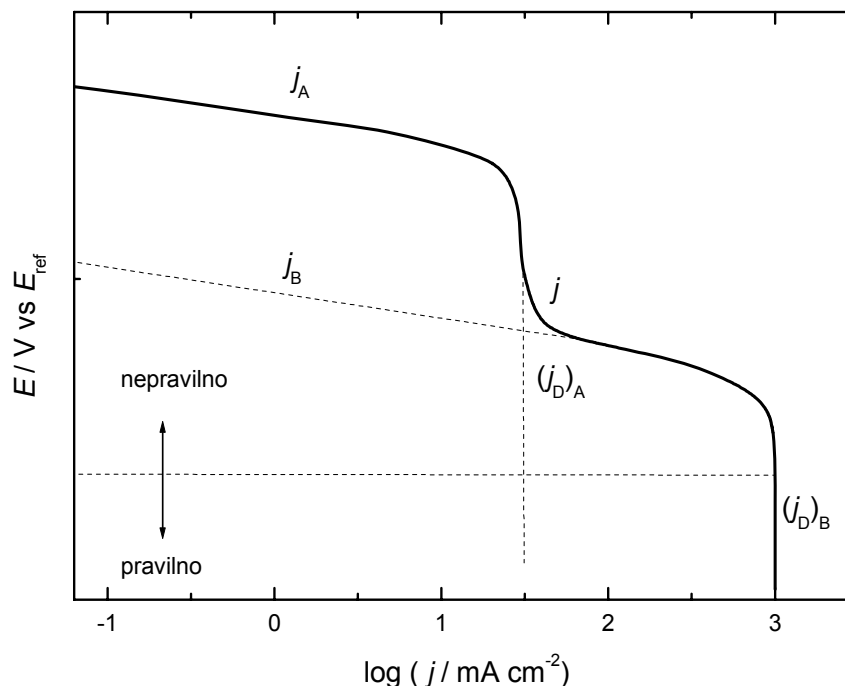
Nepravilno taloženje predstavljeno je polarizacionim dijagramima na slici 2.7a, kriva A, dok su odgovarajuće Tafelove zavisnosti prikazane na slici 2.9 [127].



Slika 2.9. Tafelove zavisnosti parcijalnih gustina struja taloženja, j_A i j_B , i ukupne gustine gustine struje taloženja, j , za slučaj kada je vrednost Tafelovog nagiba b_A veća od b_B [127].

Tafelov nagib taloženja plemenitijeg metala b_A veći je od Tafelovog nagiba manje plemenitog metala b_B , pa se na potencijalima pozitivnijim od E_1 dobijaju legure sa većim sadržajem plemenitijeg metala A, a na potencijalima negativnijim od E_1 legure sa većim sadržajem manje plemenitog metala B (slika 2.7a). U slučaju kada se Tafelova zavisnost ukupne struje taloženja poklapa sa jednom ili drugom Tafelovom zavisnošću parcijalnih struja, praktično dolazi do taloženja jednog ili drugog čistog metala. Što je razlika između Tafelovih nagiba b_A i b_B veća, to je uža oblast gustine struje taloženja pri kojoj se dobijaju legure sastava od $x \rightarrow 1$ do $x \rightarrow 0$ (slika 2.9).

2.5.2.3. Pravilno taloženje legura



Slika 2.10. Tafelove zavisnosti parcijalnih gustina struja taloženja u slučaju pravilnog tipa taloženja; $(j_D)_A$ i $(j_D)_B$ su granične difuzijske gustine struje taloženja metala A i B [127].

Pravilno taloženje legure odvija se u uslovima difuzione kontrole procesa taloženja oba metala. Talozenje legure u potpunosti je kontrolisano transportom metalnih jona do površine elektrode i ne zavisi od mehanizma i kinetike procesa razelektrisanja. Sastav istaložene legure određen je odnosom koncentracija jona dva metala u rastvoru. Sadržaj elektropozitivnijeg metala u talogu može se povećati promenom parametara koji povećavaju koncentraciju jona metala u difuzionom sloju: povećanjem sadržaja tog metala u rastvoru, povećanjem temperature i mešanjem rastvora. Pravilno taloženje se u najvećem broju slučajeva javlja pri elektrohemijском taloženju legura iz rastvora prostih soli, a znatno ređe pri taloženju iz rastvora kompleksnih soli.

2.5.2.4. Anomalno taloženje legura

Taloženje legura pri kome se prvenstveno taloži manje plemeniti metal je anomalno taloženje. Anomalan karakter taloženja legure praktično se ogleda kroz

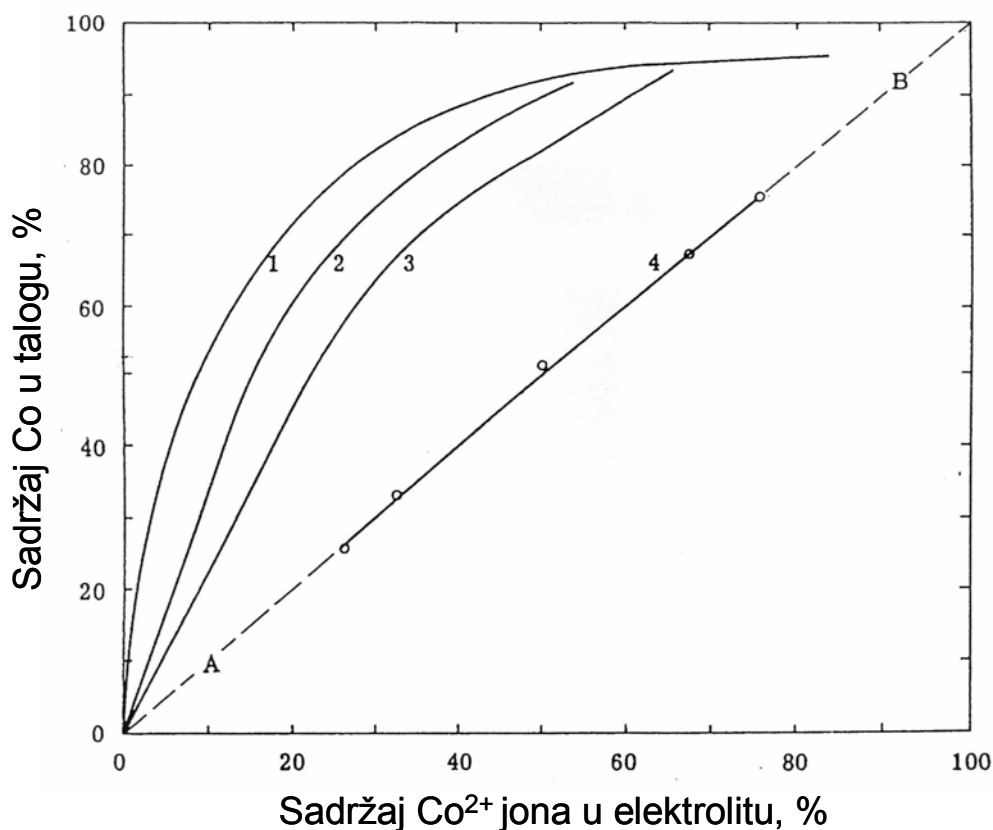
povećan sadržaj manje plemenitog metala u leguri s obzirom na odnos koncentracija dva metala u rastvoru za taloženje. Anomalno se talože metali grupe gvožđa (Fe, Co i Ni) međusobno ili sa Zn bez obzira na to da li se radi o rastvorima prostih ili kompleksnih soli. Anomalno taloženje se javlja u određenom opsegu koncentracije metalnih jona i gustine struje, odnosno potencijala taloženja, tako da se može očekivati da se u drugačijim uslovima elektrolize ne ispolji anomalan karakter.

Taloženje plemenitijeg metala može biti inhibirano prisustvom pojedinih supstanci u rastvoru (kompleksirajuća sredstva, jonske vrste, razni dodaci itd.). Usled toga, pri pomeranju potencijala ka negativnijim vrednostima najpre 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 [129].

Postoje različita objašnjenja anomalnog taloženja legura. Prema Damsu i Krolu (*Dahms, Croll*) [130], paralelno sa elektrohemijским taloženjem legure Ni-Zn odigrava se i reakcija izdvajanja vodonika, koja dovodi do povećanja pH vrednosti rastvora u prielektrodnom sloju. Lokalno povećanje pH vrednosti prouzrokuje hidrolizu jona cinka i stvaranje sloja čvrstog cink-hidroksida na elektrodi. Tako nastali hidroksid sprečava transport jona Ni do elektrodne površine, dok je istovremeno omogućeno nesmetano razelektrisanje jona Zn.

Drugo moguće objašnjenje anomalnog taloženja je izraženije kompleksiranje jona plemenitijeg metala usled čega vrednost njegovog ravnotežnog potencijala postaje negativnija u odnosu na manje plemeniti metal.

Na slici 2.11 prikazana je promena sadržaja Co (manje plemenitog metala) u Ni-Co leguri u funkciji njegove koncentracije u rastvoru za taloženje [121]. Krive 1, 2 i 3 na slici 2.11 odnose se na tri različita rastvora elektrolita (sulfatni i hloridni) za taloženje Ni-Co legura. Očigledno je da se pod ovakvim uslovima prvenstveno taloži Co, što je uzrok većeg udela Co u leguri u odnosu na sadržaj u rastvoru. Prava 4 odnosi se na taloženje iz veoma razblaženog rastvora pri relativno visokoj vrednosti gustine struje taloženja. U ovakvim uslovima taloženje je difuziono kontrolisano i više ne pripada anomalnom tipu.



Slika 2.11. Promena sadržaja Co u leguri Co-Ni u funkciji sadržaja Co^{2+} jona u rastvoru za taloženje [121].

2.5.2.4.1. Taloženje kompaktnih prevlaka Fe-Ni legura

Fe-Ni legure privlače pažnju naučnika zbog raznovrsne upotrebe u elektronskoj industriji [131]. Usled svojih magnetnih svojstava i korozione stabilnosti koriste se u proizvodnji memorijskih uređaja za kompjutere, magnetnih glava čitača/pisača diskova, magnetnih senzora, elektromagnetnih apsorbera, induktivnih kalemova, transformatora, antena itd. [131, 132] Prednost dobijanja Fe-Ni legura mehaničkim i metalurškim metodama je precizna kontrola sastava, ali uz visoku cenu proizvodnje i prisustvo nečistoća. Jeftina proizvodnja, visoka čistoća taloga i veliki izbor oblika čestica favorizuju primenu elektrohemijskog postupka kod mikrosistema [133].

Istraživanja koja se odnose na elektrohemijsko taloženje Fe-Ni legura uglavnom su povezana sa taloženjem kompaktnih prevlaka. Pored anomalnog karaktera taloženja istraživanja pokazuju da se Fe-Ni legure sa većim sadržajem Fe dobijaju pri manjim gustinama struje [133-137].

Parametri koji utiču na elektrohemijsko taloženje Fe-Ni legura, kao što su prisustvo sulfatnih ili hloridnih jona u rastvoru, dodatak borne, limunske ili L-askorbinske kiseline pri različitim pH vrednostima (2 i 3), ispitivani su u radu Kilingove (*Kieling*) [134]. U svim eksperimentima taloženje legura sa većim sadržajem Fe odvijalo se pri manjem iskorišćenju struje [134]. Anomalan karakter taloženja legure i izdvajanje vodonika su izraženiji u uslovima koji favorizuju nastanak filma hidroksida na površini elektrode (sulfatni rastvor, pH 2, niže vrednosti j). Film hidroksida sprečava redukciju nikla, ali istovremeno omogućava razelektrisanje Fe^{2+} jona, usled čega se taloženje legure odvija na pozitivnijim potencijalima u odnosu na pojedinačne metale.

Matloš (*Matlosz*) [135] je ukazao na značaj kompetitivne adsorpcije jonskih vrsta metala pri određivanju brzine taloženja nikla i gvožđa. Ovaj model anomalnog taloženja Fe-Ni legura predviđa odigravanje redukcije Fe i Ni u dva stupnja



gde simbol M označava Fe ili Ni.

Nakon prvog redukcionog stupnja nastaju $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$ i $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$ intermedijari adsorbovani na površini elektrode. Pri manjim polarizacijama redukcija $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$ intermedijara teče sporije od redukcije $\text{Ni(I)}_{\text{ads}}$, što za posledicu ima veću pokrivenost površine elektrode adsorbovanim vrstama Fe i delimično blokiranje taloženja nikla [135].

Frikoto i Ruse (*Fricoteaux, Rousse*) [133] doveli su u vezu sastav istaložene Fe-Ni legure sa reakcijom izdvajanja vodonika. Uočili su da se povećanje sadržaja Ni u leguri poklapa sa početkom redukcije vode kao rastvarača. Vodonik nastao redukcijom molekula vode kompetitivno se adsorbuje na površini elektrode sa redukovanim intermedijarima gvožđa, što dovodi do smanjenja pokrivenosti elektrode $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$ vrstama koje blokiraju taloženje nikla.

Hesami i Tobijaš (*Hessami, Tobias*) [138] su istakli važnost reakcija hidrolize metala u rastvoru i označili FeOH^+ i NiOH^+ jone kao glavne elektroaktivne vrste pri taloženju Fe-Ni legura.

Jin i Lin (*Yin, Lin*) [136] su ispitali uticaj borne kiseline na taloženje Fe, Ni i Fe-Ni legura. Polarizacione karakteristike redukcije Fe i Ni pri taloženju legure objašnjene su jednostavnim modelom kompetitivne adsorpcije FeOH^+ i NiOH^+ jona. Borna kiselina deluje kao površinski agens koji zajedno sa FeOH^+ i NiOH^+ jonima učestvuje u kompetitivnom zauzimanju aktivnih mesta na elektrodi. Deo elektrode pokriven bornom kiselinom ponaša se kao selektivna membrana koja sprečava taloženje Ni, ali omogućava redukciju Fe smanjenom brzinom [136]. Prisustvo borne kiseline u rastvoru utiče na proširenje opsega potencijala u kome se Fe anomalno taloži.

Uticaj magnetohidrodinamičke konvekcije izazvane magnetnim poljem postavljenim paralelno sa površinom katode na proces taloženja Fe-Ni legura ispitan je u radu Mselaka (*Msellak*) i saradnika [137]. Ustanovljeno je da sa povećanjem intenziteta magnetne indukcije raste sadržaj gvožđa u leguri. Pod dejstvom Lorencove sile javlja se konvekcija rastvora elektrolita i povećanje površinske koncentracije Fe(II) jona koji inhibiraju taloženje nikla. Magnetohidrodinamička konvekcija takođe ubrzava redukciju vodoničnih jona i dovodi do smanjenja iskorišćenja struje.

Nukleacija i rast Fe-Ni legura iz hloridnog rastvora na pH 2 i pH 4 ispitivani su pulsnom potenciostatskom metodom pokazujući da se u svim ispitivanim rastvorima odigrava trenutna 3D nukleacija i rast kristala [139].

2.5.2.4.2. Talozenje prahova Fe-Ni legura

Prahovi Fe-Ni legura našli su primenu kao veziva u proizvodnji alata od tvrdih legura, aditivi antikorozivnih premaza, katalizatori, kod izrade komponenti elektronskih i komunikacionih uređaja, u kompjuterskoj tehnologiji i sl. [140, 141] Sinteza Fe-Ni prahova može se izvesti različitim metodama, uključujući: mehaničko legiranje, hemijsku redukciju, hidrotermalni postupak, atomizaciju, termičko razlaganje organometalnih prekursora i elektrohemijsko taloženje [132, 140].

Elektrohemijskom metodom dobijaju se prahovi visoke čistoće, što je od naročitog značaja za postizanje dobrih magnetnih karakteristika.

Elektrohemijsko taloženje prahova Fe-Ni legura bila je tema svega nekoliko radova. Želibo (*Zhelibo*) i saradnici [141, 142] su predložili metodu za proizvodnju veoma finog praha Fe-Ni legura, koju čine dva koraka:

- 1) Elektroliza u dvoslojnom elektrolitičkom kupatilu sa ugljovodoničnim rastvaračem iz frakcije za rafinaciju nafte umesto toluena kao gornjim organskim slojem;
- 2) Naknadna redukcija dobijenog praha u atmosferi vodonika radi uklanjanja hidroksida.

Ispitivan je uticaj temperature redukcionog odgrevanja [141] i temperature elektrolize [142] na formiranje, hemijski i fazni sastav, strukturu i magnetne karakteristike visoko-disperznih prahova Fe-Ni legura i određeni su optimalni termički uslovi za proizvodnju prahova sa česticama reda veličine mikrona [141, 142]. Takođe je ispitivan efekat kompleksirajućih sredstava (limunska i oksalna kiselina) na proces taloženja prahova Fe-Ni legura [140]. Pokazano je da kompleksirajući agensi utiču na kinetiku elektrohemijskog taloženja prahova, kao i na morfologiju Fe-Ni prahova. Finiji prahovi su dobijeni u prisustvu limunske kiseline u poređenju sa onim dobijenim u prisustvu oksalne kiseline [140].

2.5.2.5. Indukovano taloženje legura

Indukovano taloženje legura karakteristično je za metale kao što su Mo, W i Ge, koji se ne mogu samostalno taložiti iz vodenih rastvora [121]. Talozenje ovih metala moguće je jedino uz prisustvo nekog od metala grupe gvožđa (Fe, Co i Ni) u rastvoru.

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.

2.5.2.5.1. Mehanizmi elektrohemijskog taloženja legura Mo i W sa metalima trijade gvožđa

Postoje različite hipoteze o mehanizmu taloženja Mo i W sa metalima grupe gvožđa. Legure Mo i W se talože pri pozitivnijim potencijalima od potencijala taloženja metala grupe gvožđa, na osnovu čega je nastala *hipoteza o depolarizaciji Mo i W usled legiranja*, odnosno formiranja čvrstog rastvora ili intermetalnog jedinjenja [143]. Međutim, određivanjem parcijalnih polarizacionih krivih pri taloženju Ni-W legura pokazano je da ne dolazi do depolarizacije u odnosu na proces taloženja Ni.

Jedan od pretpostavljenih mehanizama zasnovan je na *hipotezi o formiranju mešovitog kompleksnog jona* koji sadrži i W i metal grupe gvožđa u rastvoru za taloženje legure [144]. Redukcija kompleksnog jona se lakše odigrava od redukcije jona pojedinačnih metala, pa dolazi do depolarizacije. Polarografska ispitivanja rastvora ukazuju na postojanje kompleksa Ni sa volframatima iz kojeg se W delimično redukuje do niževalentnih oksida ili do metalnog stanja [144].

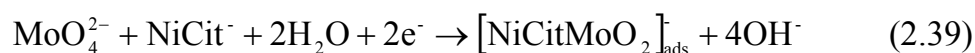
Tokom redukcije molibdata i volframata iz čistih rastvora na katodi se izdvajaju proizvodi u mešovitom oksidacionom stanju, između šestovalentnog i metalnog stanja. Tako *hipoteza zasnovana na prisustvu oksidnog filma na katodi* polazi od pretpostavke da se oksidni sloj delimično redukovanih oksida Mo i W dalje redukuje usled reakcije sa vodonikom adsorbovanim na sveže istaloženim metalima grupe gvožđa [145, 146]. Prema ovom katalitičkom redukcionom mehanizmu, broj atoma vodonika adsorbovanih po atomu metala grupe gvožđa jednak je broju nesparenih elektrona metala.

Golubkov i Jurev (*Golubkov, Yur'ev*) [147] ukazuju da tokom katodne polarizacije pri taloženju legura Mo sa Fe i Ni dolazi do redukcije molibdata iz rastvora i formiranja sloja nerastvornih jedinjenja niže valentnosti, najverovatnije Mo(III)-oksida/hidroksida. Formirana oksidna prevlaka je slabo propustljiva za Fe^{2+} i Ni^{2+} jone, pa se zato redukcija tih jona odigrava pri većim prenapetostima. Prisutni joni menjaju strukturu i sastav sloja oksida Mo. Brzina formiranja prevlake niževalentnih jedinjenja Mo raste sa povećanjem koncentracije MoO_4^{2-} jona u rastvoru i sa povećanjem temperature pošto se na taj način povećava brzina difuzije

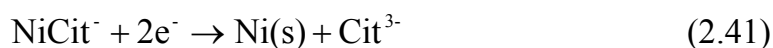
jona prema katodi. Brzina redukcije oksidnog sloja raste sa povećanjem koncentracije Fe^{2+} i Ni^{2+} jona, kao i sa povećanjem gustine struje taloženja. Na katodni proces redukcije utiče odnos brzina dve paralelne reakcije: delimične redukcije MoO_4^{2-} jona uz formiranje prevlake niževalentnih jedinjenja Mo sa kiseonikom i redukcije oksidnog sloja sa Fe i Ni uz taloženje legure [147].

Metodom spektroskopije elektrohemijske impedanse pokazano je da pri taloženju legure Ni-Mo dolazi do višestepene redukcije MoO_4^{2-} uz učešće metala grupe gvožđa [148].

Ispitujući taloženje Ni-Mo legura iz citratno-amonijačnih rastvora korišćenjem rotirajuće cilindrične elektrode, Podlaha i Landolt (*Podlaha, Landolt*) su predložili mehanizam taloženja Mo sa Ni koji se zasniva na katalitičkom dejstvu jona dvovalentnog nikla [149-152]. Prema ovom modelu redukcija MoO_4^{2-} vrsta odigrava se uz formiranje mešovitog Ni-Mo reakcionog intermedijara, označenog sa $[\text{NiCitMoO}_2]_{\text{ads}}$, koji se adsorbuje na površini elektrode. Daljom redukcijom adsorbovanog intermedijara taloži se metalni Mo, a istovremeno se vrste dvovalentnog Ni regenerišu. Mehanizam redukcije molibdena može se predstaviti sledećim jednačinama:



Tačna stehiometrija intermedijarnih Ni-Mo vrsta nije poznata, a najznačajnije u samom mehanizmu je neophodno prisustvo Ni jona pri redukciji molibdata. Talozenje nikla odvija se nezavisno od reakcije taloženja molibdena direktnom redukcijom dvovalentnog kompleksa nikla na delu elektrodne površine koji nije pokriven Ni-Mo reakcionim intermedijarima:



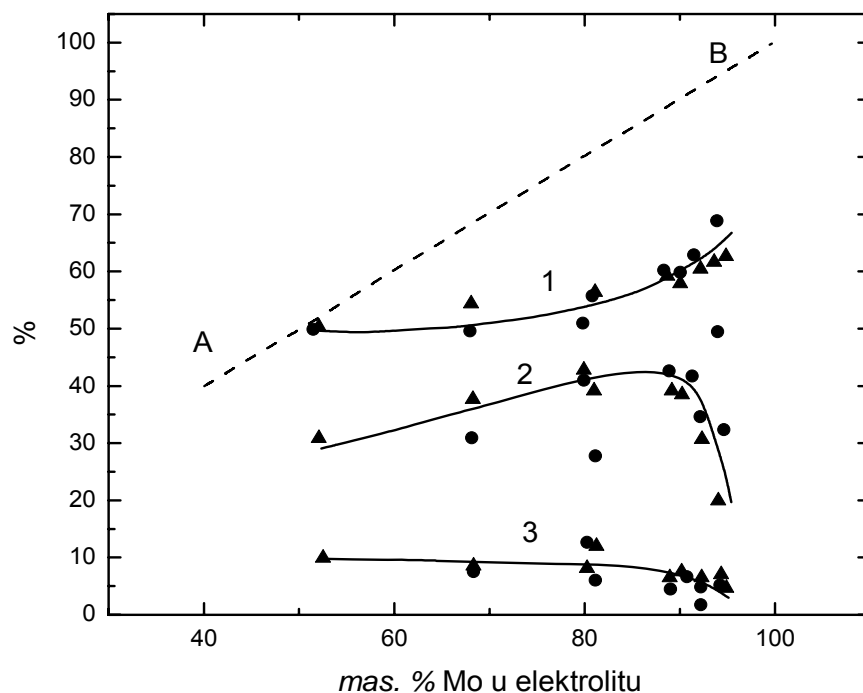
Paralelno sa taloženjem Ni-Mo legure na elektrodi se odigrava i sporedna reakcija izdvajanja vodonika iz vode:



Model predstavljen jednačinama (2.39) – (2.42) pokazao je dobru saglasnost sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima. U rastvoru sa velikim viškom nikla u odnosu na molibden reakcija taloženja Ni je aktivaciono kontrolisana, dok je redukcija Mo kontrolisana transportom MoO_4^{2-} jona do površine elektrode. U uslovima male koncentracije Ni i velike koncentracije Mo sa povećanjem brzine rotiranja cilindrične elektrode raste brzina taloženja i nikla i molibdena, što ukazuje na difuziono kontrolisane reakcije. Model predviđa da parcijalna gustina struje taloženja molibdena zavisi od brzine formiranja zajedničkog Ni-Mo intermedijara, koja je ograničena sporim transportom NiCit^- vrsta do elektrode.

Ipak, treba naglasiti da su pri postavci modela [149-151] parcijalne struje taloženja pojedinačnih metala (Ni, Mo) izračunate određivanjem sastava istaloženih legura primenom fluorescentne rendgenske analize, pri čemu je uzeto u obzir samo prisustvo Ni i Mo u talogu. Novija ispitivanja sastava elektrohemijski dobijenih legura metodom energetske disperzivne spektroskopije X-zračenja (EDS) pokazala su prisustvo značajne količine kiseonika u talogu, koja je najverovatnije posledica taloženja molibden-oksida [153-155]. Prema tome, pretpostavljeni mehanizam indukovano taloženja još uvek nije u potpunosti razjašnjen.

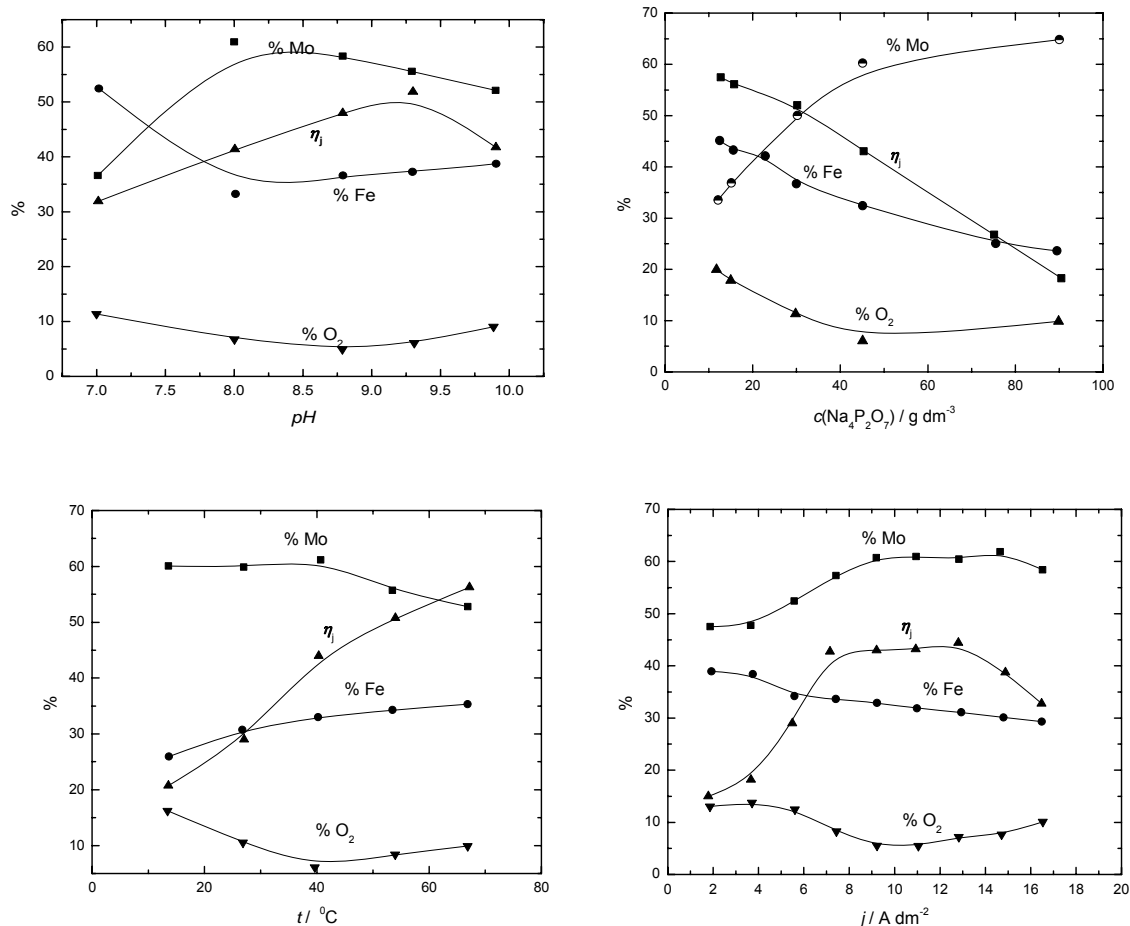
2.5.2.5.2. Uticaj različitih parametara na taloženje legura Mo sa metalima trijade gvožđa iz pirofosfatnog rastvora



Slika 2.12. Uticaj koncentracije Mo u pirofosfatnom rastvoru za taloženje Fe-Mo i Co-Mo legura na: 1 - sadržaj Mo u leguri; 2 - katodno iskorišćenje struje; 3 - sadržaj nemetalnih uključaka u leguri [156, 157]. AB - referentna linija; ● - podaci za Co-Mo, ▲ - podaci za Fe-Mo.

Na slici 2.12 prikazane su zavisnosti iskorišćenja struje, sadržaja Mo i nemetalnih uključaka u talogu od koncentracije Mo u pirofosfatnom rastvoru za taloženje Fe-Mo i Co-Mo legura [156, 157]. Sa slike 2.12 može se zaključiti da je Mo metal koji se manje taloži pošto kriva zavisnosti sadržaja molibdena u leguri od koncentracije tog metala u rastvoru leži ispod referentne linije AB. Takođe je evidentno da katodno iskorišćenje struje pri taloženju legura Fe-Mo iz pirofosfatnog rastvora ima maksimum (kriva 2). Kriva 3 na istoj slici pokazuje da se sadržaj nemetalnih uključaka u leguri kreće od 5 do 10 % [156].

Uticaj različitih parametara taloženja na sastav legure i iskorišćenje struje pri taloženju Fe-Mo legura prikazan je na slici 2.13 [156]. Podaci za Co-Mo su vrlo slični i iz tog razloga nisu prikazani.



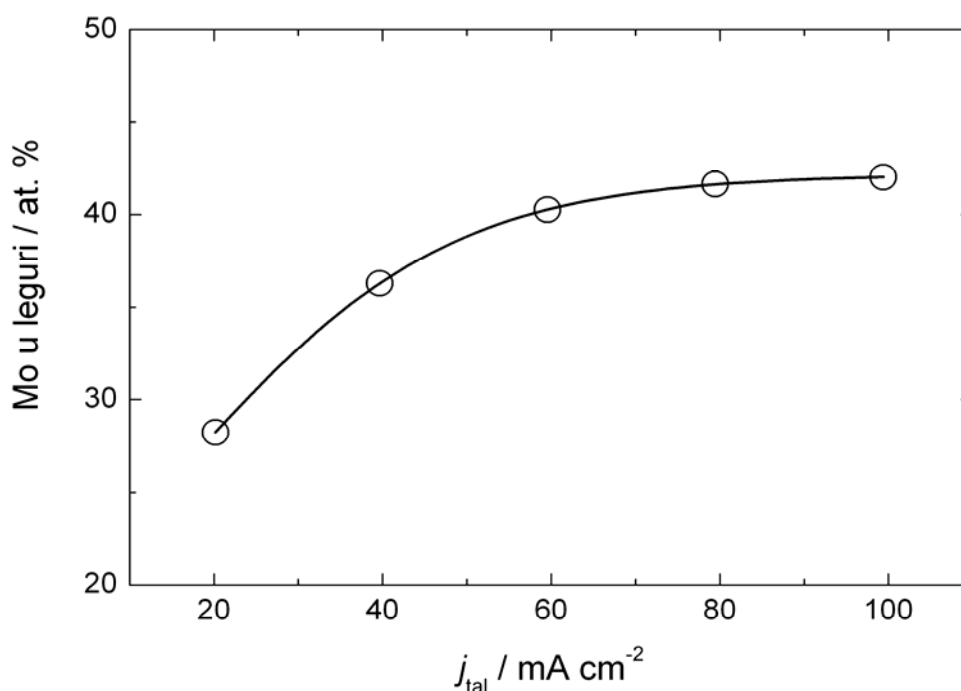
Slika 2.13. Uticaj različitih parametara taloženja na sastav legure (mas. %) i iskorišćenje struje (η_i) pri taloženju legura Fe-Mo iz pirofosfatnog rastvora [156].

Na osnovu slike 2.13 može se zaključiti da svi parametri taloženja utiču na katodno iskorišćenje struje, dok njihova promena znatno manje utiče na sadržaj Mo u leguri i sadržaj nemetalnih uključaka u leguri. Na primer, sa povećanjem gustine struje taloženja ili temperature povećava se iskorišćenje struje. Sa druge strane, povećanje koncentracije natrijum pirofosfata od 15 do 90 g dm⁻³ smanjuje katodno iskorišćenje struje sa 60 % na 20 % [156].

Velika količina nemetalnih uključaka u istaloženim Fe-Mo legurama je verovatno rezultat uticaja dva faktora: malog katodnog iskorišćenja struje i ograničene rastvorljivosti pirofosfatnih kompleksa Fe. Povećanje pH vrednosti u prielektrodnom sloju (usled razelektrisanja vodoničnih jona) može dovesti do stvaranja nerastvornih jedinjenja Fe, pa pH 9.8 predstavlja gornju granicu stabilnosti rastvorljivih kompleksnih jedinjenja Fe. Takođe, smatra se da nemetalni

uključci potiču od kiseonika koji je verovatno vezan za Mo u vidu nestehiometrijskih oksida [153-155]. Sva prethodna razmatranja koja se tiču elektrohemijskog taloženja Fe-Mo legura iz pirofosfatnog rastvora odnose se na legure debljine do 10 μm , koje su istaložene primenom jednosmerne struje.

Što se tiče elektrohemijskog taloženja Ni-Mo legura, pored citratnih rastvora koji su najčešće ispitivani i u kojima je pretpostavljen mehanizam taloženja ovih legura [149-151], korišćeno je i pirofosfatno kupatilo [155, 158]. Iako iskorišćenje struje nije prelazilo 10 %, dobijeni Ni/Mo talozi imali su istu morfologiju kao talozi Fe-Mo i Co-Mo, okarakterisanu prisustvom pukotina u uzorcima koji sadrži više od 10 at. % Mo [158]. EDS analizom takođe je ustanovljeno prisustvo značajne količine kiseonika. Ako se zanemari prisustvo kiseonika u talogu, EDS analiza je pokazala da se količina Mo u talogu povećava sa gustinom struje taloženja i da dostiže maksimum od oko 42 at. % pri $j_{\text{tal}} = 100 \text{ mA cm}^{-2}$, kao što se može videti sa slike 2.14 [158].



Slika 2.14. Zavisnost količine Mo u elektrohemijski istaloženim Ni-Mo legurama od gustine struje taloženja [158].

Potrebno je naglasiti da u vreme kada je započela izrada ove disertacije nije objavljen nijedan rad o elektrohemijskom taloženju prahova Ni-Mo legura.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. HEMIKALIJE I RASTVORI

Svi rastvori za taloženje prahova Fe-Ni i Mo-Ni-O legura su bili napravljeni od hemikalija p.a. čistoće ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i 25% NH_4OH) i destilovane vode.

3.1.1. Rastvori za taloženje prahova Fe-Ni legura

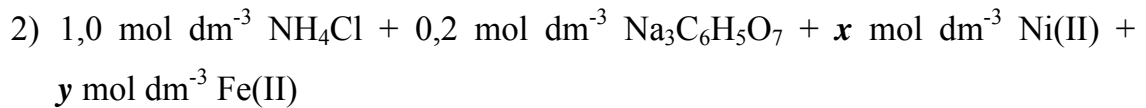
Za ispitivanje elektrohemijskog taloženja prahova Fe-Ni legura korišćena su dva rastvora pomoćnog elektrolita:

- $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$;
- $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Kako bi ista vrsta anjona bila prisutna u sistemu, kao izvor metalnih jona korišćene su soli NiSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ i FeSO_4 u natrijum-sulfatnom rastvoru, odnosno NiCl_2 , FeCl_3 i FeCl_2 u amonijum-hloridnom rastvoru. Ni^{2+} , Fe^{3+} i Fe^{2+} joni su u oba rastvora prevedeni u citratne komplekse. Da bi se izbeglo formiranje $\text{Fe}(\text{OH})_3$, odnosno $\text{Fe}(\text{OH})_2$, postupak pravljenja rastvora za taloženje prahova Fe-Ni legura išao je sledećim redosledom: najpre je rastvoren $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, a pH podešena na malo višu vrednost u odnosu na željenu dodatkom odgovarajuće kiseline; u narednom koraku rastvorene su soli metala (Ni i Fe(III), odnosno Fe(II)); na kraju je dodat pomoćni elektrolit i pH podešena na željenu vrednost.

Taloženje prahova Fe-Ni legura za analizu mikrostrukture, hemijskog i faznog sastava izvedeno je u prisustvu Fe(III) soli ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) u natrijum-sulfatnom rastvoru, odnosno Fe(II) soli (FeCl_2) u amonijum-hloridnom rastvoru. Korišćena su četiri različita sastava natrijum-sulfatnog i amonijum-hloridnog rastvora ukupne koncentracije metalnih jona od $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$:

- 1) $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + x \text{ mol dm}^{-3} \text{ Ni(II)} + y \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(III)}$



kod kojih su koncentracije Ni(II) jona bile $x = 0,090, 0,075, 0,050$ i $0,025$, a koncentracije Fe(III), odnosno Fe(II) jona $y = 0,010, 0,025, 0,050$ i $0,075$. Na taj način su u natrijum-sulfatnom i amonijum-hloridnom rastvoru postignuti odnosi koncentracija Ni/Fe jona od $9/1, 3/1, 1/1$ i $1/3$. pH vrednost rastvora bila je 4,5 u slučaju natrijum-sulfatnog rastvora, odnosno 4,0 u slučaju amonijum-hloridnog rastvora i podešena je dodatkom H_2SO_4 , odnosno HCl . Zbog oksidacije vrste Fe(II) u vrstu Fe(III) na anodi tokom ispitivanja polarizacionih karakteristika i taloženja prahova, pred svako merenje pravljani su sveži rastvori Fe(II) soli.

Treba napomenuti da pri pH vrednosti 4,5 nije bilo moguće dobiti prah Fe iz rastvora $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(III)} + 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ usled formiranja Fe(OH)_3 u rastvoru tokom taloženja. U rastvoru $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Fe(II)} + 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ pri pH vrednosti 4,0 nije došlo do formiranja hidroksida gvožđa tokom taloženja i prah Fe uspešno je istaložen na katodi.

Takođe, načinjen je pokušaj taloženja Fe-Ni prahova iz rastvora istih pomoćnih elektrolita u prisustvu i odsustvu citrata (rastvori prostih soli), samo niže vrednosti pH (2,0). U svim ispitivanim rastvorima čestice praha su uspešno istaložene na katodi, ali je odmah nakon otpadanja sa katodne površine započelo njihovo rastvaranje uz izdvajanje gasa. Mala količina praha, koju je bilo moguće dobiti jedino u veoma kratkom vremenu trajanja elektrolize i uklanjanjem iz rastvora preostalog dela koji se nije rastvorio, bila je nedovoljna za dalju analizu. Stoga su svi eksperimenti izvršeni u rastvorima čije su vrednosti pH bile 4,5 ili 4,0 pošto su u ovakvim uslovima prahovi bili stabilni nakon taloženja, odnosno nije dolazilo do njihovog rastvaranja.

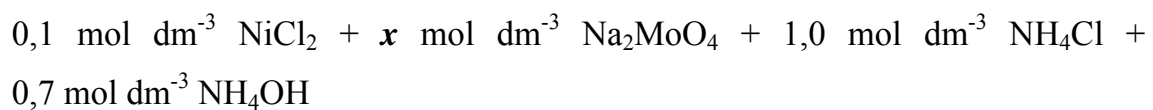
3.1.2. Rastvori za taloženje prahova Mo-Ni-O legura

Za ispitivanje elektrohemijskog taloženja prahova Mo-Ni-O legura korišćena su dva rastvora pomoćnog elektrolita:

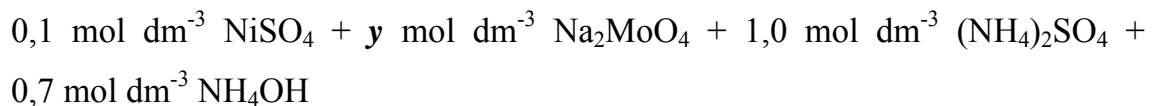
- $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$;
- $1,0 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$.

Kako bi ista vrsta anjona bila prisutna u sistemu, kao izvor Ni^{2+} jona u amonijum-hloridnom rastvoru korišćena je so NiCl_2 , dok je u amonijum-sulfatnom rastvoru korišćena so NiSO_4 . U oba rastvora Ni^{2+} joni su u potpunosti prevedeni u amonijačne komplekse. Molibden je u oba rastvora bio prisutan u obliku MoO_4^{2-} jona korišćenjem soli Na_2MoO_4 .

Za ispitivanja su korišćena tri različita sastava amonijum-hloridnog rastvora



i tri različita sastava amonijum-sulfatnog rastvora



kod kojih je koncentracija Ni(II) jona imala konstantnu vrednost ($0,1 \text{ mol dm}^{-3}$). Koncentracije Na_2MoO_4 bile su $x = 0,05, 0,1$ i $0,3$ u slučaju amonijum-hloridnog rastvora, odnosno $y = 0,03, 0,1$ i $0,3$ u slučaju amonijum-sulfatnog rastvora. Na taj način su postignuti odnosi koncentracija Ni/Mo jona od $1/0,5, 1/1$ i $1/3$ u amonijum-hloridnom rastvoru, odnosno $1/0,3, 1/1$ i $1/3$ u amonijum-sulfatnom rastvoru. pH vrednost amonijum-hloridnih i amonijum-sulfatnih rastvora različitog sastava bila je konstantna i iznosila 9,0.

3.2. METODE ISPITIVANJA ELEKTROHEMIJSKOG TALOŽENJA PRAHOVA

3.2.1. Polarizaciona merenja

Polarizacione krive snimljene su na sobnoj temperaturi u standardnoj elektrohemijskoj ćeliji sa tri odeljka. U zasebne odeljke smeštene su platinska mrežica kao kontra elektroda, odnosno zasićena srebro/srebro hloridna, Ag/AgCl ,

referentna elektroda ($E_{\text{ref}} = 0,20$ V prema SVE). Referentna elektroda je bila povezana sa radnom elektrodom preko Luginove kapilare postavljene na rastojanju od 2 mm od površine radne elektrode. Kao radna elektroda korišćeni su valjci od staklastog ugljenika ili nikla ($d = 3$ mm) zatopljeni u epoksi smolu tako da je samo osnova valjka površine $7,1 \text{ mm}^2$ bila u kontaktu sa rastvorom. Disk se tokom snimanja nalazio u vertikalnom položaju i bio je postavljen paralelno sa kontra elektrodom. Pre svakog snimanja površina radne elektrode je polirana abrazivnim papirima 1200, 2400 i 4000 i tkaninama za poliranje sa impregniranim Al_2O_3 (sve do veličine zrna od $0,05 \mu\text{m}$), očišćena upotrebom ultrazvučnog kupatila u trajanju od 10 minuta, temeljno isprana destilovanom vodom i prenetu u elektrohemijsku ćeliju.

Polarizaciona merenja izvedena su korišćenjem potenciostata PAR M273A, čiji je rad kompjuterski kontrolisan preko korozionog programa PAR M352/252, verzija 2.01. Sve polarizacione krive su snimljene pri brzini linearne promene potencijala od 1 mV s^{-1} i korigovane za omski pad napona u elektrolitu (IR) primenom tehnike prekida struje (*current interrupt*), pri čemu je vreme prekida struje iznosilo 0,5 s.

Potrebno je istaći da su tokom snimanja polarizacionih krivih taloženja prahova Fe-Ni i Mo-Ni-O legura registrovane oscilacije strujnih odgovora na potencijalima koji odgovaraju intenzivnom izdvajanju vodonika (oblast potencijala negativnijih od potencijala druge prevojne tačke, videti rezultate i diskusiju). Strujne oscilacije su se javile usled velike brzine formiranja mehurova vodonika koji su pokrivali značajan deo elektrodne površine i na taj način blokirali odigravanje razmene elektrona na granici faza elektroda/elektrolit. Kako bi se omogućilo poređenje polarizacionih karakteristika taloženja prahova iz rastvora različitog sastava, polarizacione krive su poravnate usrednjavanjem zabeleženih vrednosti struje. Naknadno obrađene polarizacione krive su prikazane u disertaciji.

3.2.2. Određivanje iskorišćenja struje

Parcijalne gustine struje reakcije izdvajanja vodonika, koja se odigrava paralelno sa taloženjem Fe-Ni i Mo-Ni-O legura, određene su na sobnoj temperaturi pri različitim vrednostima gustine struje ukupnog procesa na katodi. Kao kontra elektroda korišćena je Pt-Ti mrežica postavljena neposredno uz zidove ćelije, dok je radna elektroda sa površinom okrenutom na gore postavljena na sredinu ćelije ispod birete tako da je celokupna količina oslobođenog vodonika odlazila u biretu. Konstantna gustina struje obezbeđena je pomoću potenciostata/galvanostata PAR M173. Sa snimljenih polarizacionih krivih ukupnog procesa taloženja prahova odabrano je nekoliko vrednosti gustine struje na kojima je izvršeno taloženje i merena zapremina izdvojenog vodonika V u toku vremenskog intervala t . Eksperimentalno određena vrednost zapremine na p^\ominus i $T = 298$ K svedena je na normalne uslove (p^\ominus i $T = 273$ K) korišćenjem relacije

$$\frac{V}{V_0} = \frac{298 \text{ K}}{273 \text{ K}} \quad (3.1)$$

Primenom Faradejevog zakona izračunate su parcijalne gustine struje izdvajanja vodonika

$$j_{\text{H}_2} = \frac{nFV_0}{AtV_m} \quad (3.2)$$

gde su:

V_0 – eksperimentalno određena zapremina vodonika svedena na normalne uslove (p^\ominus i $T = 273$ K),

t – vreme izdvajanja vodonika na konstantnoj struji,

A – površina elektrode,

$V_m = 22,4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ – zapremina 1 mol gasa pri normalnim uslovima,

n – broj razmenjenih elektrona,

$F = 96\,485 \text{ C mol}^{-1}$ – Faradejeva konstanta.

Oduzimanjem izračunatih parcijalnih gustina struje izdvajanja vodonika (j_{H_2}) od odabranih gustina struje ukupnog procesa na katodi (j_{tot}) dobijene su parcijalne gustine struje taloženja prahova Fe-Ni i Mo-Ni-O legura (j_{leg}) (videti slike 4.2, 4.23b i 4.34). Iskorišćenje struje po reakciji taloženja praha legura određeno je iz sledeće jednačine

$$\eta_I(\%) = \frac{j_{leg}}{j_{tot}} \times 100 = \frac{j_{tot} - j_{H_2}}{j_{tot}} \times 100 \quad (3.3)$$

3.2.3. Ciklična voltametrijia

Radi boljeg razumevanja elektrohemijskog procesa u pojedinim rastvorima su snimljeni ciklični voltamogrami na rotirajućoj disk elektrodi od zlata (površine 31,2 mm²) koristeći rotirajući sistem Tacussel Controvit i potencijostat Gamry Reference 600 sa programom PHE 200. Pre svakog eksperimenta površina radne elektrode je polirana abrazivnim papirima 1200, 2400 i 4000 i tkaninama za poliranje sa impregniranim Al₂O₃ (sve do veličine zrna od 0,05 μm), očišćena upotrebom ultrazvučnog kupatila u trajanju od 10 minuta, temeljno isprana destilovanom vodom i preneti u elektrohemijsku ćeliju.

3.3. POSTUPAK TALOŽENJA PRAHOVA

Svi prahovi za analizu mikrostrukture, hemijskog i faznog sastava taloženi su u cilindričnoj staklenoj ćeliji (ukupne zapremine 1 dm³) sa kupastim dnom na kom su se sakupljale čestice praha koje su spontano otpadale sa elektrode tokom taloženja. Kao kontra elektroda korišćena je Pt-Ti mrežica velike površine postavljena neposredno uz zidove ćelije. Taloženje prahova izvedeno je u galvanostatskim uslovima na šipki od staklastog ugljenika ili nikla ($d = 0,5$ cm, $h = 2-3$ cm) na odgovarajućoj gustini struje određenoj sa polarizacionih dijagrama (videti rezultate i diskusiju). Vreme taloženja je birano tako da se obezbedi dovoljna

količina praha za dalju analizu vodeći pri tome računa da koncentracija metalnih jona tokom elektrolize ne opadne za više od 10%.

3.4. POSTUPAK SUŠENJA PRAHOVA

Prahovi Mo-Ni-O legura su nakon taloženja temeljno ispirani destilovanom vodom i alkoholom, a zatim sušeni na 120°C u vazduhu kako bi se iz pora prahova uklonio zaostali elektrolit. Gvožđe u prahovima Fe-Ni legura istaloženih iz rastvora Fe(III) soli je pre postupka sušenja na 100°C u atmosferi vazduha zaštićeno od oksidacije ispiranjem prahova 0,1% vodenim rastvorom natrijumovog sapuna Sap G-30 životinjskog porekla, koji sadrži ukupno 78% masnih kiselina [159]. Prahovi Fe-Ni legura istaloženi iz rastvora Fe(II) soli su nakon ispiranja destilovanom vodom i alkoholom zaštićeni od oksidacije sušenjem u atmosferi azota na 95°C.

3.5. METODE KARAKTERIZACIJE PRAHOVA

3.5.1. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) i energetski disperzivna spektroskopija X-zračenja (EDS)

Morfologija i hemijski sastav istaloženih i odgrevanih prahova ispitivani su pomoću skenirajućih elektronskih mikroskopa:

- Tescan VEGA TS 5130MM opremljen EDS sistemom Oxford Instruments INCA Penta FET-x3;
- JEOL JSM-6460LV opremljen EDS sistemom Oxford Instruments INCA x-sight;
- JEOL JSM-7500 Field Emission opremljen EDS sistemom Oxford Instruments INCA Penta FET-x3.

Sastavi prahova određeni su na osnovu EDS analize.

3.5.2. Rendgenska difrakcija (XRD)

Fazni sastav prahova ispitan je metodom rendgenske difrakcije (XRD) pomoću difraktometra PHILIPS PW 1050. Veličina kristalita pojedinih faza prisutnih u prahovima određena je pomoću Šererove formule [8] merenjem širine odgovarajućih difrakcionih maksimuma na polovini visine.

Na svim difraktogramima prikazanim u ovoj disertaciji intenzitet difraktovanog zračenja dat je u proizvoljnim jedinicama.

3.5.3. Diferencijalna skenirajuća kalorimetrija (DSC) i termogravimetrijska analiza (TGA)

Termičko ponašanje prahova ispitivano je korišćenjem simultanog DSC-TGA analizatora TA Instruments SDT Q600 u opsegu temperatura od sobne do 900°C pri brzini zagrevanja od 20°C min⁻¹. Tokom ispitivanja prahovi su se nalazili u vatrostalnim posudama od Al₂O₃ pod dinamičkom N₂ atmosferom.

3.5.4. Atomska apsorpciona spektrometrija (AAS)

Hemijska analiza sastava prahova izvršena je metodom atomske apsorpcione spektrometrije (AAS) koristeći spektrometar SPECTRO ICP-OES 17.5 MHz. Za analizu su upotrebljeni uzorci mase oko 30 µg, koji su rastvoreni u 5 cm³ HCl (1:1) na blago povišenoj temperaturi.

3.5.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Morfologija i fazni sastav pojedinih prahova ispitivani su pomoću transmisionog elektronskog mikroskopa JEOL 2100. Uzorci su pripremljeni za TEM analizu tako što su potopljeni u apsolutni etanol u kome su primenom ultrazvučnih talasa krupniji aglomerati razdvojeni na pojedinačne nanočestice. Suspenzija sa izolovanim česticama naneta je na TEM bakarne mrežice prekrivene

ugljenikom, koje su potom osušene na vazduhu. Metodom elektronske difrakcije sa odabrane površine (SAED) ispitivan je fazni sastav pojedinačnih čestica.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE PRAHOVA Fe-Ni LEGURA

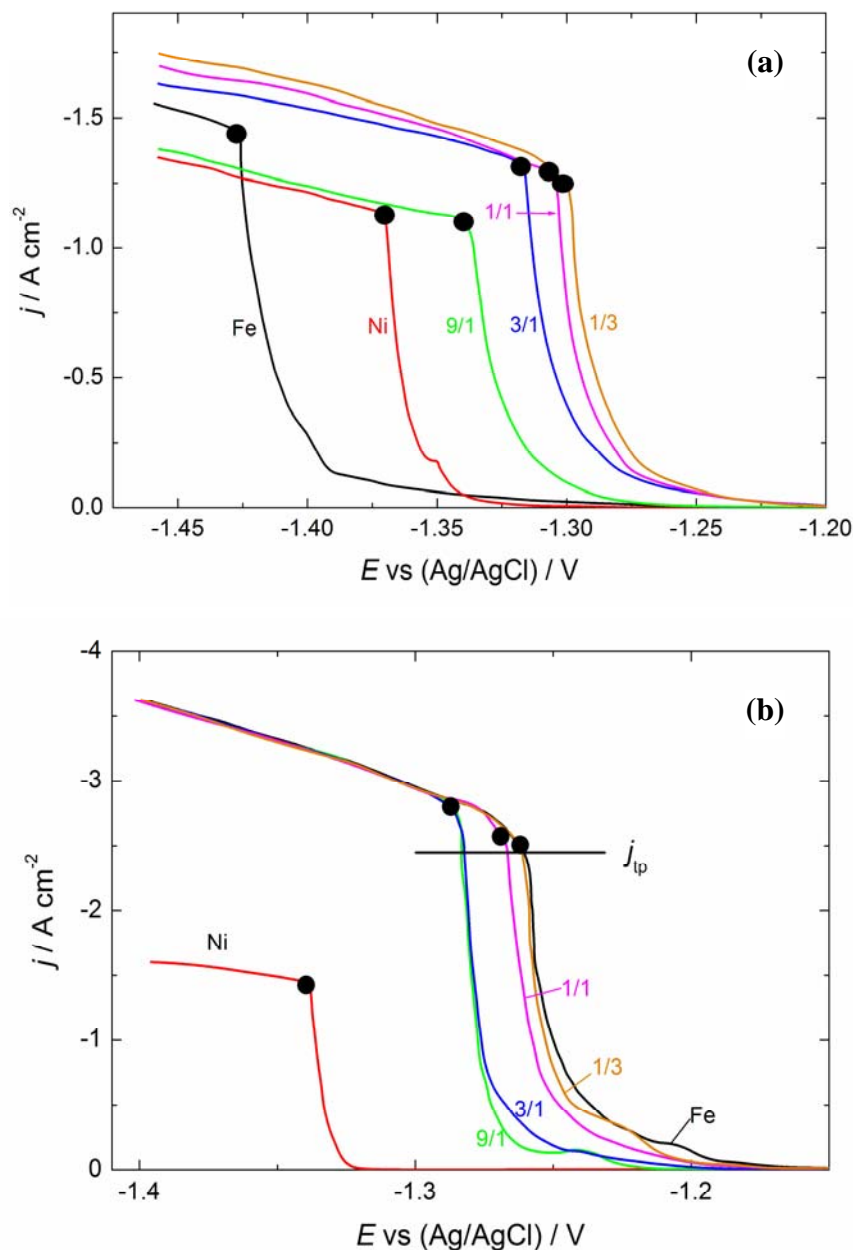
4.1.1. Polarizacioni dijagrami

Polarizacione krive snimljene na elektrodi od staklastog ugljenika iz rastvora različitog odnosa koncentracija Ni/Fe jona za Fe(III) soli prikazane su na slici 4.1a (natrijum-sulfatni pomoćni elektrolit), a za Fe(II) soli na slici 4.1b (amonijum-hloridni pomoćni elektrolit). Odnos koncentracija Ni/Fe jona označen je za svaku krivu taloženja legure, dok su polarizacione krive taloženja metala označene sa Ni i Fe. Snimanje polarizacionih krivih izvršeno je u oblasti potencijala od -0,6 do -1,4 V. Sve polarizacione krive poseduju sličan oblik nezavisno od upotrebljenog pomoćnog elektrolita i prisustva Fe(III) ili Fe(II) soli, i okarakterisane su dvema prevojnima tačkama. Prva prevojna tačka predstavlja početak taloženja legure (nagli porast gustine struje) uz istovremeno izdvajanje vodonika, dok druga (●) odgovara momentu kada ukupna elektrohemijaska reakcija postaje kontrolisana brzinom formiranja mehurova vodonika, odnosno potencijalu na kome je dostignuta granična difuziona gustina struje taloženja praha legure [160, 161].

Kao što se može videti sa slike 4.1, taloženje Fe-Ni legura iz amonijum-hloridnih rastvora Fe(II) soli odigrava se u oblasti pozitivnijih potencijala u odnosu na taloženje Fe-Ni legura iz natrijum-sulfatnih rastvora Fe(III) soli. Istovremeno, dobijene su znatno veće gustine struje pri taloženju prahova legura (tačke ●) iz rastvora Fe(II)/NH₄Cl u poređenju sa rastvorima Fe(III)/Na₂SO₄.

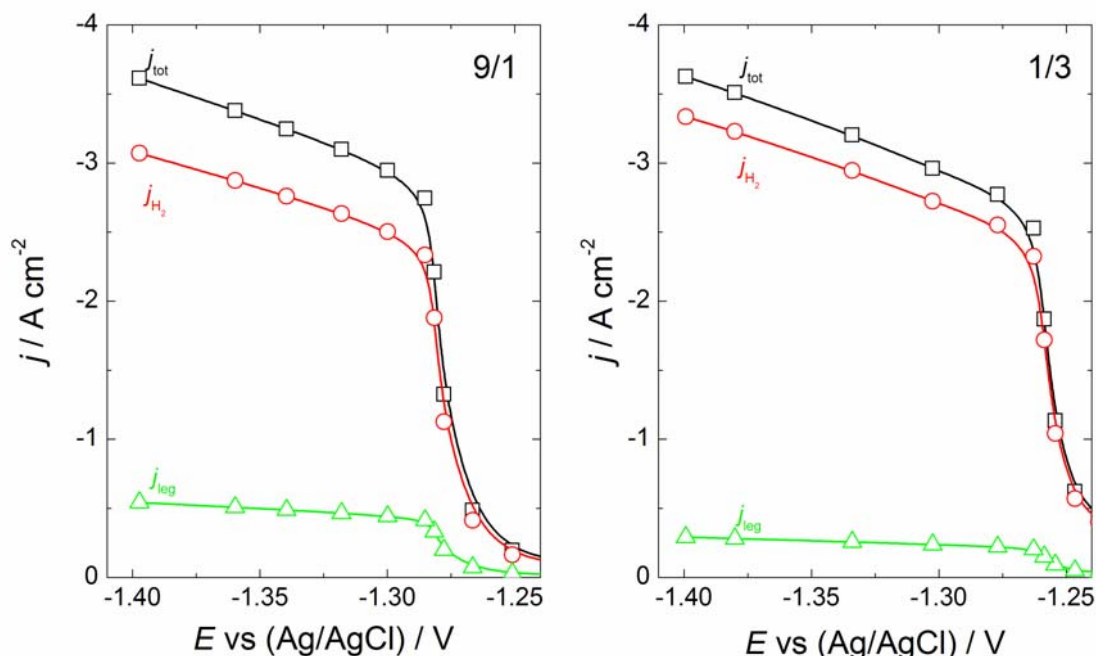
Potencijali taloženja prahova Fe-Ni legura iz rastvora Fe(III) soli (slika 4.1a) su pri svim ispitivanim odnosima Ni/Fe pozitivniji od potencijala taloženja prahova čistih metala. Kako se odnos Ni/Fe smanjuje (raste koncentracija Fe(III) jona), polarizacione krive se pomeraju ka malo pozitivnijim potencijalima. U slučaju rastvora Fe(II) soli (slika 4.1b) polarizacioni dijagrami taloženja prahova Fe-Ni legura smešteni su između polarizacionih dijagrama taloženja prahova čistih metala. Imajući u vidu da proces taloženja Fe-Ni legura pripada anomalnom tipu (prema Brenerovoj klasifikaciji [121]), ne iznenađuje drugačiji položaj polarizacionih krivih od onog koji bi se mogao očekivati na osnovu Ni/Fe odnosa. Pomeranje

polarizacionih dijagrama taloženja legura ka pozitivnijim vrednostima potencijala u odnosu na čiste metale u rastvorima Fe(III) soli ukazuje na izraženiji anomalan karakter taloženja u poređenju sa rastvorima Fe(II) soli (videti poglavlje 4.1.3).



Slika 4.1. Polarizacione krive taloženja prahova Fe, Ni i Fe-Ni legura snimljene na elektrodi od staklastog ugljenika pri brzini linearne promene potencijala od 1 mV s^{-1} (nakon korekcije za IR pad napona) za različite odnose koncentracija Ni/Fe jona (označeni na slici). (a) Rastvori Fe(III) i Ni(II) soli u $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$; (b) Rastvori Fe(II) i Ni(II) soli u $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Vrednosti gustine struje na kojima su taloženi prahovi za SEM i EDS analizu označene su sa ● na (a) i j_{tp} na (b).

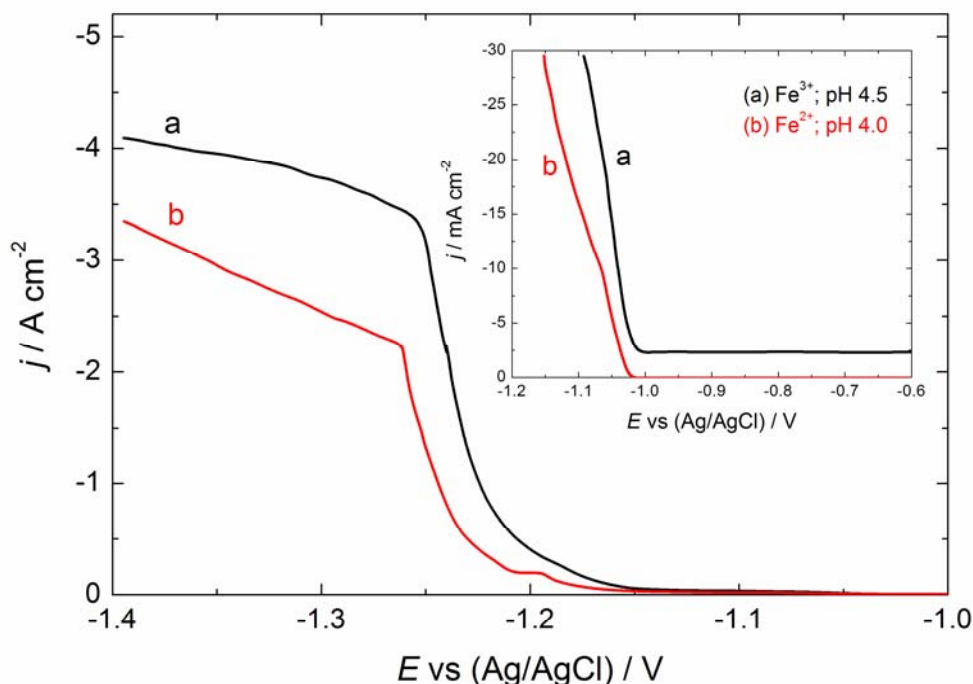
S obzirom na to da se istovremeno sa taloženjem prahova na katodi odigrava izdvajanje vodonika, izvršeno je određivanje parcijalnih gustina struje za reakciju redukcije vodonika i iskorišćenja struje za reakciju taloženja Fe-Ni legura prema proceduri koja je detaljno opisana u poglavlju 3.2.2.



Slika 4.2. Polarizacione krive ukupnog procesa taloženja prahova na katodi snimljene u rastvorima sastava: $x \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 + y \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ (j_{tot}), polarizacione krive izdvajanja vodonika (j_{H_2}) i polarizacione krive taloženja prahova Fe-Ni legura (j_{leg}). Odgovarajući odnosi koncentracija Ni/Fe jona (x/y) označeni su na slici.

Iskorišćenje struje pri taloženju iz rastvora Fe(III) soli iznosilo je svega 1-2% (polarizacione krive ukupnog procesa taloženja (j_{tot}) i izdvajanja vodonika (j_{H_2}) praktično su se poklapale). Stoga je bilo neophodno taložiti prahove bar 2 časa kako bi se dobila količina dovoljna za ispitivanje morfologije i sastava čestica (SEM i EDS). U slučaju rastvora Fe(II) soli vrednost gustine struje taloženja prahova Fe-Ni legura na potencijalima negativnijim od potencijala druge prevojne tačke (tačka ● na slici 4.1b) varirala je između $-0,25$ i $-0,5 \text{ A cm}^{-2}$ u zavisnosti od Ni/Fe odnosa, kao što je prikazano na slici 4.2. Sa smanjenjem Ni/Fe odnosa, tj. sa povećanjem koncentracije Fe(II) jona (veći sadržaj gvožđa u talogu), iskorišćenje struje se

smanjilo sa 15% za Ni/Fe = 9/1 na 8% za Ni/Fe = 1/3, što je u saglasnosti sa podacima dobijenim za kompaktne taloge Fe-Ni legura [134].



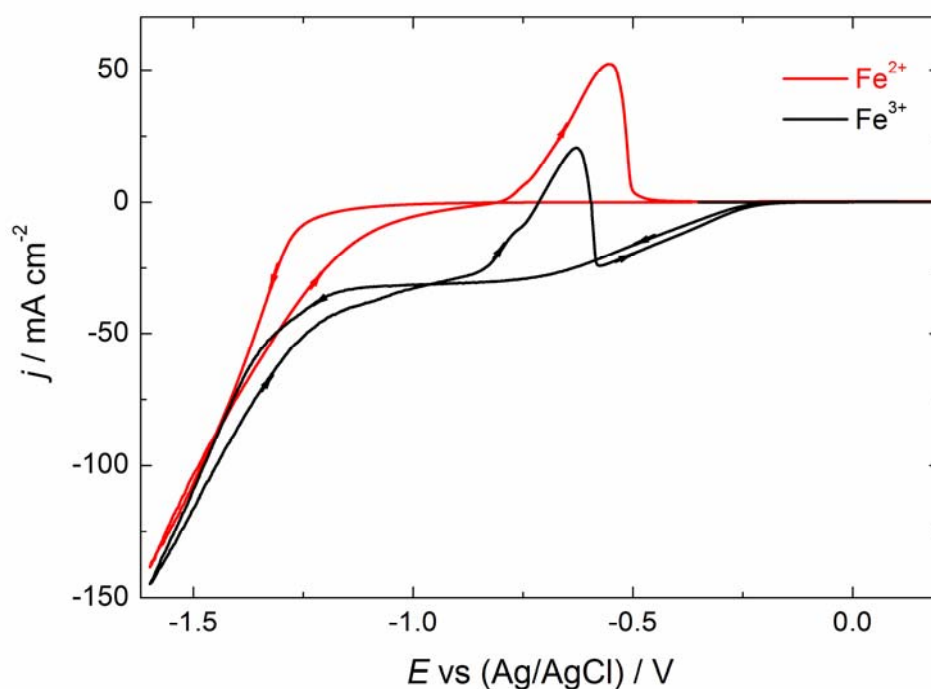
Slika 4.3. Polarizacione krive taloženja prahova Fe iz rastvora sastava:
 (a) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$,
 (b) $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_2 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$.

Početni potencijal snimljenih polarizacionih krivih iznosio je $-0,6 \text{ V}$. Poredeći polarizacione krive taloženja Fe iz rastvora Fe(III) soli (kriva a) i Fe(II) soli (kriva b) u $1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, koje su prikazane na slici 4.3, može se uočiti da izvesna katodna struja ($\sim -2,5 \text{ mA cm}^{-2}$) postoji već na početnom potencijalu krive a (insert slike 4.3) i ostaje konstantna sve do potencijala od oko $-1,0 \text{ V}$. Na ovom potencijalu dolazi do rasta struje kod obe polarizacione krive. Malo iskorišćenje struje taloženja prahova Fe-Ni legura iz rastvora Fe(III) soli može se objasniti odigravanjem redukcije vrste Fe(III) u vrstu Fe(II) kao prvog stupnja ukupne reakcije taloženja.

4.1.1.1. Ciklični voltamogrami taloženja Fe iz rastvora Fe(III) i Fe(II) soli

Kako bi se eventualna redukcija Fe(III) vrste u Fe(II) vrstu detaljnije ispitala, korišćena je rotirajuća disk elektroda (RDE). U oba rastvora ($0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3$ ili

FeCl₂ u 1,0 mol dm⁻³ NH₄Cl + 0,2 mol dm⁻³ Na₃C₆H₅O₇) snimljeni su ciklični voltamogrami u opsegu potencijala od -1,6 do 0,6 V, pri brzini linearne promene potencijala $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ i brzini rotiranja RDE od 1000 obr. min⁻¹. Rezultati su prikazani na slici 4.4 (u oblasti potencijala od 0,2 do 0,6 V se ne odigrava ni jedna reakcija). U uslovima konvektivne difuzije taloženje Fe u oba rastvora započinje na oko -1,2 V, dok su anodni talasi rastvaranja Fe smešteni između -0,8 i -0,5 V. U slučaju rastvora Fe(III) soli u oblasti potencijala između -0,2 i -1,2 V uočava se dobro definisan katodni talas karakterističan za difuziono kontrolisane procese. Odavde se može zaključiti da se pre početka taloženja Fe iz rastvora Fe(III) soli na potencijalima negativnijim od -0,2 V odvija redukcija Fe(III) u Fe(II).



Slika 4.4. Ciklični voltamogrami snimljeni pri brzini linearne promene potencijala $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ i brzini rotiranja Au rotirajuće disk elektrode od 1000 obr. min⁻¹ u rastvorima Fe(III) i Fe(II) vrsta. Sastav rastvora: 0,1 mol dm⁻³ FeCl₃ (ili FeCl₂) + 0,2 mol dm⁻³ Na₃C₆H₅O₇ + 1,0 mol dm⁻³ NH₄Cl.

Proces redukcije Fe(III) u Fe(II) ispitivan je pri različitim brzinama rotiranja RDE (slika 4.5). Granična difuziona gustina struje elektrohemijske reakcije j_d i brzina rotiranja RDE povezani su Levičevom jednačinom [162]

$$j_d = 0,62 n F c D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} = B \omega^{1/2} \quad (4.1)$$

gde su:

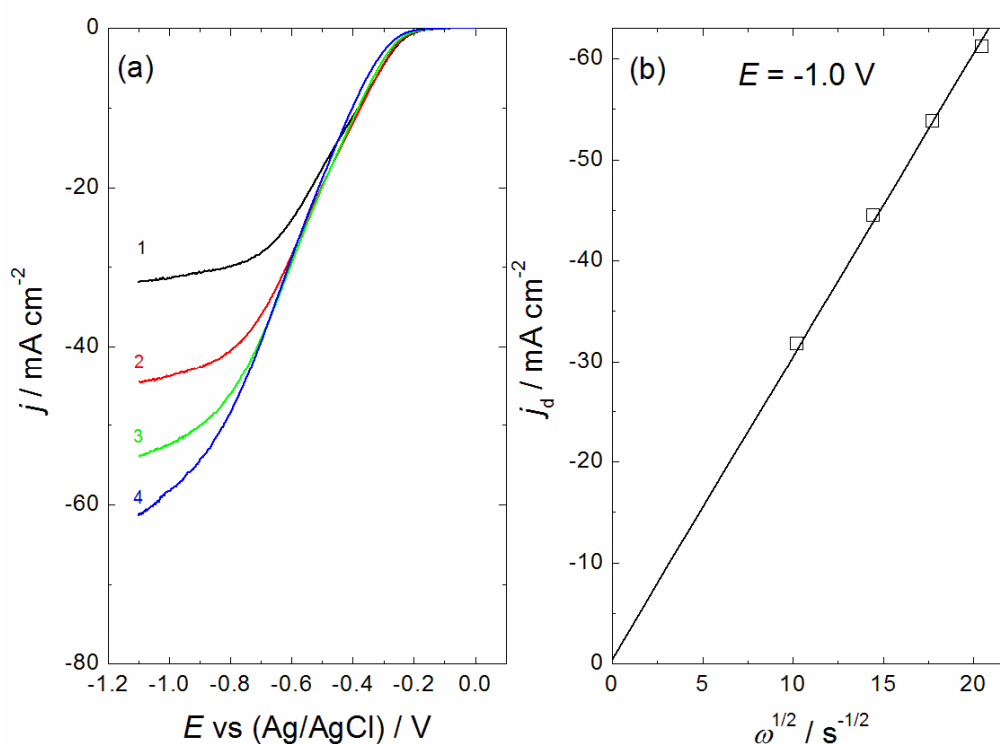
c – koncentracija reagujućih čestica u masi rastvora,

D – koeficijent difuzije reagujućih čestica,

ν – kinematička viskoznost rastvora,

ω – ugaona brzina rotiranja,

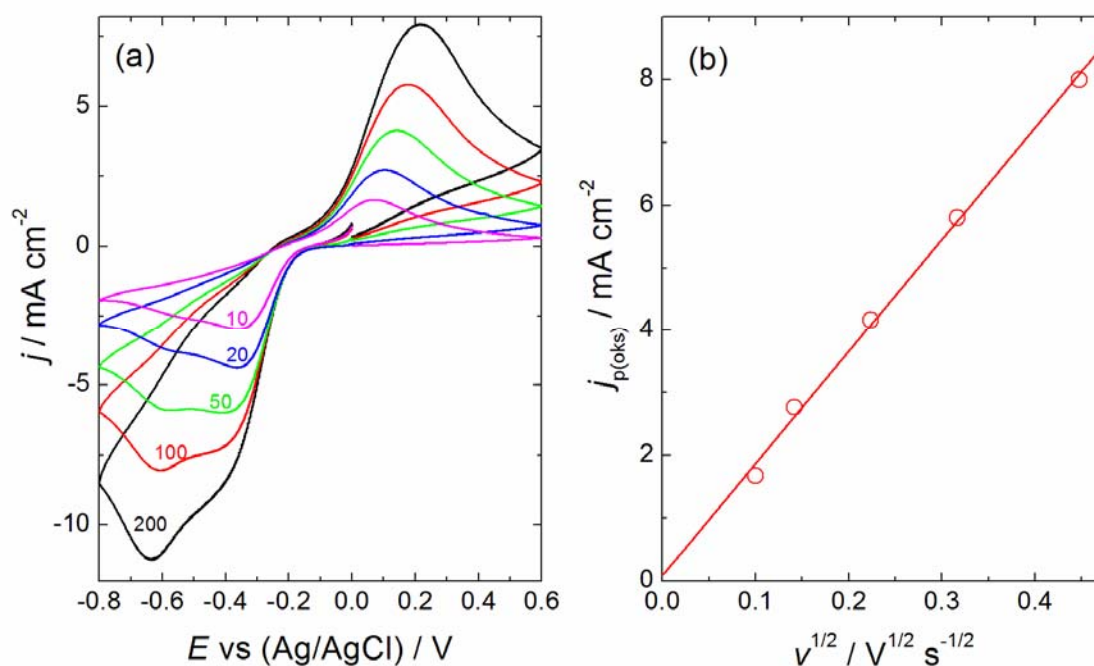
B – Levičev nagib.



Slika 4.5. (a) Katodni deo cikličnih voltamograma redukcije Fe(III) snimljenih pri $\nu = 10 \text{ mV s}^{-1}$ i različitim brzinama rotiranja RDE: $\omega_1 = 104,7 \text{ s}^{-1}$ (1000 obr. min^{-1}), $\omega_2 = 209,4 \text{ s}^{-1}$ (2000 obr. min^{-1}), $\omega_3 = 314,2 \text{ s}^{-1}$ (3000 obr. min^{-1}) i $\omega_4 = 418,9 \text{ s}^{-1}$ (4000 obr. min^{-1}); (b) Zavisnost gustine struje platoa j_d od $\omega^{1/2}$ na potencijalu $E = -1,0 \text{ V}$.

Kao što se može videti sa slike 4.5a, granična struja redukcije Fe(III) u Fe(II) raste sa povećanjem brzine rotiranja. Crtanjem vrednosti gustine struje platoa (j_d) snimljenih na potencijalu $-1,0 \text{ V}$ u funkciji od $\omega^{1/2}$ dobija se linearna zavisnost (slika 4.5b). Koeficijent difuzije izračunat iz nagiba ove zavisnosti (pretpostavljajući da su reagujuće Fe(III) vrste čestice kompleksa $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$

koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, videti nastavak diskusije) iznosi $\sim 3,7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Dobijena vrednost koeficijenta difuzije veća je u odnosu na vrednost koeficijenta difuzije $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ jona ($0,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) [162], što ukazuje da ovaj proces nije prosta difuziono kontrolisana razmena elektrona između Fe(III) i Fe(II) budući da je u oba slučaja uzeta u obzir redukcija čestica kompleksa ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ i $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$).



Slika 4.6. (a) Ciklični voltamogrami redukcije Fe(III) vrsta i oksidacije Fe(II) vrsta snimljeni pri različitim brzinama linearne promene potencijala v (označene na slici u mV s^{-1}) na Au elektrodi u mirnom rastvoru sastava: $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 + 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$; (b) Zavisnost gustine struje anodnog pika $j_{p(\text{ox})}$ od $v^{1/2}$.

Potrebno je naglasiti da u uslovima konvektivne difuzije (RDE) nije uočen pik oksidacije Fe(II) vrsta na potencijalima pozitivnijim od $0,0 \text{ V}$. Sa druge strane, na cikličnim voltamogramima snimljenim u mirnom rastvoru jasno se uočavaju pikovi redukcije Fe(III) vrsta i oksidacije Fe(II) vrsta (slika 4.6a). Prisustvo dva katodna pika i jednog anodnog pika potvrđuje pretpostavku o složenosti procesa razmene elektrona između Fe(III) i Fe(II). Zavisnost gustine struje anodnog pika $j_{p(\text{ox})}$ od $v^{1/2}$ [162] je takođe linearna (slika 4.6b), što ukazuje na difuziono kontrolisanu oksidaciju Fe(II) vrsta. Može se zaključiti da se u uslovima konvektivne difuzije vrste Fe(II) nastale redukcijom Fe(III) uklanjaju u dubinu rastvora i ne mogu biti oksidisane tokom povratne promene potencijala. Njihova

oksidacija moguća je jedino u mirnom rastvoru u kome se zadržavaju u blizini elektrodne površine (slika 4.6a).

Razmatrajući konstante stabilnosti (formiranja) svih Fe(III) i Fe(II) kompleksa koji se mogu stvoriti u ispitivanim rastvorima, prikupljeni su sledeći podaci [163]:



Iz prikazanog se vidi da je moguće formiranje 11 različitih vrsta, 5 sa Fe^{3+} jonima i 6 sa Fe^{2+} jonima. Uzimajući u obzir njihove konstante stabilnosti i koncentracije kompleksirajućih agenasa, može se reći da su od Fe(III) vrsta najstabilnije $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ i Fe(OH)_3 , a od Fe(II) vrsta $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ i Fe(OH)_2 . Mogućnost stvaranja Fe(OH)_3 se može isključiti budući da na pH 4,5 koncentracija OH^- jona iznosi svega $3,16 \times 10^{-10}$ mol dm^{-3} i dominantnu vrstu u rastvoru Fe(III) soli predstavlja kompleks $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

Razmotrimo proces taloženja praha Fe iz rastvora Fe(III) soli. Redukcija $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$ do Fe(II) započinje na potencijalu od oko -0,2 V. S obzirom na to da se tokom procesa redukcije javljaju dva katodna pika ne može se pouzdano utvrditi koje vrste nastaju, Fe^{2+} joni ili kompleks $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ (najstabilniji kompleks sa Fe^{2+}

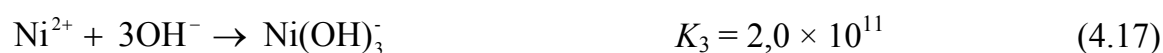
jonima), ili obe. Najverovatnije je da dolazi do stvaranja obe vrste i da se taloženje Fe odigrava njihovom redukcijom na potencijalima negativnijim od -1,2 V uz istovremeno izdvajanje vodonika. Pošto je pH vrednost rastvora u blizini elektrodne površine znatno veća usled intenzivnog izdvajanja vodonika, sasvim je moguće da Fe^{2+} joni reaguju sa OH^- jonima stvarajući $\text{Fe}(\text{OH})_2$ koji se taloži zajedno sa Fe prahom.

Sa druge strane, mogućnost stvaranja $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u rastvoru Fe(II) soli se takođe može odbaciti s obzirom na to da vrednosti pH 4,0 odgovara koncentracija OH^- jona od $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ i dominantnu vrstu predstavlja kompleks $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$. Taloženje Fe se odigrava direktnom redukcijom $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ na potencijalima negativnijim od oko -1,2 V, tako da ne postoje uslovi za nastanak i ugradnju $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Sličan eksperiment, ali u prisustvu kompleksa Fe(II)/Fe(III) EDTA u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ rastvoru Na_2SO_4 različitih pH vrednosti (3,3, 3,7 i 5,9), izveli su Juzeliunas i Jitner (*Juzeliunas, Jüttner*) [164]. Oni su takođe uočili odigravanje reakcije oksido-redukcije kompleksa $\text{Fe(III) EDTA} \leftrightarrow \text{Fe(II) EDTA}$. Redukcija Fe(II) do Fe započinje na oko -1,0 V u odnosu na Ag/AgCl, dok se talas rastvaranja Fe javlja između -1,0 i -0,7 V.

4.1.1.2. Kompleksi koji se mogu formirati u rastvorima za taloženje prahova Fe-Ni legura

U rastvorima za taloženje prahova Fe-Ni legura, pored prethodno navedenih Fe(III) i Fe(II) kompleksa, mogu se stvoriti i sledeće vrste Ni [163]:



Kao što se može videti, ponovo je najstabilnija vrsta $\text{NiC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$ i isti zaključci koji se odnose na stvaranje $\text{Fe}(\text{OH})_2$ u rastvorima Fe(II) soli mogu se primeniti i na stvaranje $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Prema tome, taloženje Ni se odigrava direktnom redukcijom citratnog kompleksa ($\text{NiC}_6\text{H}_5\text{O}_7^-$) bez mogućnosti formiranja $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Pored navedenih kompleksa Fe i Ni, mogu se formirati i sledeći kompleksi [163]:

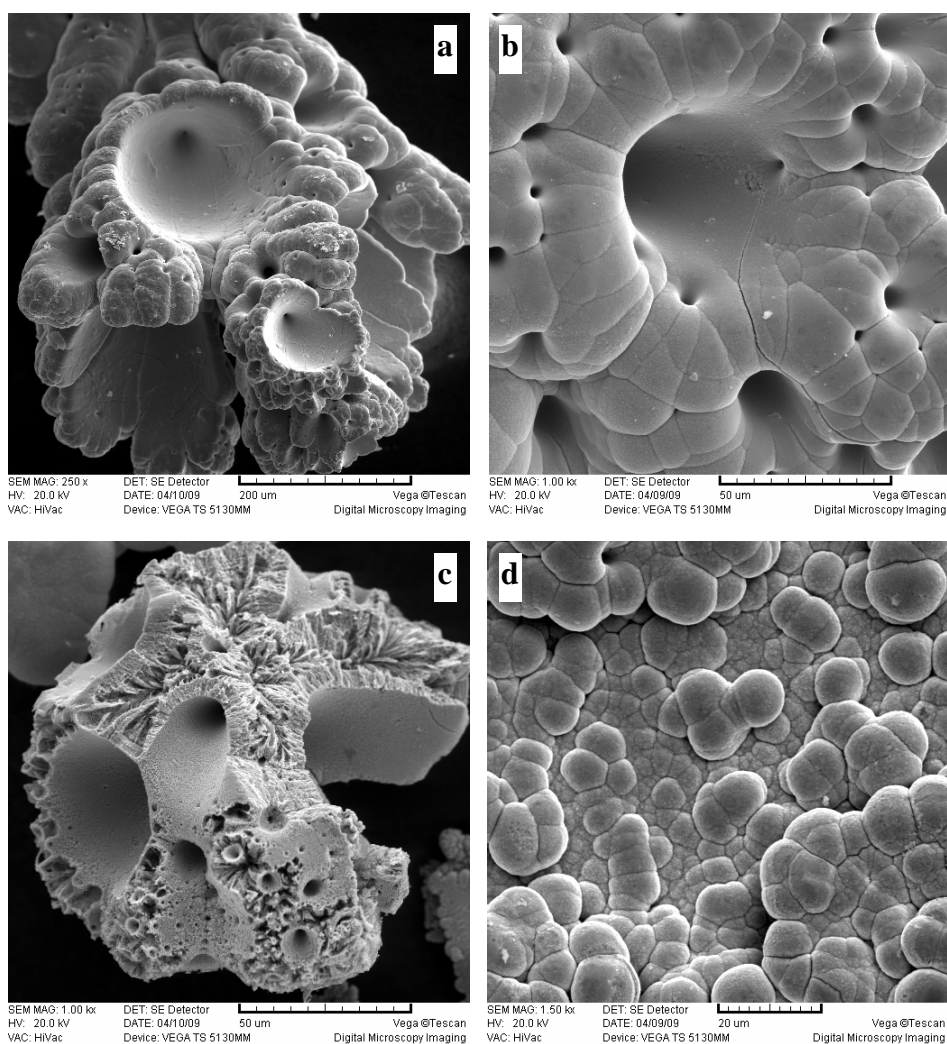
- amonijačni kompleksi Fe(II) i Ni(II) u amonijum-hloridnom rastvoru,
- hloridni kompleksi Fe(II) i Fe(III),
- sulfatni kompleksi Fe(III) i Ni(II).

Međutim, svi oni imaju za nekoliko redova veličine manje konstante stabilnosti u odnosu na citratne komplekse [163] i ne mogu uticati na reakcioni mehanizam.

4.1.2. Morfologija prahova Fe, Ni i Fe-Ni legura

4.1.2.1. Morfologija prahova Fe-Ni legura istaloženih iz rastvora amonijum-hloridnog pomoćnog elektrolita u prisustvu Fe(II) vrsta

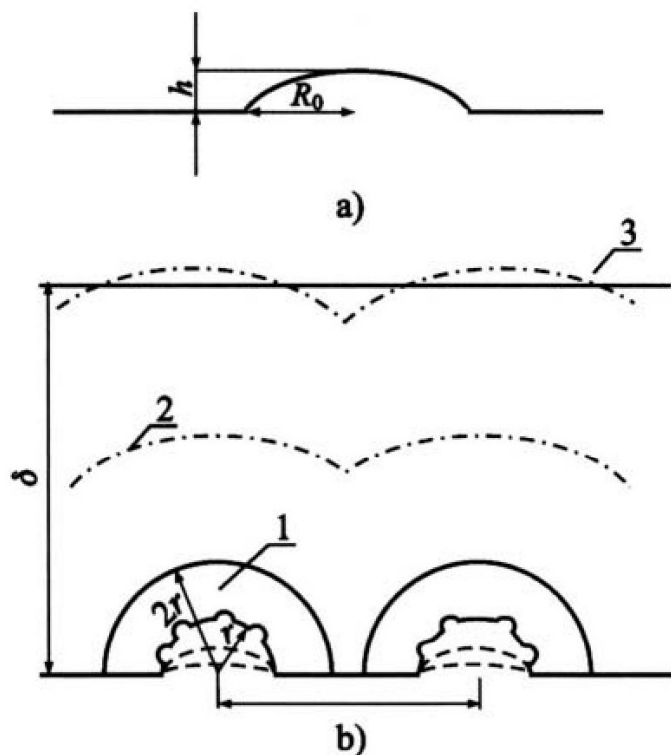
Zajedničke karakteristike morfologije prahova Fe i Fe-Ni legura istaloženih na elektrodi od staklastog ugljenika iz amonijum-hloridnog rastvora pri različitom odnosu koncentracija Ni/Fe jona predstavljene su na slici 4.7. Svi prahovi sadrže krupne aglomerate, veličine od 200-500 μm (slika 4.7a), sastavljene od sfernih čestica maksimalne veličine do 30 μm , koje imaju relativno glatku površinu (slike 4.7b i d). Na aglomeratima se uočavaju konusne šupljine koje odgovaraju mestima gde su se formirali mehurovi vodonika (slike 4.7a-c). Prečnik šupljina varira u opsegu od 1 - 200 μm . Kompaktni aglomerati slične morfologije primećeni su i kod praha Co istaloženog iz rastvora $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ [107]. Može se pretpostaviti sledeći mehanizam rasta aglomerata prahova Fe i Fe-Ni legura. Nakon izvesnog vremena od početka taloženja površinska ispupčenja dostižu visinu pri kojoj se stvaraju uslovi za njihov dendritični rast. Na elektrodi se uspostavlja neravnomerna raspodela gustine struje budući da vrhovi dendrita rastu pri mešovitoj aktivaciono-difuzionoj kontroli, dok se taloženje na ravnom delu elektrode odvija pod potpunom difuzionom kontrolom. Intenzivno formiranje mehurova vodonika, koje se odigrava paralelno sa taloženjem metala, prouzrokuje mešanje rastvora i ubrzava prenos mase ka površini elektrode. Konvektivni efekat mehurova gasa omogućava ravnomerniju raspodelu gustine struje oko vrhova dendrita. Usled grananja dendrita u različitim pravcima, tokom taloženja dolazi do povećanja realne površine elektrode, odnosno do smanjenja lokalne gustine struje oko vrhova dendrita i sferna difuzija postepeno preovladava u odnosu na planarnu. Vrhovi gusto izraslih grana transformišu se u glatke sfere koje se međusobno spajaju i nakon dovoljno dugog vremena formiraju kompaktnu površinu aglomerata [107]. Kod aglomerata prikazanog na slici 4.7c jasno se opaža dendritična struktura iz koje nastaje kompaktni talog. Prikazani aglomerat je otpao sa elektrode pre nego što je formiranje kompaktne površine bilo završeno u potpunosti.



Slika 4.7. Zajedničke karakteristike morfologije prahova Fe i Fe-Ni legura istaloženih na elektrodi od staklastog ugljenika iz amonijum-hloridnog rastvora pri različitom odnosu koncentracija Ni/Fe jona. Uvećanje: (a) $\times 250$, (b) $\times 1000$, (c) $\times 1000$ i (d) $\times 1500$.

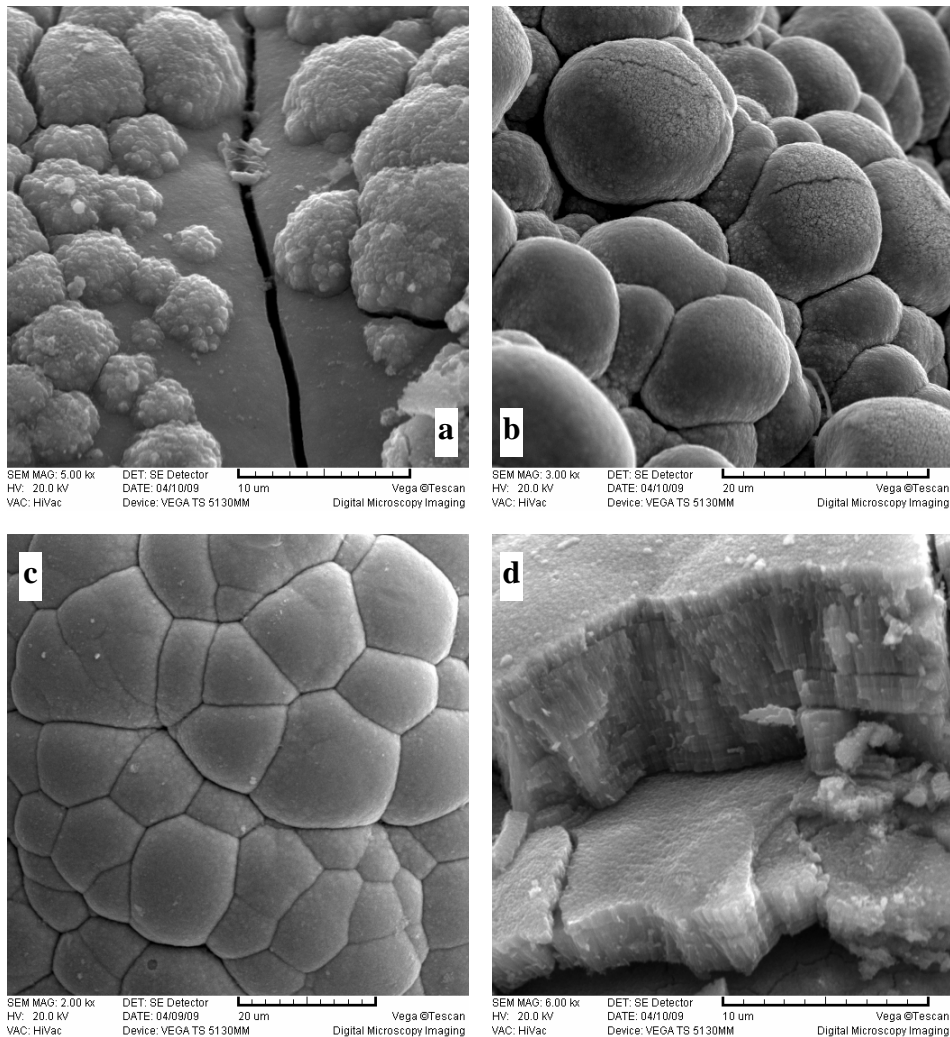
Na formiranoj kompaktnoj površini mogu se uočiti sferne čestice manjih dimenzija, predstavljene na slici 4.7d. Formiranje identičnih sfernih zrna karakteristično je za taloženje Cu iz kiselog sulfatnog rastvora u uslovima mešovite aktivaciono-difuzione kontrole procesa [165]. Nastanak i rast sfernih zrna objašnjava se na sledeći način. Početna ispupčenja elipsoidnog oblika prisutna na kompaktnoj površini rastu u uslovima planarne difuzije sve dok ne dostignu određenu visinu, nakon čega se obrazuje sferni difuzioni sloj oko ispupčenja. Sferni difuzioni sloj se formira oko cele površine pojedinačnih ispupčenja samo ukoliko se ona nalaze na dovoljnom međusobnom rastojanju. Druga generacija ispupčenja može da raste unutar difuzionog sloja prve generacije ispupčenja isto kao što prva

generacija ispupčenja raste unutar difuzionog sloja prvobitnih kompaktnih aglomerata itd. Sa povećanjem ispupčenja dolazi do međusobnog preklapanja njihovih sfernih difuzionih slojeva i konačno do ponovnog uspostavljanja planarne difuzije na površini aglomerata. Na slici 4.8 dat je šematski prikaz početnih ispupčenja na površini i razvoja sfernih difuzionih slojeva tokom rasta zrna [165].



Slika 4.8. Šematski prikaz: (a) početnih elipsoidnih ispupčenja na površini i (b) uspostavljanja sfernih difuzionih slojeva oko zrna koja rastu na dovoljnoj međusobnoj udaljenosti (1 – formiranje sfernih difuzionih slojeva; 2 – preklapanje sfernih difuzionih slojeva; 3 – uspostavljanje planarne difuzije) [165].

Faze rasta sfernih zrna na glatkoj površini aglomerata prahova Fe i Fe-Ni legura predstavljene su na slici 4.9. Kao što se može videti na slici 4.9a, druga generacija ispupčenja raste u svim pravcima, što potvrđuje pretpostavku o sferno simetričnom taloženju. Na kompaktnoj površini postoje jasno definisana loptasta zrna oko čije celokupne površine se formirao sferni difuzioni sloj (slika 4.9b), ali većina zrna raste na isuviše bliskom rastojanju koje uslovljava njihovo međusobno srastanje. Tokom daljeg rasta preklapanje sfernih difuzionih slojeva susednih zrna postaje sve izraženije i dolazi do poravnavanja površine aglomerata (slika 4.9c).

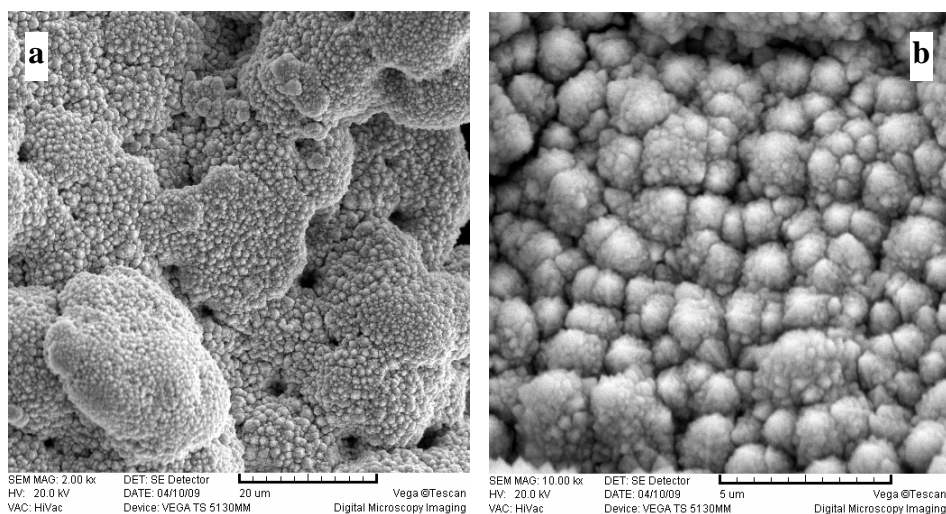


Slika 4.9. Faze razvoja sfernih zrna na glatkoj površini čestica prahova Fe i Fe-Ni legura: (a) rast elipsoidnih ispupčenja i nastanak sfernih zrna, (b) rast sfernih zrna i (c) poravnavanje površine aglomerata usled srastanja zrna; (d) Slojevita struktura formiranih sfernih aglomerata.

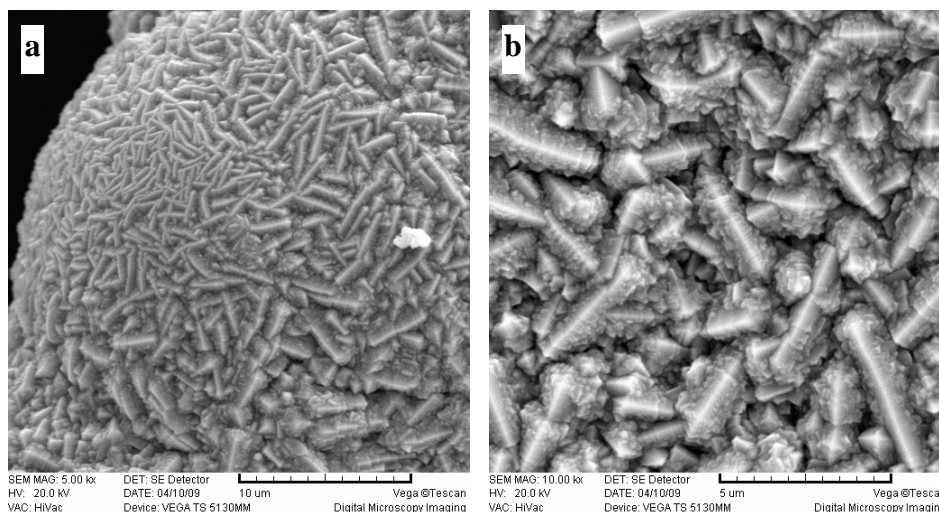
Interesantno je da se rast kompaktnih aglomerata sfernih zrna odvija kroz formiranje slojeva gusto složenih štapićastih kristala submikronskih dimenzija (slika 4.9d). Jedno od mogućih objašnjenja za nastanak ovakve relativno uredene strukture može se naći u smanjenju prenapetosti taloženja tokom vremena. Taloženje započinje pri vrednosti gustine struje koja odgovara graničnoj difuzionoj gustini struje (ili malo nižoj vrednosti, videti sliku 4.1b) usled čega dolazi do nepravilnog rasta čestica i stvaranja disperznog taloga. Formiranjem dendrita, a kasnije i kompaktnih aglomerata, površina elektrode se značajno uvećava. Budući da se taloženje odvija pri konstantnoj struji, stvarna gustina struje i prenapetost taloženja opadaju sa vremenom. Kao posledica prelaska procesa taloženja iz

potpune difuzione kontrole u mešovitu aktivaciono-difuzionu kontrolu smanjuje se mogućnost formiranja disperznog taloga. S druge strane, stvaranje disperznih čestica tokom taloženja dodatno je otežano povećanjem temperature rastvora (i na 60 °C) usled proticanja struje i oslobađanja Džulove toplote (videti tabelu 2.1).

Aglomerati prahova čistog Fe i Fe-Ni legura istaloženih pri odnosu Ni/Fe od 1/3 i 1/1 imaju gotovu identičnu morfologiju okarakterisanu prisustvom sfernih čestica relativno glatke površine. Njihova morfologija u potpunosti je opisana slikama 4.7 i 4.9. Kod prahova Fe-Ni legura sa većim sadržajem Ni (Ni/Fe = 3/1 i 9/1) takođe se primećuju glatki aglomerati sfernih zrna, ali je najveći deo površine aglomerata prekriven gusto raspoređenim kristalima (slike 4.10 i 4.11). Mogu se razlikovati dve vrste kristala. Na površini aglomerata prahova istaloženih pri odnosu Ni/Fe i od 3/1 i od 9/1 opažaju se razgranati kristali sfernog oblika, prikazani na slici 4.10. Veličina ovih kristalnih izraštaja je prilično uniformna i kreće se u opsegu od 500 nm – 2 μm. Pojedinačne grane su usmerene u svim pravcima, što ukazuje na to da su kristali rasli u uslovima sferne difuzije. Drugu vrstu kristalne strukture uočene na površini aglomerata predstavljaju kristali oblika položene trostrane prizme, čija veličina varira u opsegu od 1 - 5 μm (slika 4.11). Ovakav oblik kristala karakterističan je samo za prah dobijen pri odnosu Ni/Fe = 9/1. Pojava kristala na površini aglomerata prahova sa većim sadržajem Ni može ukazivati na formiranje nove faze.



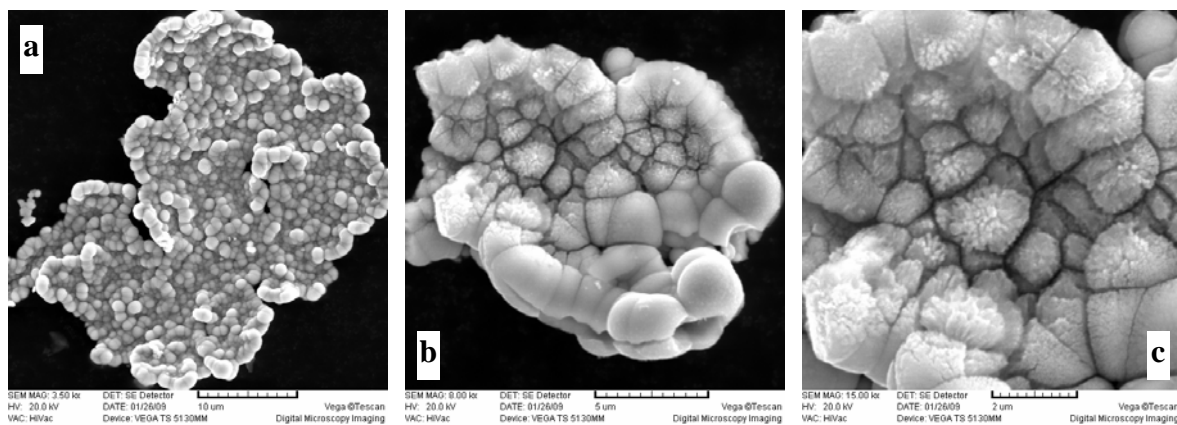
Slika 4.10. Kristali uočeni na površini aglomerata prahova istaloženih pri odnosu Ni/Fe od 3/1 i 9/1. Uvećanje: (a) $\times 2000$ i (b) $\times 10000$.



Slika 4.11. Kristali karakteristični za prah dobijen pri odnosu Ni/Fe = 9/1.
Uvećanje: (a) $\times 5000$ i (b) $\times 10000$.

4.1.2.2. Morfologija prahova Fe-Ni legura istaloženih iz rastvora natrijum-sulfatnog pomoćnog elektrolita u prisustvu Fe(III) vrsta

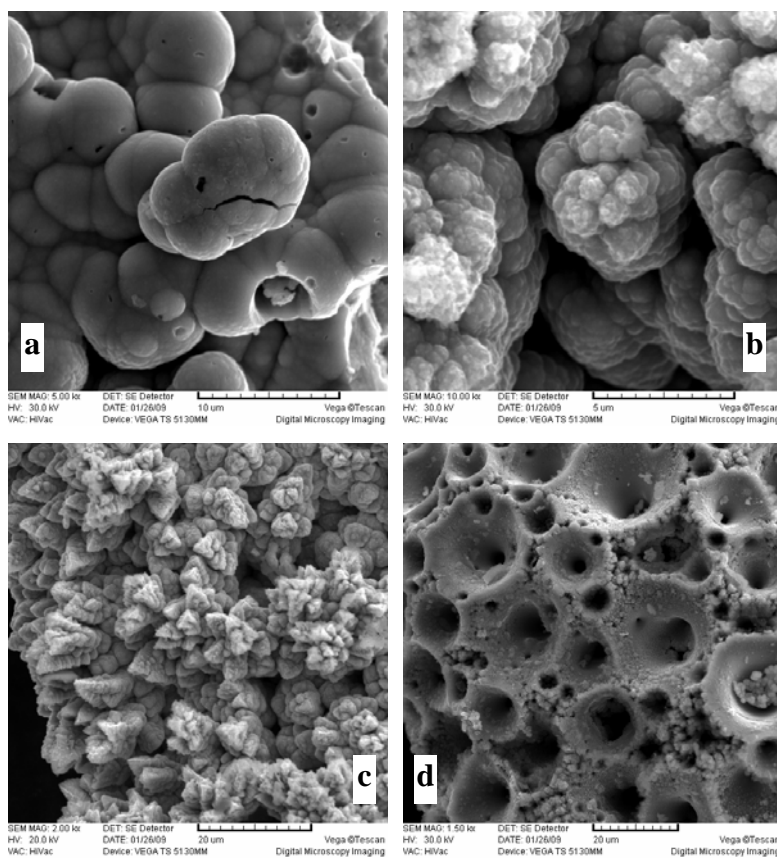
Morfologija čestica prahova Ni i Fe-Ni legura istaloženih na elektrodi od staklastog ugljenika iz natrijum-sulfatnog rastvora različitog odnosa koncentracija Ni/Fe jona prikazana je na slikama 4.12 - 4.16. Prah čistog Ni okarakterisan je prisustvom ljuspi maksimalne veličine od oko 50 μm , koje su prekrivene sfernim zrnima glatke površine (slika 4.12). Nastanak i rast sfernih zrna, čija veličina ne prelazi 3 μm , opisani su u prethodnom poglavlju. Na glatkoj površini pojedinih čestica opažaju se kristali nanometarskih dimenzija (slike 4.12b i c), koji predstavljaju početak formiranja sekundarnog sloja dendrita karakterističnog za taloženje praha [107].



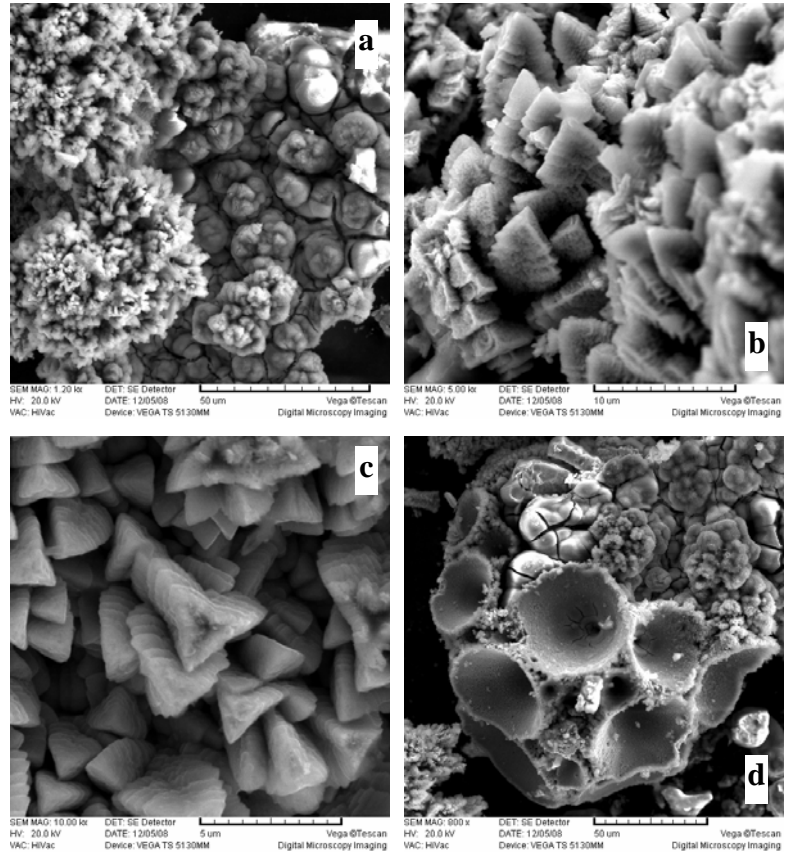
Slika 4.12. Morfologija praha Ni. Uvećanje: (a) $\times 3500$, (b) $\times 8000$ i (c) $\times 15000$.

Zajednička karakteristika svih prahova Fe-Ni legura je prisustvo šupljina konusnog oblika (slike 4.13 - 4.16), koje su nastale usled formiranja mehurova vodonika. Poređenjem sa prahom čistog Ni, kod koga nema pojave šupljina na česticama, može se zaključiti da se taloženje prahova Fe-Ni legura odvija uz intenzivnije izdvajanje vodonika, što je u saglasnosti sa podacima iz literature [134].

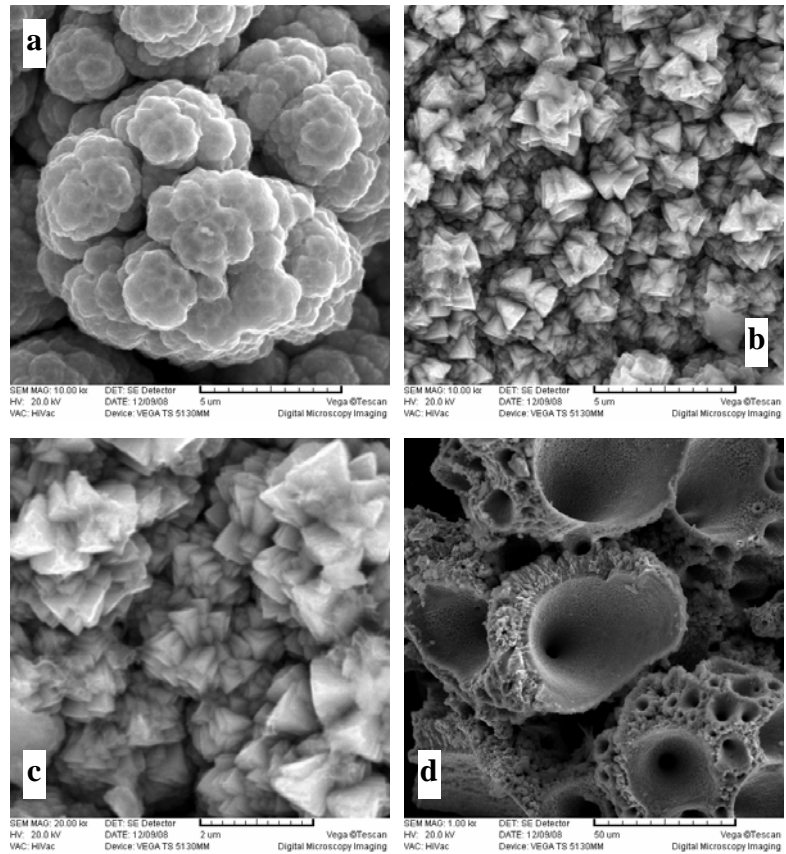
Slika 4.13. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Fe = 9/1. Uvećanje: (a) $\times 5000$, (b) $\times 10000$, (c) $\times 2000$ i (d) $\times 1500$.



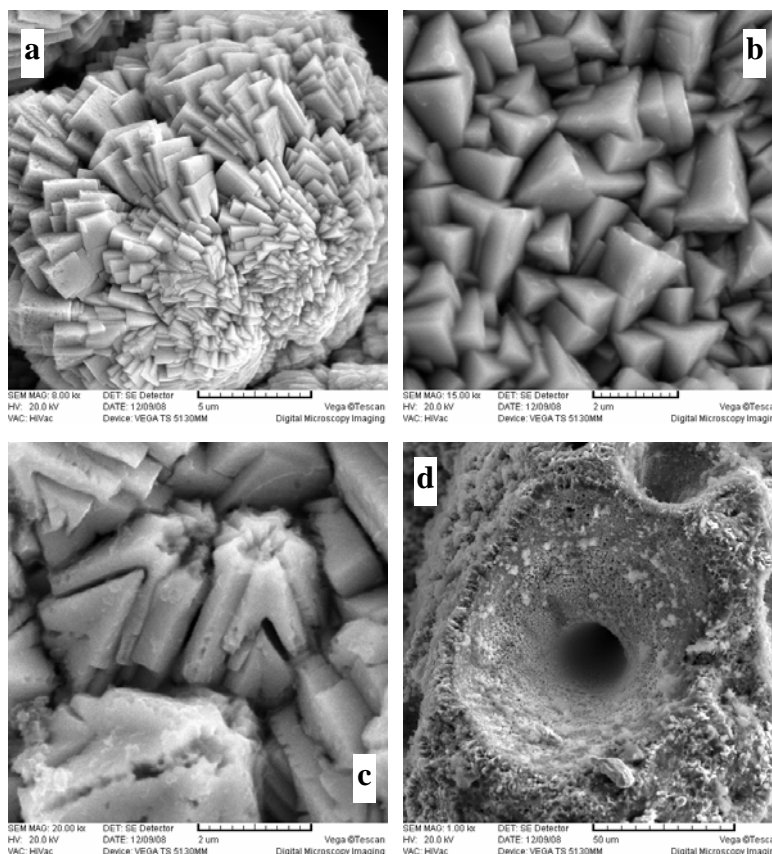
Slika 4.14. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Fe = 3/1. Uvećanje: (a) $\times 1200$, (b) $\times 5000$, (c) $\times 10000$ i (d) $\times 800$.



Slika 4.15. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Fe = 1/1. Uvećanje: (a) $\times 10000$, (b) $\times 10000$, (c) $\times 20000$ i (d) $\times 1000$.

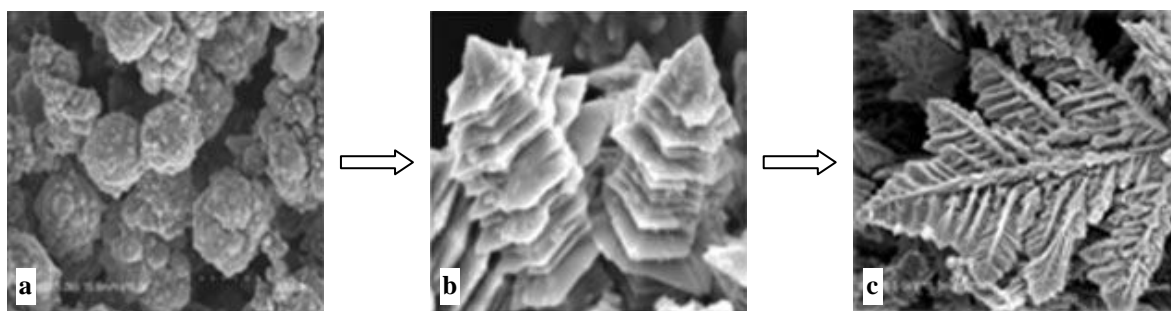


Slika 4.16. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Fe = 1/3. Uvećanje: (a) $\times 8000$, (b) $\times 15000$, (c) $\times 20000$ i (d) $\times 1000$.



Aglomerati praha istaloženog pri odnosu koncentracija Ni/Fe jona od 9/1 pored konusnih šupljina sadrže uglavnom sferne čestice veoma glatke (slika 4.13a) ili disperzne površine (slika 4.13b). Pojava dobro definisanih kristala (kao na slici 4.13c) može se uočiti na površini malog broja aglomerata.

Sa smanjenjem odnosa Ni/Fe (odnosno sa povećanjem koncentracije Fe(III) jona u rastvoru) prisustvo definisanih kristalnih struktura na površini aglomerata postaje sve izraženije. Iako se kod prahova istaloženih pri odnosu Ni/Fe od 3/1 i 1/1 i dalje mogu opaziti aglomerati sfernih čestica disperzne površine (slike 4.14a i 4.15a), kod praha sa najvećim sadržajem Fe (Ni/Fe = 1/3, slika 4.16) kristali pravilnog oblika prekrivaju celokupnu površinu svih aglomerata. Karakteristično za ovaj prah je da je čak i unutrašnja površina konusnih šupljina prekrivena dobro definisanim nanokristalima (slika 4.16b). Različiti tipovi kristala se uočavaju na površini aglomerata prahova Fe-Ni: dendriti oblika pagode (slika 4.13c) i jelke (slika 4.14b), kristali u obliku trostrane piramide (slike 4.14c; 4.15b i c; 4.16b), ploče (slika 4.16a) i zasečenog poliedra (slika 4.16c).



Slika 4.17. Šematski prikaz formiranja kristala $FeNi_3$ faze tokom hidrotermalnog postupka [132]: (a) mikrosfere, (b) mikropagode i (c) trodimenzionalne dendritične superstrukture.

Posebno su zanimljivi kristali u obliku pagode detektovani u prahu istaloženom pri odnosu $Ni/Fe = 9/1$, prikazani na slici 4.13c, koji se takođe javljaju i kod prahova Fe-Ni legura istaloženih iz amonijum-hloridnog rastvora u prisustvu Fe(II) vrsta. Kristali takvog oblika uočeni su u Fe-Ni prahu koji je sintetisan jednostavnim hidrotermalnim postupkom bez korišćenja površinski aktivnih supstanci [132]. Tokom opisane procedure obrazovali su se kristali $FeNi_3$ faze, prikazani na slici 4.17 [132]. Proizvodi dobijeni na $120^\circ C$ predstavljaju mešavinu $FeNi_3$ i Fe-Ni hidroksida sastavljenu od monodisperznih mikrosfera prosečnog prečnika $1,5 - 2,0 \mu m$ (slika 4.17a), koje su identične onim prikazanim na slici 4.13b. Sa povećanjem temperature na $140^\circ C$ mikrosfere se transformišu u mikropagode (slika 4.17b) veoma slične onim predstavljenim na slici 4.13c. Na višim temperaturama ($180^\circ C$) mikropagode se pretvaraju u perfektne trodimenzionalne $FeNi_3$ dendritične superstrukture (slika 4.17c) [132]. Stoga, poredeći kristale prikazane na slikama 4.13b i c sa kristalima dobijenim hidrotermalnim postupkom (slike 4.17a i b) [132], čini se opravdanim pripisati ih jedinstvenoj $FeNi_3$ fazi. Ovde bi trebalo istaći da na datoj gustini struje taloženja dalja transformacija u dendrite najverovatnije nije bila moguća pošto čestice praha otpadaju sa površine elektrode pre stvaranja razvijenih dendritičnih struktura. Takođe, mala razlika u obliku elektrohemijski istaloženih i hidrotermalno sintetisanih kristala može poticati od različitog procenta Ni u istaloženom prahu u odnosu na onaj koji je neophodan za $FeNi_3$ (75 at. % Ni).

Nažalost, u literaturi ne postoje podaci o morfologijama sličnim onim koje su detektovane na površini ostalih aglomerata Fe-Ni prahova, tako da nije bilo moguće

određene kristalne strukture pripisati pojedinim fazama (Fe-Ni legure, Fe(OH)₃ itd.).

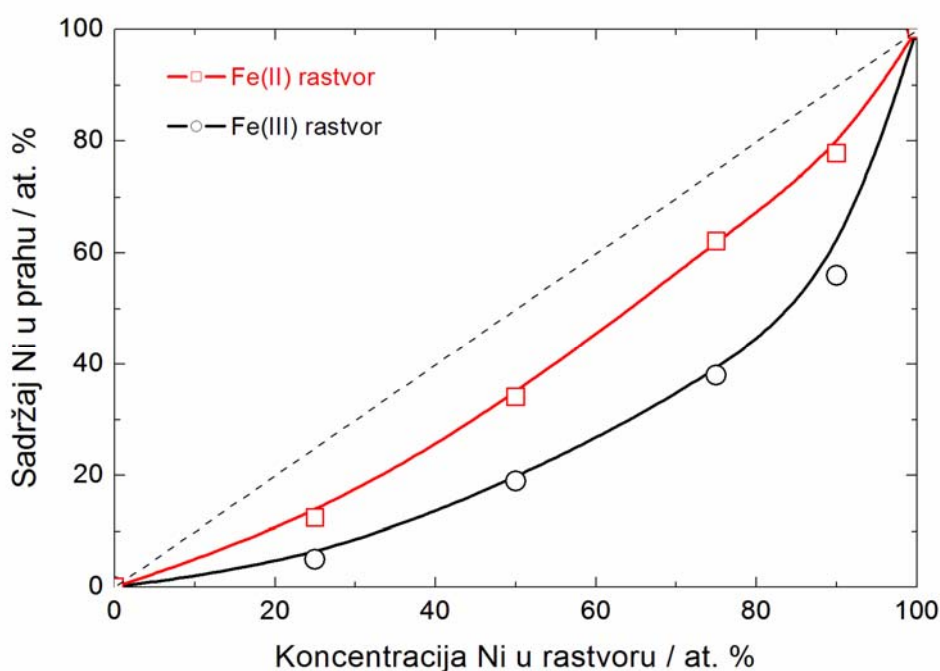
4.1.3. EDS analiza prahova Fe, Ni i Fe-Ni legura

EDS analiza uzoraka prahova je izvršena tako što je odabrano bar osam aglomerata u svakom prahu (maksimalno 20 aglomerata) na kojima su snimljeni energetski spektri na 3 - 10 različitih pozicija. Na nekim mestima izvršena je tačkasta analiza, dok je na nekim aglomeratima analizirana pravougaona površina od 120 μm² (10 × 12 μm) do 9600 μm² (80 × 120 μm). Kod pojedinih aglomerata sastav je bio uniforman preko cele površine, dok se kod nekih aglomerata atomski procenat kiseonika značajno menjao od mesta do mesta na površini. Ovakvo ponašanje je bilo nezavisno od morfologije ispitivanih prahova (ravna površina, konusne šupljine, različiti kristali na površini aglomerata), kao i od odnosa Ni/Fe pri kom su prahovi istaloženi. S obzirom na to da je dobijeni sastav u velikoj meri zavisio od mesta na površini aglomerata na kom je izvršena EDS analiza, kao i od ugla koji je elektronski snop zahvatao sa površinom uzorka, rezultati EDS analize koji se odnose na prahova Fe, Ni i Fe-Ni legura ne mogu se smatrati kvantitativnim. Stoga, u tabeli 4.1 su predstavljene prosečne vrednosti sastava prahova dobijene EDS analizom značajnog broja aglomerata svakog praha.

Tabela 4.1. Prosečan sastav Fe-Ni prahova istaloženih iz rastvora Fe(III) i Fe(II) soli različitih Ni/Fe odnosa određen EDS analizom (u at. %).

Ni/Fe	Fe(III) rastvor			Fe(II) rastvor			Ni rastvor	
	O	Fe	Ni	O	Fe	Ni	O	Ni
Ni							20	80
9/1	22	34	44	5	21	74		
3/1	34	41	25	8	35	57		
1/1	33	55	12	12	58	30		
1/3	12	83	5	30	62	8		
Fe				20	80			

Iz prikazanih rezultata se vidi da svi prahovi sadrže izvesnu količinu kiseonika. Prisustvo kiseonika u prahovima najverovatnije je posledica postupka ispiranja i zaostalog rastvora, kao i delimične oksidacije tokom procesa sušenja. Trebalo bi uzeti u obzir i mogućnost da je kiseonik rezultat formiranja $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tokom taloženja prahova, kao što je objašnjeno u poglavlju 4.1.1.1. U tom slučaju bilo bi opravdano očekivati viši procenat kiseonika u prahovima Fe-Ni legura sa većim sadržajem Fe, istaloženim iz rastvora Fe(III) soli, dok bi kod prahova legura istaloženih iz rastvora Fe(II) soli procenat kiseonika trebalo da bude konstantan nezavisno od Ni/Fe odnosa. Kao što se može videti iz tabele 4.1, to se nije dogodilo. Prema tome, čini se da se ponašanje čistih metala ne može smatrati relevantnim za predviđanje svojstava prahova Fe-Ni legura budući da se tokom njihovog taloženja formiraju legure tipa čvrstih rastvora, koje se ponašaju drugačije nego čisti metali.



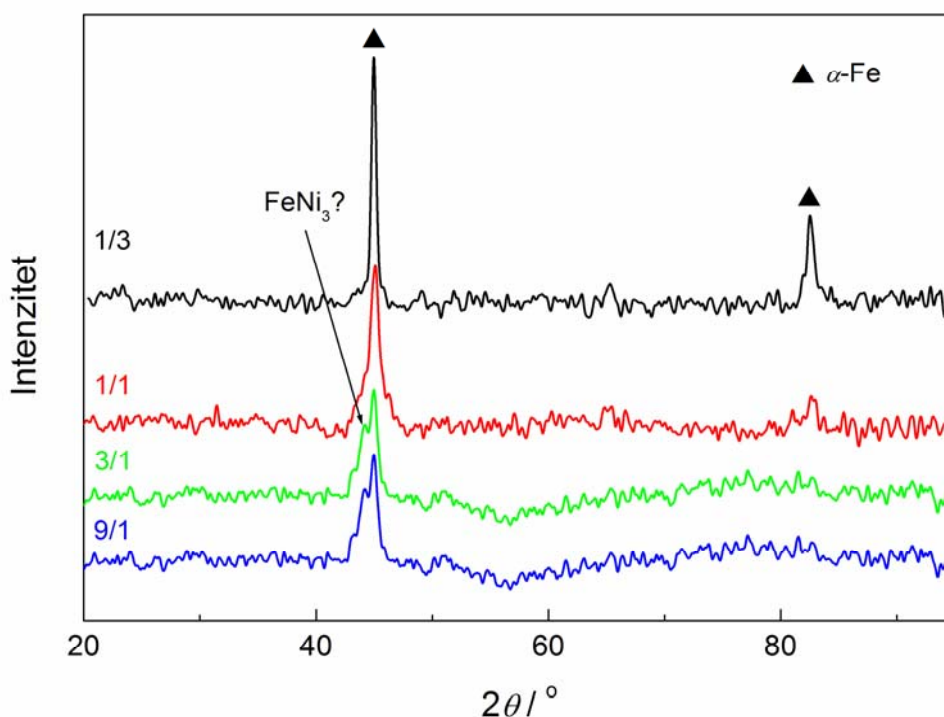
Slika 4.18. Zavisnost sadržaja Ni u prahu od koncentracije Ni u rastvoru Fe(III) (○) i Fe(II) (□) soli.

Da bi se odredio tip taloženja prahova Fe-Ni legura, korišćeni su procenti Fe i Ni izračunati nakon oduzimanja sadržaja kiseonika. Rezultati su prikazani na slici 4.18. Pri svim ispitivanim sastavima rastvora javlja se anomalno taloženje Fe i Ni prema Brenerovoj klasifikaciji [121]. Manje plemenit metal (Fe) se lakše taloži

nego plemenitiji metal (Ni), tj. sadržaj Ni u prahu je znatno manji u odnosu na njegov sadržaj u rastvoru (slika 4.18). Na osnovu slike 4.18 može se zaključiti da je anomalan karakter taloženja prahova Fe-Ni legura izraženiji u rastvorima Fe(III) soli u poređenju sa rastvorima Fe(II) soli. Ovo je u saglasnosti sa tvrdnjom da je u rastvorima Fe(III) soli moguće formiranje izvesne količine Fe(OH)_2 koji sprečava taloženje Ni, a omogućava taloženje Fe [166], usled čega se i očekuje izraženiji anomalan karakter taloženja prahova Fe-Ni legura u ovim rastvorima.

Trebalo bi napomenuti da je hemijski sastav pojedinih uzoraka praha analiziran metodom atomske apsorpcione spektrometrije i da su se rezultati u velikoj meri poklapali sa rezultatima EDS analize (nakon oduzimanja sadržaja kiseonika).

4.1.4. XRD analiza prahova Fe-Ni legura



Slika 4.19. Difraktogrami prahova Fe-Ni legura dobijenih iz rastvora različitog odnosa Ni/Fe (označeni na slici): (\blacktriangle) – pikovi $\alpha\text{-Fe}$ faze.

Difraktogrami prahova Fe-Ni legura istaloženih iz rastvora različitih odnosa Ni/Fe prikazani su na slici 4.19. Veličina kristalita izračunata je iz poluvisine

difrakcionih maksimuma i kretala se u opsegu od 7 nm pri odnosu Ni/Fe = 9/1 do 20 nm pri odnosu Ni/Fe = 1/3. Usled prisustva kristalita veoma malih dimenzija pouzdano su određene jedino faze sa najvećim intenzitetom pikova. Dva pika označena sa (▲) na difraktogramima odgovaraju α -Fe fazi. S obzirom na to da se pikovi FeNi (kamacit) (37-0474), α -Fe (06-0696) i Ni (45-1027) praktično poklapaju, široki pik na oko $44,5^\circ$ za odnose Ni/Fe od 9/1, 3/1 i 1/1 može se pripisati bilo kojoj od ovih faza. Pojava malog pika na oko $44,3^\circ$ za odnose Ni/Fe od 9/1 i 3/1 može ukazivati na prisustvo FeNi₃ {111} (38-0419), naročito ako se uzme u obzir i to da su na površini aglomerata ovih prahova uočeni kristali u obliku pagode (videti poglavlje 4.1.2.2) [132].

4.1.5. Metode dobijanja NiFe₂O₄

Jedna od faza koja se formira tokom oksidacije Fe-Ni sistema na visokim temperaturama je nikel-ferit, NiFe₂O₄. Nikel-ferit poseduje strukturu inverznog spinela u kojoj su tetraedarske šupljine zaposednute Fe³⁺ jonima, a oktaedarske šupljine Fe³⁺ i Ni²⁺ jonima [167]. NiFe₂O₄ se pre svega koristi u električnim i elektronskim uređajima kao magnetni materijal, u gasnim senzorima usled svojih poluprovodničkih svojstava i katalizi [168].

U poslednje vreme velika pažnja je posvećena nanokristalnim feritima strukture spinela opšte formule MFe₂O₄ (M = Ni, Zn, Mn, Co, Mg), koji pokazuju različita magnetna svojstva u odnosu na krupnozrne materijale istog sastava [169]. Otkriveno je da pri smanjenju veličine zrna na nekoliko nanometara dolazi do drugačije preraspodele katjona u strukturi spinela, što rezultira pojavom velikih magnetnih momenata [170-175] i feromagnetne ili ferimagnetne orijentacije [167, 176, 177]. Prahovi NiFe₂O₄ predstavljaju najznačajnije nanokristalne feritne materijale, čija raznovrsna primena uključuje ferofluide, katalizatore, mikrotalasne uređaje i stalne magnete [178-180].

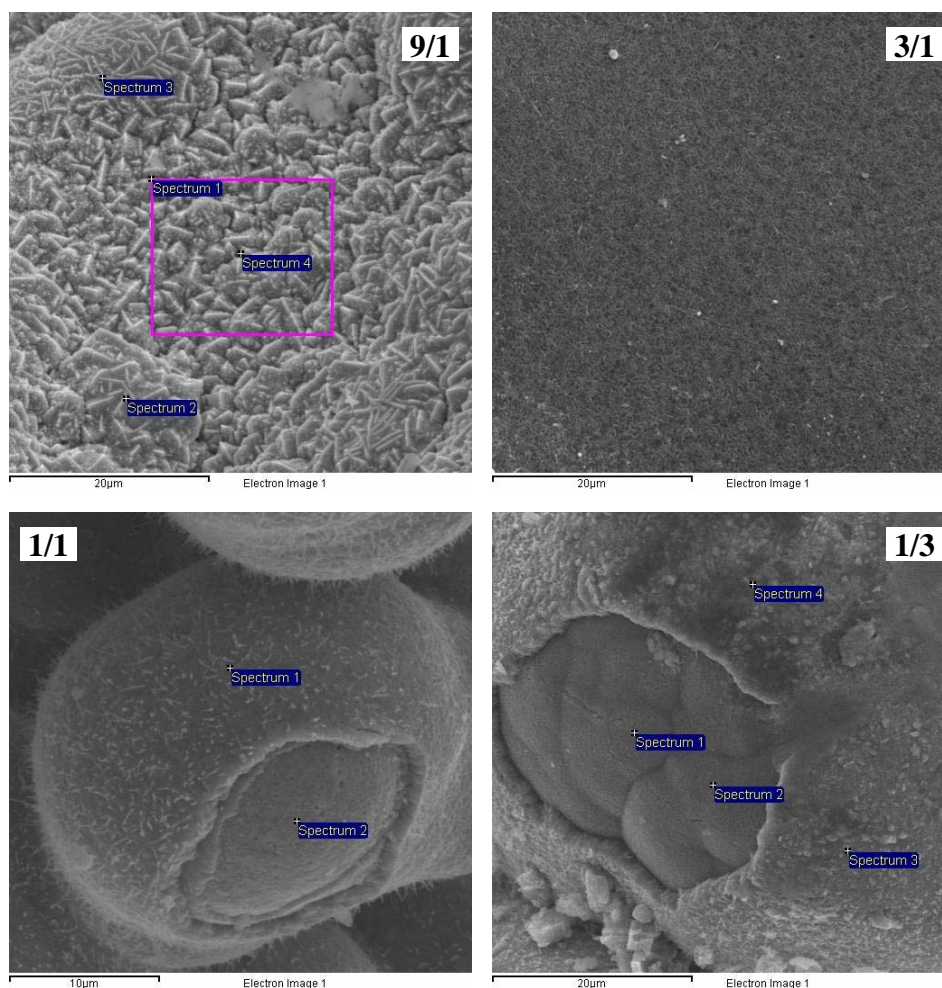
Za dobijanje NiFe₂O₄ filmova koriste se razne tehnike: nanošenje prevlaka rotiranjem supstrata (*spin coating*) [181, 182], oksidacija metalnih filmova [183], raspršivanje plazme (*arc plasma method*) [184], hemijski transport [185, 186],

hemijsko napanje (*chemical vapour deposition*) [187-190], nanošenje prevlaka potapanjem supstrata u rastvor (*dip coating*) [191], sprej piroliza [192] i pulsno lasersko taloženje [193]. Glavna poteškoća kod ovih metoda je ograničen izbor materijala za supstrat s obzirom na to da se tokom i/ili nakon taloženja filma supstrat drži na visokim temperaturama. Sartal (*Sartale*) i saradnici [194] predložili su jeftiniju i pristupačniju metodu dobijanja nanokristalnih NiFe_2O_4 filmova, koja se sastoji iz elektrohemijskog taloženja prevlake NiFe_2 legure iz rastvora sulfatnih soli metala u etilen glikolu i naknadne elektrohemijske oksidacije ove legure u vodenom rastvoru KOH na sobnoj temperaturi. Pokazano je da se nakon odgreivanja u vazduhu od 5h na 500°C poboljšava kristaliničnost i morfologija istaloženih tankih filmova NiFe_2O_4 .

Nanostrukturirani prah nikel-ferita može se dobiti različitim metodama, kao što su: koprecipitacija iz rastvora [168, 195], proces sagoreivanja [196], sol-gel postupak [197], sprej piroliza [198-200], hidrotermalna sinteza [201] i *pulsed wire discharge* tehnika [169]. Fang (*Fang*) i saradnici [202] sintetisali su ultrafini prah NiFe_2O_4 reversnim mikroemulzionim postupkom. Nakon optimizacije sastava polaznog rastvora formiran je NiFe_2O_4 prah na temperaturi od oko $550\text{-}600^\circ\text{C}$, što je značajno niža temperatura u odnosu na klasično dobijanje NiFe_2O_4 reakcijama u čvrstom stanju. Magnetna ispitivanja su pokazala da dobijeni uzorci praha predstavljaju meke magnetne materijale okarakterisane malim koercitivnim poljem i magnetizacijom zasićenja čija je vrednost bliska onoj u masi nikel-ferita. U skorije vreme nanočestice NiFe_2O_4 sintetisane su reakcijama u čvrstom stanju u nanoprahu $\text{Fe}_{67}\text{Ni}_{33}$ legure tokom odgreivanja u vazduhu na različitim temperaturama [203]. XRD i TEM analiza su pokazale da NiFe_2O_4 počinje da se formira na oko 450°C , dok je nakon odgreivanja na 550°C feritna faza postala jasno definisana uz čestice praha veličine od 15 - 50 nm.

Prahovi Fe-Ni legura elektrohemijski istaloženi iz rastvora različitih odnosa koncentracija Ni/Fe jona, koji su opisani u prethodnim poglavljima, podvrgnuti su odgreivanju u atmosferi kiseonika na različitim temperaturama sa ciljem da se utvrde optimalni uslovi za dobijanje NiFe_2O_4 faze.

4.1.6. Morfologija, EDS i XRD analiza odgrevanih prahova Fe-Ni legura



Slika 4.20. SEM slike čestica prahova različitih odnosa Ni/Fe (označeni na slici) odgrevanih 3 sata na 400°C u atmosferi vazduha sa označenim mestima na kojima je izvršena EDS analiza. Odgovarajući rezultati EDS analize prikazani su u tabeli 4.2.

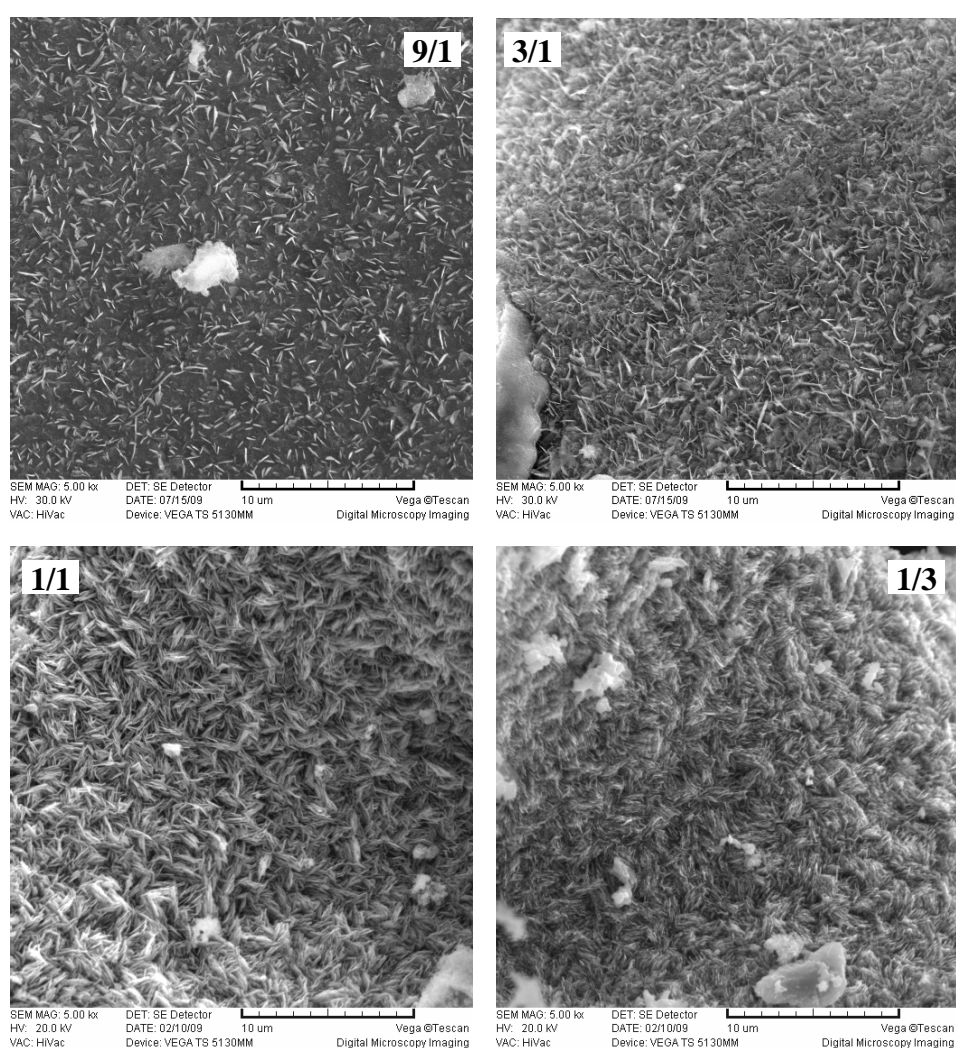
Tokom prvog postupka odgrevanja uzorci prahova držani su 3 sata na temperaturi od 400°C u atmosferi vazduha. Morfologija čestica odgrevanih (rekristalisanih) prahova, tipična za svaki od ispitivanih sastava rastvora, prikazana je na slici 4.20. Površina čestica rekristalisanih prahova različitih Ni/Fe odnosa okarakterisana je pojavom kristala različitog oblika, kao što se vidi sa slike 4.20.

Tabela 4.2. Rezultati EDS analize izvršene na različitim mestima na površini čestica rekristalisanih prahova prikazanih na slici 4.20.

Ni/Fe	Redni broj spektra	at. % O	at. % Fe	at. % Ni
9/1	1.	39	25	36
	2.	24	23	53
	3.	31	19	50
	4.	41	29	30
3/1	1.	57	19	24
1/1	1.	48	52	-
	2.	42	35	23
1/3	1.	29	67	4
	2.	51	43	6
	3.	58	42	-
	4.	51	49	-

Da bi se utvrdio sastav dobijenih kristala, izvršena je EDS analiza svih uzoraka. Podaci dobijeni iz spektara snimljenih na različitim pozicijama na površini čestica dati su u tabeli 4.2. Opšta karakteristika EDS analize rekristalisanih prahova je da sa smanjenjem Ni/Fe odnosa opada sadržaj Ni na površini uzoraka i da je značajno manji u poređenju sa sadržajem Ni u nerekrystalisanim (direktno istaloženim) prahovima legura (videti tabelu 4.1). Sadržaj Ni na površini čestica iznosi 42 at. % za Ni/Fe = 9/1, odnosno 24 at. % za Ni/Fe = 3/1, dok je za odnose Ni/Fe od 1/1 i 1/3 sadržaj Ni praktično jednak nuli. Zanimljivo je da su za Ni/Fe = 1/1 i 1/3 pojedini delovi površine uzoraka oguljeni i da se sastav površinskih slojeva u potpunosti razlikuje od sastava u dubini čestica (slika 4.20 i tabela 4.2). Posmatrajući rezultate EDS analize ova dva uzorka može se reći da je površinski sloj čestica sastavljen od oksida gvožđa (najverovatnije Fe₂O₃) jer je sadržaj Ni jednak nuli. Kod uzoraka prahova sa nižim sadržajem Fe (Ni/Fe = 9/1 i 3/1) nije uočena slojevita struktura (nisu uočene čestice sa delimično uklonjenim površinskim slojem) i shodno tome analiziran je samo sastav površine čestica. S obzirom na to da se rezultati EDS analize takvih površina ne mogu smatrati kvantitativnim, bilo kakav pouzdan zaključak koji se tiče sastava čestica ovih

prahova nije mogao da bude donesen. Na osnovu EDS analize rekristalisanih prahova čini se da kod uzoraka sa višim sadržajem Fe (Ni/Fe = 1/1 i 1/3, slike 4.20c i d) oksidacija čestica nije bila kompletna, već da su se samo površinski slojevi u potpunosti oksidisali usled difuzije Fe iz mase čestica ka površini. Uzimajući u obzir i velike dimenzije aglomerata čestica prahova (veličine do oko 400 μm), tvrdnja da se proces oksidacije uglavnom odigrao na površini uzoraka čini se sasvim opravdanom. Moguće je da isti zaključak važi za prahove bogatije niklom, ali na SEM slikama nije uočeno ljuštenje površinskih slojeva.



Slika 4.21. Morfologija čestica prahova različitih odnosa Ni/Fe (označeni na slici) nakon dodatnog odgreivanja od 3 sata na 600°C u atmosferi vazduha. Uvećanje: $\times 5000$.

Nakon drugog postupka odgreivanja (dodatno odgreivanje od 3 sata na 600°C u vazduhu) svi prahovi su bili okarakterisani prisustvom igličastih kristala na

površini čestica. Tipična morfologija prahova rekristalisanih na 600°C prikazana je na slici 4.21 za različite odnose Ni/Fe. Sa slike se može videti da gustina igličastih kristala formiranih na površini čestica raste sa smanjenjem Ni/Fe odnosa.

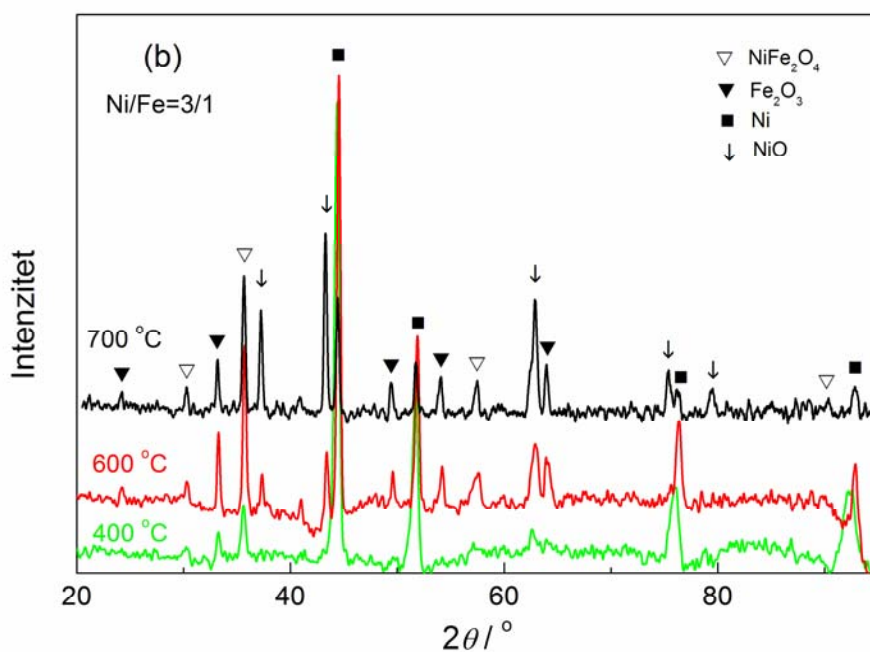
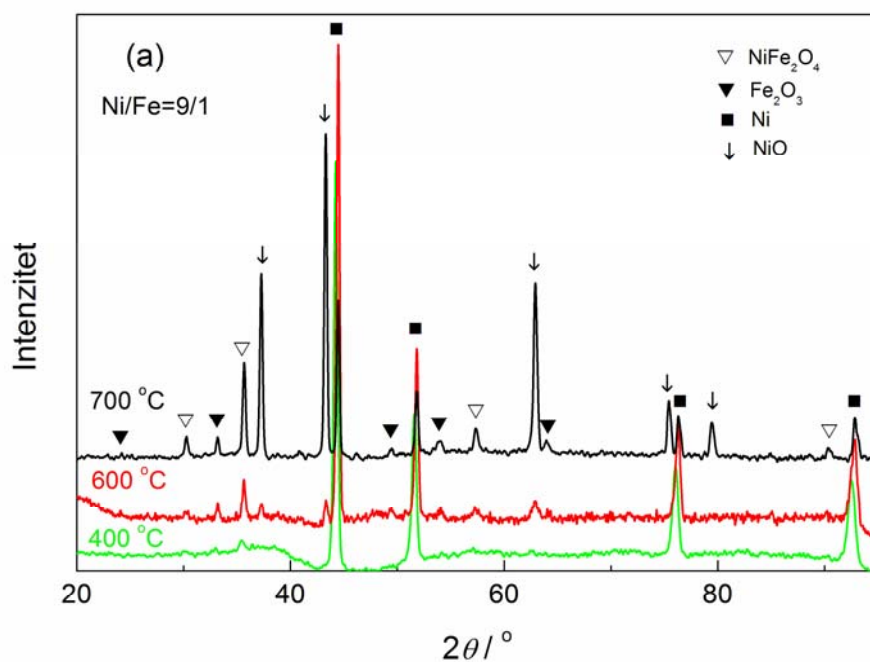
Tabela 4.3. Prosečan sastav površine prahova različitih Ni/Fe odnosa nakon odgreivanja od 3 sata na 600°C u atmosferi vazduha određen EDS analizom.

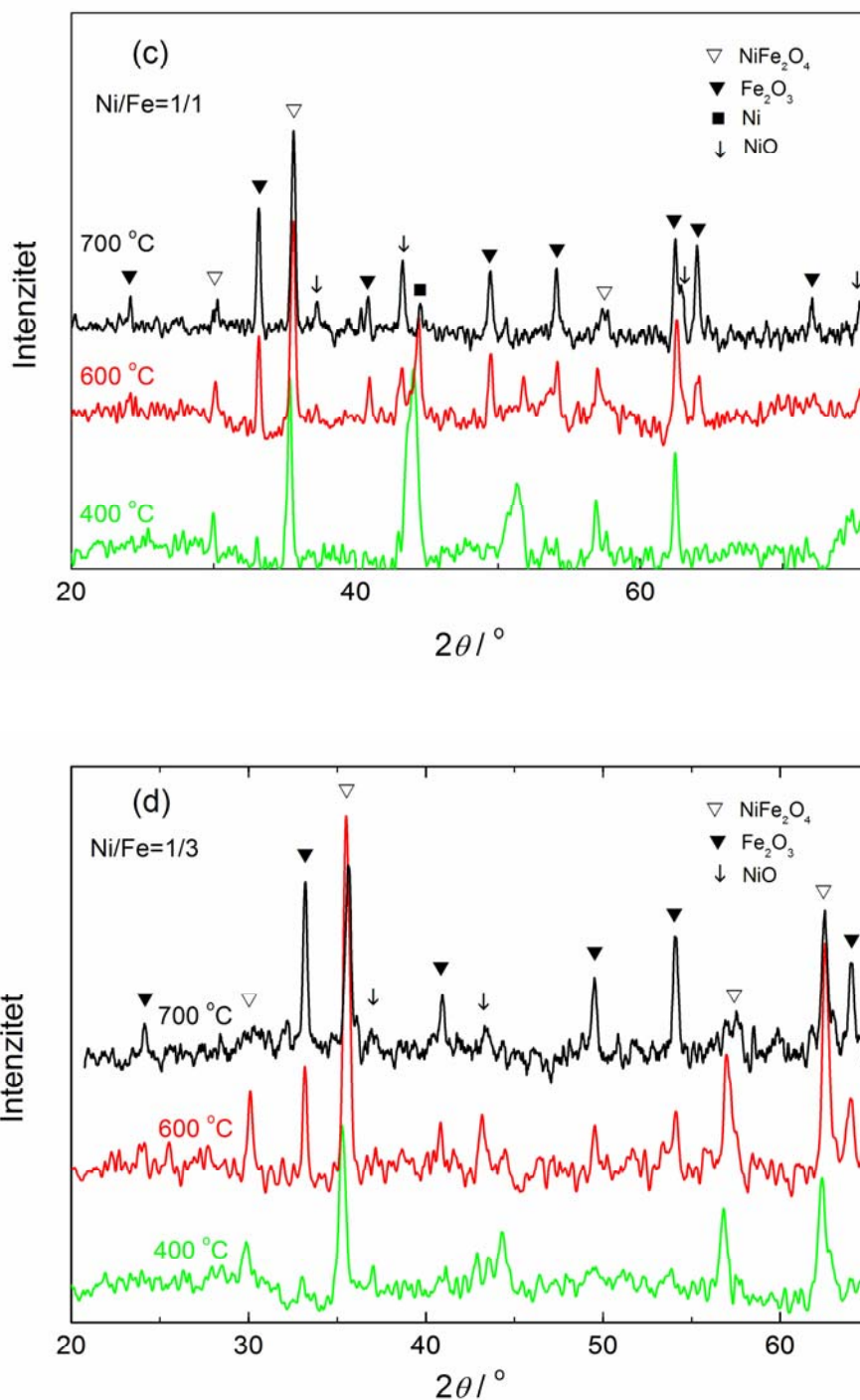
Ni/Fe	at. % O	at. % Fe	at. % Ni
9/1	59	34	7
3/1	66	32	2
1/1	62	37	1
1/3	67	33	-

EDS analiza prahova odgrevanih na 600°C izvršena je na 3 - 5 različitih aglomerata u svakom uzorku, na kojima su snimljeni energetski spektri na 1 - 6 različitih pozicija. Na pojedinim mestima izvršena je tačkasta analiza ($\sim 0,1 \mu\text{m}^2$), dok je na pojedinim mestima elektronski snop zahvatao pravougaonu površinu dimenzija od $10 \times 10 \mu\text{m}$ do $140 \times 140 \mu\text{m}$. U tabeli 4.3 date su prosečne vrednosti sastava površine prahova različitih Ni/Fe odnosa dobijene EDS analizom. Kao što se vidi iz tabele 4.3, nakon odgreivanja na 600°C kod svih uzoraka je došlo do porasta sadržaja kiseonika na površini čestica u poređenju sa prahovima odgrevanim na 400°C (tabela 4.2). Istovremeno, sadržaj Ni u površinskim slojevima čestica svih uzoraka postao je veoma nizak i opadao je sa smanjenjem Ni/Fe odnosa, od 7 at. % za Ni/Fe = 9/1 do praktično nula at. % za Ni/Fe = 1/3. Neznatan sadržaj nikla na površini uzoraka bogatijih gvoždem (Ni/Fe = 1/1 i 1/3) može se objasniti povećanjem pokrivenosti površine ovih čestica igličastim kristalima (slika 4.21) koji najverovatnije odgovaraju Fe_2O_3 fazi. Uzimajući u obzir višestruko veći sadržaj gvožđa na površini čestica u odnosu na nikl i činjenicu da su aglomerati čestica zadržale velike dimenzije, može se zaključiti da prahovi nisu bili u potpunosti oksidisani ni nakon dodatnog tretmana na 600°C.

Kako bi se obezbedila potpuna oksidacija prahova, svi uzorci su samleveni u avanu i naknadno odgrevani 3 sata na 700°C u vazduhu.

Rezultati rendgenske analize izvršene nakon odgreivanja prahova na 400, 600 i 700°C prikazani su na slikama 4.22a-d [204]. Ovi rezultati se dobro slažu sa rezultatima EDS analize i pokazuju da je kod svih prahova tokom odgreivanja došlo do oksidacije uz formiranje faza NiO, Fe₂O₃ i NiFe₂O₄. Kao što se vidi, sa povećanjem temperature odgreivanja prahova intenziteti pikova pojedinih faza rastu, a drugih opadaju.





Slika 4.22. Rendgenska analiza prahova odgrevanih na temperaturama od 400, 600 i 700 °C (označene na slikama), koji su dobijeni iz rastvora različitih Ni/Fe odnosa: (a) 9/1, (b) 3/1, (c) 1/1 i (d) 1/3 [204]. Na slikama su označeni pikovi faza: Ni (■), NiO (↓), Fe_2O_3 (▼) i NiFe_2O_4 (▽).

Intenzitet pikova Ni (■) se za Ni/Fe odnose 9/1, 3/1 i 1/1 smanjio sa povećanjem temperature odgrevanja, pri čemu se Ni najverovatnije oksidisao do NiO i/ili NiFe_2O_4 faze. Kod praha istaloženog pri Ni/Fe = 1/3 Ni faza je nestala na

svim temperaturama odgreivanja. Njeno prisustvo na difraktogramima snimljenim za temperature odgreivanja od 400 i 600°C kod prahova istaloženih pri Ni/Fe odnosima 9/1, 3/1 i 1/1 ukazuje da u ovim prahovima nije došlo do potpune oksidacije Ni na datim temperaturama odgreivanja. Nestanak ove faze u prahu istaloženom pri Ni/Fe = 1/1 nakon odgreivanja na 700°C potvrđuje da je celokupna količina Ni oksidisana.

Intenziteti pikova NiO faze (\downarrow) su kod uzoraka bogatijih niklom (Ni/Fe = 9/1 i 3/1) porasli sa povećanjem temperature odgreivanja, dok su za Ni/Fe odnose 1/1 i 1/3 uočeni NiO pikovi veoma malih intenziteta. Kao što se može videti na slici 4.22d, ova faza praktično nestaje u prahu istaloženom pri odnosu Ni/Fe od 1/3 nakon odgreivanja na 700°C.

Intenziteti pikova Fe₂O₃ faze (\blacktriangledown) porasli su kod svih uzoraka sa povećanjem temperature odgreivanja. Kod uzoraka sa višim sadržajem Ni prisustvo Fe₂O₃ faze nije uočeno jedino na difraktogramima snimljenim nakon odgreivanja na 400°C. Nakon odgreivanja na 700°C ova faza je postala dominantna kod uzoraka bogatijih gvoždem (Ni/Fe = 1/1 i 1/3).

Sličan zaključak se može doneti za NiFe₂O₄ fazu (∇). Pikovi ove faze mogu se uočiti na difraktogramima svih uzoraka snimljenim nakon odgreivanja na 600 i 700°C. Zanimljivo je da pikovi NiFe₂O₄ faze (∇) poseduju najveći intenzitet kod praha istaloženog pri Ni/Fe odnosu 1/3 nakon odgreivanja na 600°C, što ukazuje da su ovo optimalni uslovi za njeno formiranje. Ovakvo ponašanje je u saglasnosti sa nalazima Čejlana (*Ceylan*) i saradnika [203], prema kojima dobro definisane NiFe₂O₄ nanočestice kristališu na 550°C nakon reakcije u čvrstom stanju u Fe₆₇Ni₃₃ nanoprahu. Stoga, čini se da je nakon odgreivanja na 600°C za prah istaložen pri odnosu Ni/Fe = 1/3, sastava 89 at. % Fe – 11 at. % Ni (različit sastav u poređenju sa Fe₆₇Ni₃₃), dominantna faza NiFe₂O₄.

4.2. ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE PRAHOVA Mo-Ni-O LEGURA

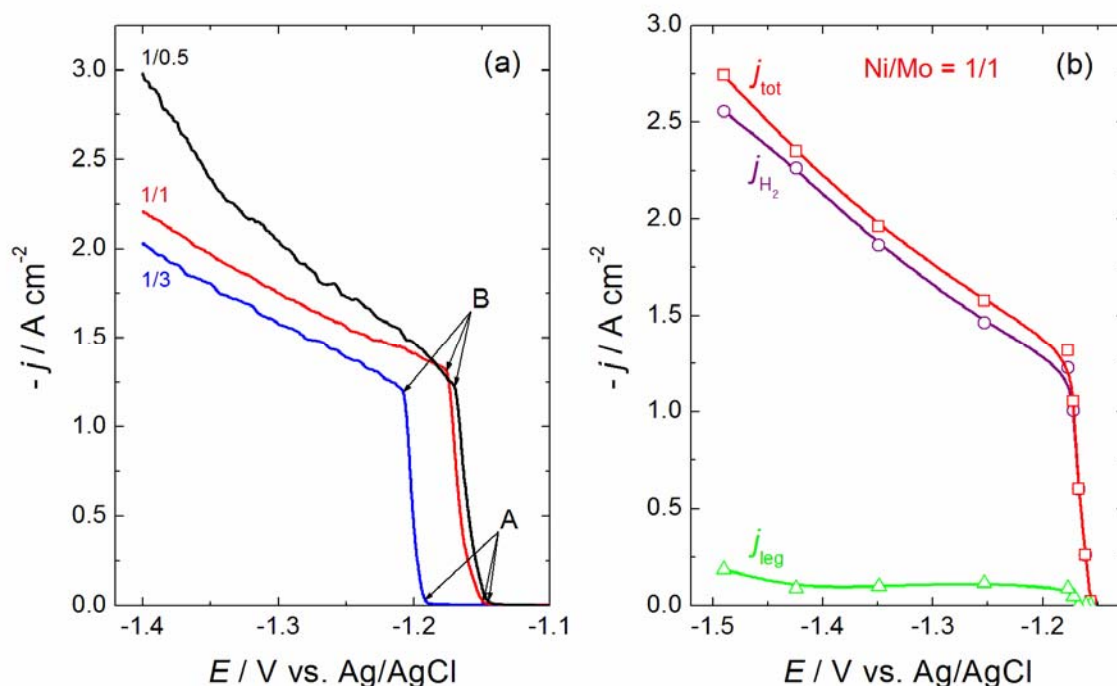
4.2.1. Elektrohemijsko taloženje prahova Mo-Ni-O legura iz rastvora amonijum-hloridnog pomoćnog elektrolita

4.2.1.1. Polarizacioni dijagrami

Polarizacione krive snimljene na elektrodi od staklastog ugljenika u rastvorima amonijum-hloridnog pomoćnog elektrolita različitog odnosa koncentracija Ni/Mo jona (označeni za svaku krivu) prikazane su na slici 4.23. Kao što se može videti, sve polarizacione krive imaju sličan oblik i okarakterisane su dvema prevojnima tačkama, A i B. Tačka A odgovara početku taloženja legure, dok tačka B odgovara potencijalu na kome ukupna katodna reakcija postaje kontrolisana brzinom formiranja mehurova vodonika, odnosno potencijalu na kome je dostignuta granična difuziona gustina struje taloženja legure [160, 161]. Nagib polarizacione krive nakon tačke B najverovatnije je posledica povećanja stvarne površine elektrode usled formiranja taloga legure u uslovima granične difuzione gustine struje [160, 161]. Važno je primetiti da se potencijal početka taloženja legure (A) pomera ka negativnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije MoO_4^{2-} jona u rastvoru (sa smanjenjem Ni/Mo odnosa), što je očekivano s obzirom na to da je potencijal taloženja Mo znatno negativniji od potencijala taloženja Ni [121]. S druge strane, prema teoriji indukovano taloženja [121], Mo se može taložiti jedino u prisustvu Ni u rastvoru. Imajući u vidu da je koncentracija Ni(II) jona konstantna, sasvim je razumljivo da se vrednost gustine struje prevojne tačke B praktično ne menja sa promenom odnosa koncentracija Ni/Mo jona (iznosi približno $-1,2 \text{ A cm}^{-2}$).

Kako bi se utvrdilo iskorišćenje struje po reakciji taloženja praha Mo-Ni-O legura, određene su parcijalne gustine struje paralelne reakcije izdvajanja vodonika prema postupku koji je detaljno opisan u poglavlju 3.2.2. Rezultati ove analize za taloženje iz rastvora odnosa koncentracija Ni/Mo = 1/1 prikazani su na slici 4.23b. Slične zavisnosti dobijene su i za prahove istaložene pri odnosu Ni/Mo = 1/0,5 i Ni/Mo = 1/3. Oduzimanjem izračunatih parcijalnih gustina struje izdvajanja

vodonika (j_{H_2}) od eksperimentalno izmerenih gustina struje ukupnog procesa (j_{tot}) dobijene su parcijalne gustine struje taloženja prahova Mo-Ni-O legura (j_{leg}). Kao što se može videti, granična difuziona gustina struje taloženja prahova Mo-Ni-O iznosila je oko $-0,1 \text{ A cm}^{-2}$, a iskorišćenje struje je u svim slučajevima bilo veoma malo, oko 5%.

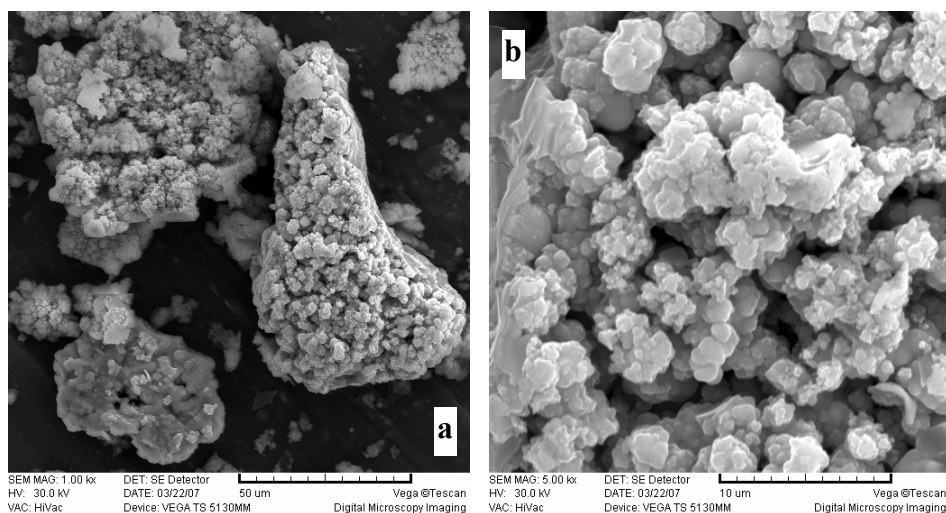


Slika 4.23. (a) Polarizacione krive taloženja prahova Mo-Ni-O legura snimljene na elektrodi od staklastog ugljenika pri brzini linearne promene potencijala od 1 mV s^{-1} (nakon korekcije za IR pad napona) u rastvorima sastava: $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiCl}_2 + x \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 + 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl} + 0,7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$. Odgovarajući odnosi koncentracija Ni/Mo jona ($0,1/x$) označeni su na slici. (b) Eksperimentalno snimljena polarizaciona kriva (j_{tot}), polarizaciona kriva izdvajanja vodonika (j_{H_2}) i polarizaciona kriva taloženja praha Mo-Ni-O legure (j_{leg}) iz rastvora odnosa Ni/Mo = 1/1.

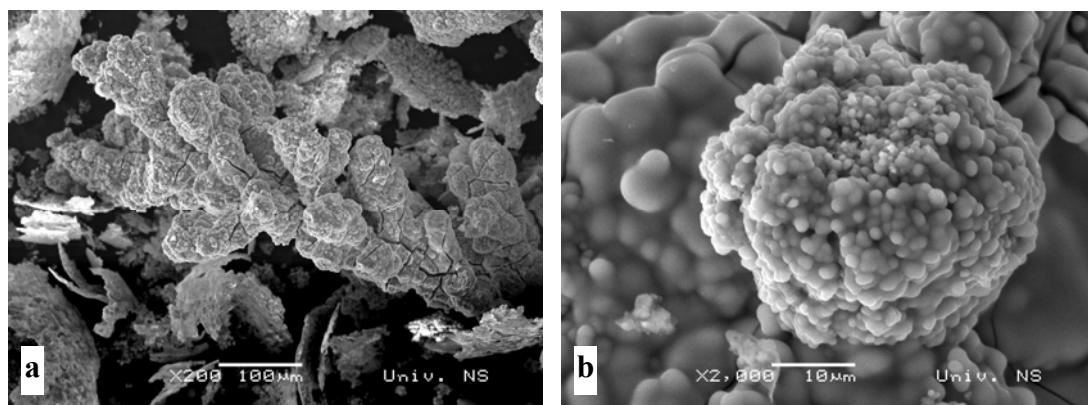
4.2.1.2. Morfologija istaloženih prahova

Morfologija prahova istaloženih na elektrodi od staklastog ugljenika iz amonijum-hloridnog rastvora različitog odnosa koncentracija Ni/Mo jona prikazana je na slikama 4.24 - 4.26. Veličina aglomerata čestica dobijenih pri najvećem odnosu Ni/Mo (1/0,5; slika 4.24) varira u opsegu od 2 - 50 μm . Na površini svih čestica mogu se uočiti oštre ivice, što ukazuje na kristaliničnost istaloženog praha

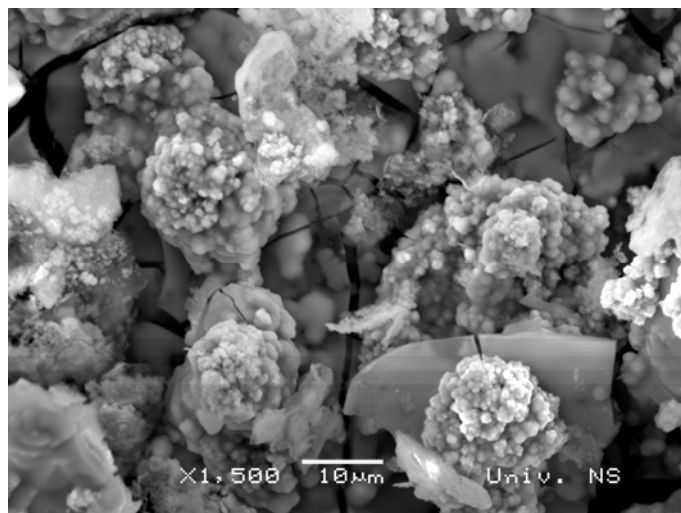
(slika 4.24b). Sa smanjenjem odnosa Ni/Mo (1/1) dobijeni su aglomerati oblika karfiola, sastavljeni od glatkih, sfernih čestica (slika 4.25b) i okarakterisani prisustvom naprslina (slika 4.25a). Veličina ovih aglomerata je znatno veća u poređenju sa aglomeratima praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,5 i varira u opsegu od 50 - 500 μm . U slučaju odnosa Ni/Mo od 1/3 (slika 4.26) ravni i tanki delovi praha, koji najverovatnije odgovaraju kompaktnom talogu, prekriveni su aglomeratima zaobljenih čestica, dok su naprslina postale izraženije. Pojava velikog broja naprslina posledica je naprezanja prisutnih u česticama praha i izdvajanja vodonika [153]. Na osnovu prikazanih rezultata je očigledno da povećanje koncentracije MoO_4^{2-} jona u rastvoru utiče na morfologiju istaloženih prahova.



Slika 4.24. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,5. Uvećanje: (a) $\times 1000$ i (b) $\times 5000$.



Slika 4.25. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/1. Uvećanje: (a) $\times 200$ i (b) $\times 2000$.



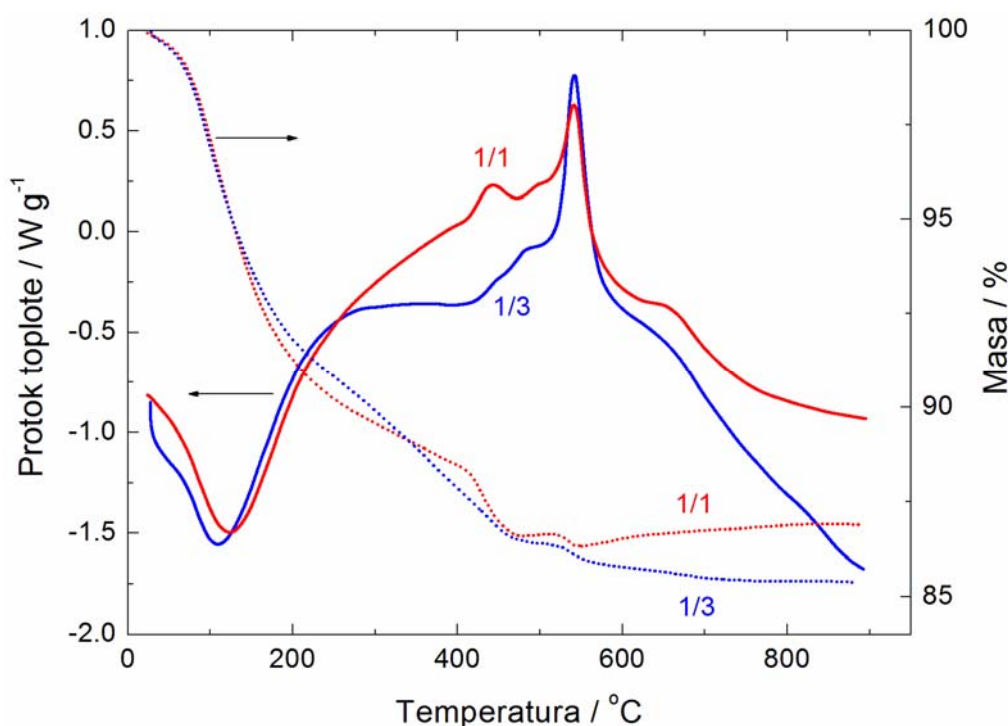
Slika 4.26. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/3. Uvećanje: ×1500.

4.2.1.3. EDS analiza istaloženih prahova

EDS analiza uzoraka prahova je izvršena tako da su na odabranim česticama u svakom prahu snimljeni energetske spektri na dve ili tri različite pozicije, na osnovu čega su određeni približni sastavi prahova legura. Otkriveno je da se dobijeni sastavi razlikuju u zavisnosti od mesta na kojima su snimljeni spektri, što ukazuje na nehomogen sastav čestica prahova. Rezultati EDS analize pokazali su prisustvo značajnih količina kiseonika u prahovima (do oko 70 at. %) [205]. Sastav prahova je zavisio od sastava rastvora, ali sadržaj Ni i Mo u prahovima nije sledio odnos koncentracija Ni/Mo jona u rastvoru, što je suprotno teoriji indukovanog taloženja koja predviđa povećanje količine Mo u talogu sa povećanjem koncentracije MoO_4^{2-} jona u rastvoru [121]. Ovakvo ponašanje ukazuje na to da se u slučaju taloženja prahova iz amonijum-hloridnog rastvora molibden najverovatnije ne taloži samo kao čist metal, već i u obliku MoO_x vrsta, kao što je u literaturi navedeno za formiranje kompaktnih taloga [153, 206, 207]. Međutim, uzimajući u obzir i nehomogenu raspodelu Mo, Ni i O u istaloženim prahovima, bilo kakav zaključak koji se tiče sastava prahova određenih EDS analizom ne može se smatrati pouzdanim.

4.2.1.4. XRD analiza istaloženih i rekristalisanih prahova

Analiza faznog sastava prahova izvršena je primenom XRD. U slučaju direktno istaloženih prahova na difraktogramima nisu uočeni oštri pikovi (izuzev jednog širokog pika na oko $2\theta = 44^\circ$; videti sliku 4.28a, amorfan prah), što ukazuje na to da su, kao i u slučaju kompaktnih taloga [153, 155], kristaliti bili izuzetno mali (reda veličine nanometra), odnosno da su prahovi bili kvaziamorfni. Stoga, da bi se odredio fazni sastav prahova Mo-Ni-O legura, prethodno je bilo potrebno izvršiti njihovu rekristalizaciju.

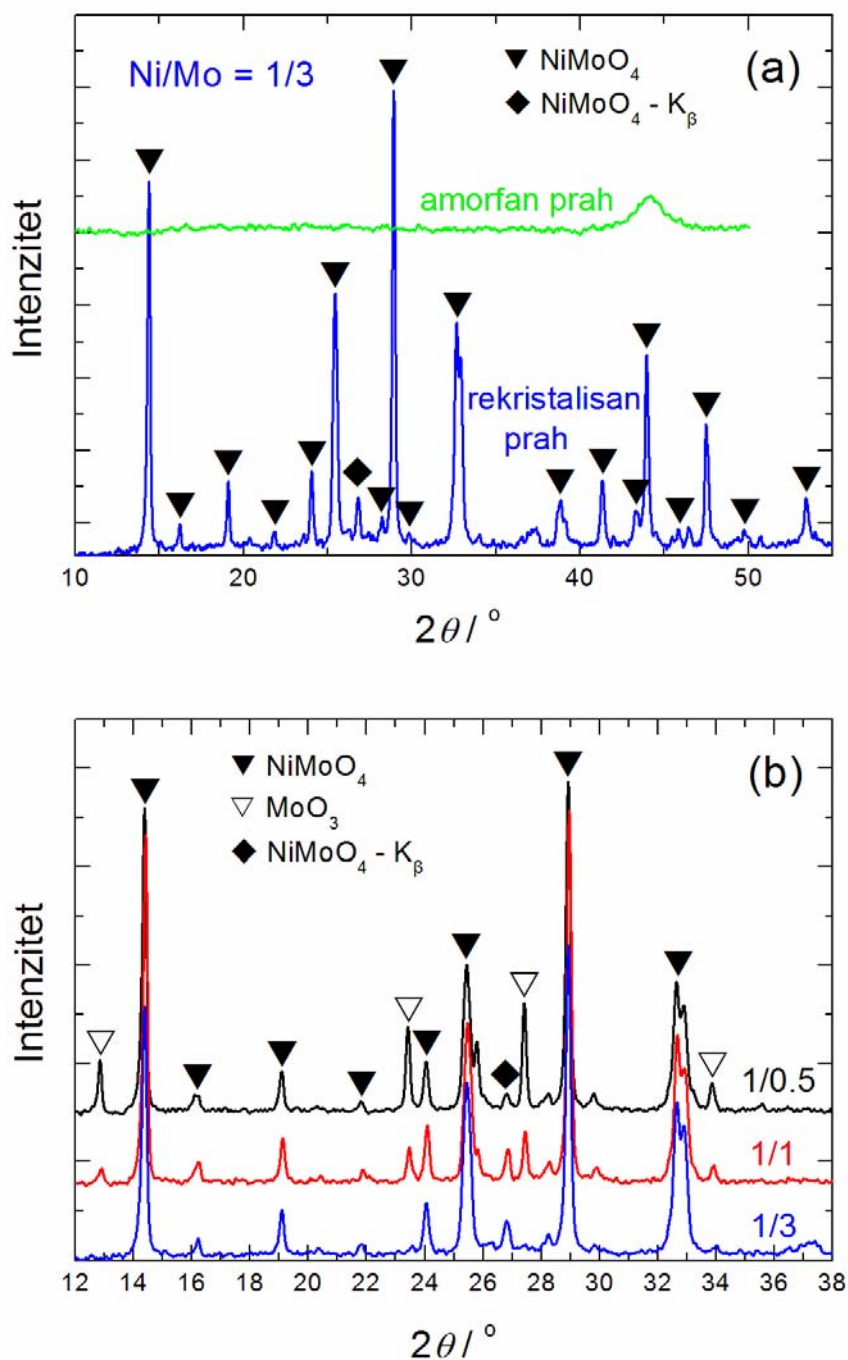


Slika 4.27. Rezultati DSC-TGA analize uzoraka prahova istaloženih pri odnosu Ni/Mo od 1/1 i 1/3 (označeni na slici).

Kako bi se odredila temperatura rekristalizacije, uzorci prahova istaloženih pri odnosu Ni/Mo = 1/1 i 1/3 ispitani su metodama diferencijalne skenirajuće kalorimetrije (DSC) i termogravimetrijske analize (TGA) (slika 4.27). Oštar egzotermni pik koji se uočava na DSC krivama oba uzorka ukazao je na to da se na 543°C odvija rekristalizacija i/ili fazna transformacija, tj. da na ovoj ili višim temperaturama treba izvršiti odgrevanje prahova. Mali egzotermni maksimum na DSC krivoj uzorka Ni/Mo = 1/1, koji se javlja na nižoj temperaturi, od oko 420°C,

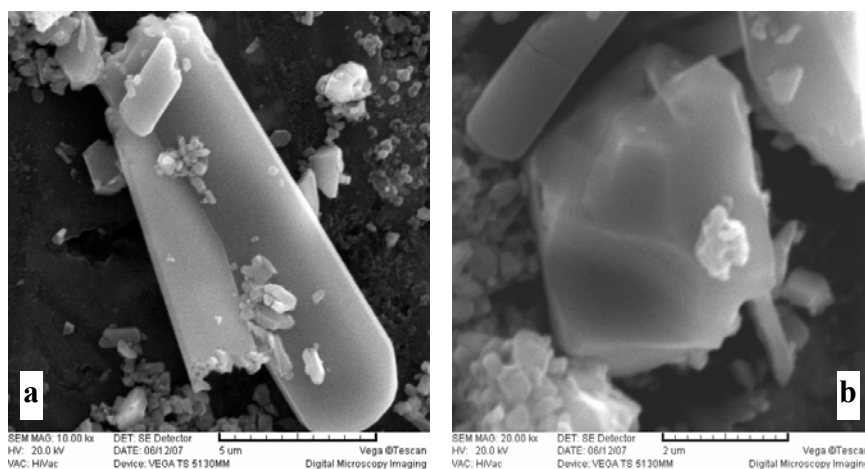
može se pripisati rekristalizaciji neke od faza prisutnih u prahu. Rezultati TGA analize pokazuju gubitak mase uzoraka od oko 15%, koji odgovara isparavanju rastvora zaostalog u porama istaloženih prahova.

Odgrevanje (rekristalizacija) prahova izvršeno je u atmosferi azota na 600°C u trajanju od 2 sata. Na osnovu rezultata XRD analize rekristalisanih uzoraka, prikazanih na slici 4.28, može se zaključiti da je tokom odgrevanja došlo do strukturne transformacije i formiranja NiMoO₄ i MoO₃ faza. Kod rekristalisanog uzorka Ni/Mo = 1/3 (slika 4.28a), sem nekoliko manjih pikova, svi difrakcioni maksimumi odgovaraju NiMoO₄ fazi (▼), što ukazuje na to da je elektrohemijским taloženjem i naknadnim termičkim tretmanom na 600°C moguće dobiti Mo-Ni-O prah sastavljen od samo jedne faze. Na difraktogramima uzoraka Ni/Mo = 1/0,5 i 1/1 (slika 4.28b) pored pikova NiMoO₄ faze (▼) uočeni su i pikovi MoO₃ faze (▽), pri čemu intenzitet MoO₃ pikova raste sa povećanjem Ni/Mo odnosa. Na osnovu intenziteta MoO₃ pikova može se proceniti da je u uzorku Ni/Mo = 1/0,5 bilo prisutno oko 20 mas. % MoO₃, a u uzorku Ni/Mo = 1/1 oko 10 mas. % MoO₃. Difrakcioni maksimum koji se javlja na oko $2\theta = 27^\circ$ najverovatnije odgovara NiMoO₄-K_β refleksiji (◆).

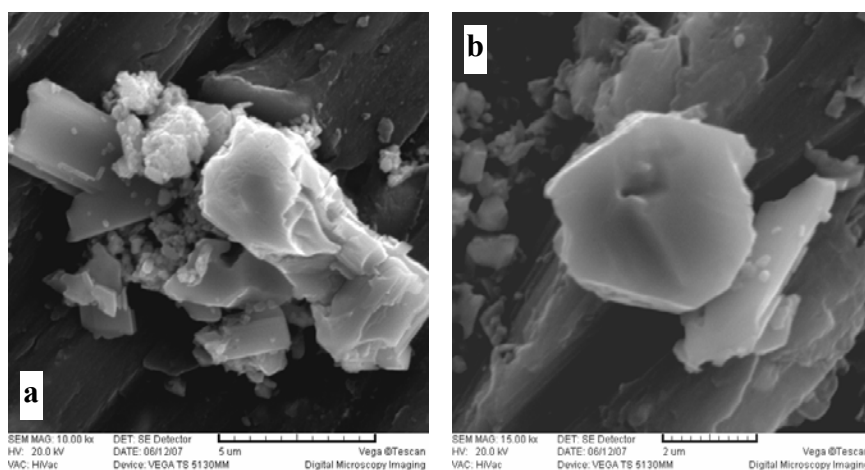


Slika 4.28. (a) XRD analiza direktno istaloženog (amorfan prah) i rekristalisanog (rekristalisan prah) uzorka praha Ni/Mo = 1/3. (b) XRD analiza rekristalisanih uzorka prahova Ni/Mo = 1/0,5, 1/1 i 1/3 (označeni na slici).

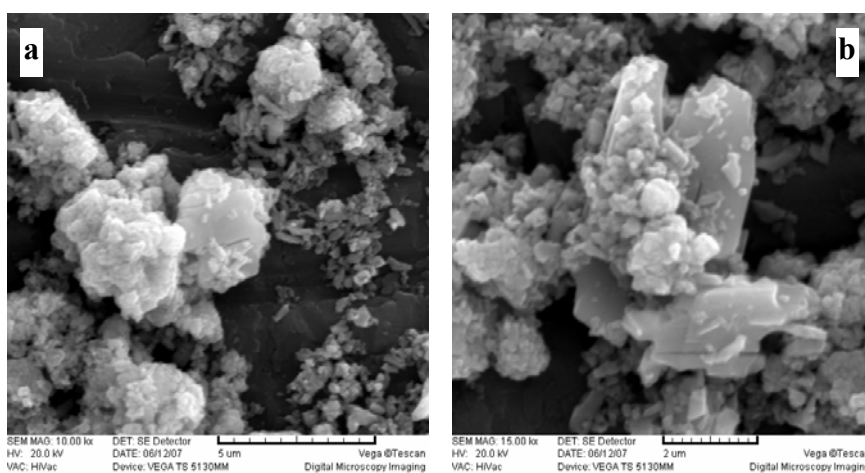
4.2.1.5. Morfologija i EDS analiza rekristalisanih prahova



Slika 4.29. Morfologija čestica rekristalisanog praha $Ni/Mo = 1/0,5$.
Uvećanje: (a) $\times 10000$ i (b) $\times 20000$.



Slika 4.30. Morfologija čestica rekristalisanog praha $Ni/Mo = 1/1$.
Uvećanje: (a) $\times 10000$ i (b) $\times 15000$.



Slika 4.31. Morfologija čestica rekristalisanog praha $Ni/Mo = 1/3$.
Uvećanje: (a) $\times 10000$ i (b) $\times 15000$.

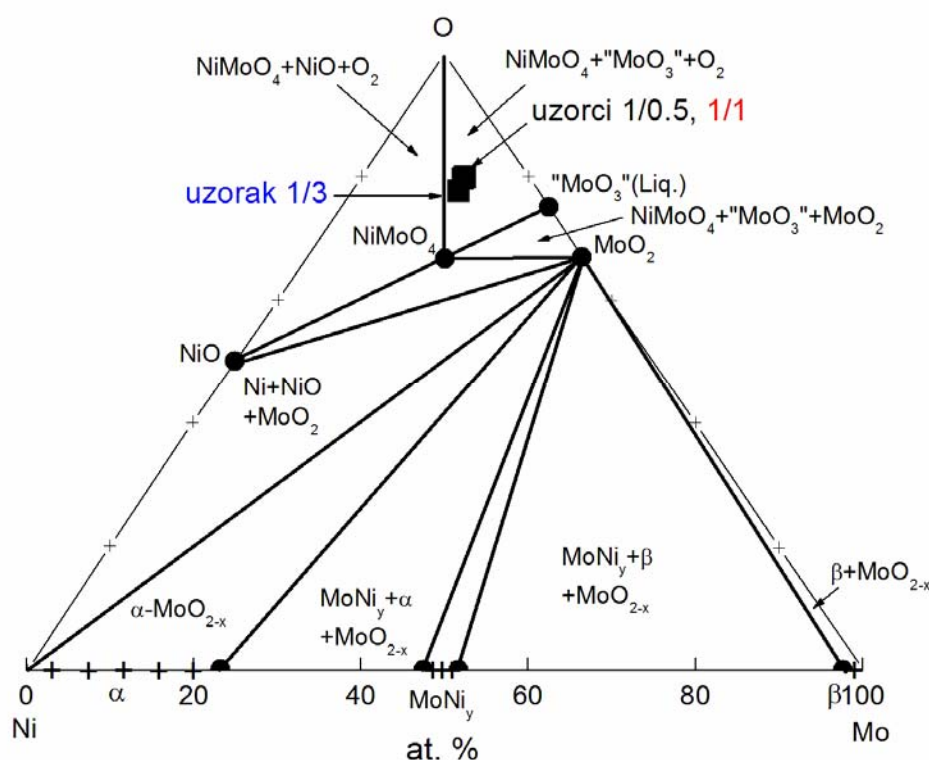
Morfologija rekristalisanih prahova odnosa Ni/Mo od 1/0,5, 1/1 i 1/3 prikazana je na slikama 4.29 - 4.31. U svim slučajevima dobijeni su pravilni kristali sa glatkim površinama i jasno definisanim kristalnim ravnima. Veličina čestica rekristalisanih prahova bila je znatno manja u odnosu na aglomerate direktno istaloženih prahova i varirala je između 5 i 10 μm . Na osnovu toga se može zaključiti da je tokom procesa odgrevanja došlo do razgradnje istaloženih aglomerata na kristale manjih dimenzija.

Tabela 4.4. Sastav rekristalisanih prahova određen EDS analizom [208].

Ni/Mo	1/0,5				1/1			1/3	
Redni br. spektra	1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	1.	2.
at. % O	76,03	84,22	77,49	80,24	78,81	79,45	82,31	76,40	77,57
at. % O (prosek)	79,49				80,19			76,99	
at. % Ni	10,67	6,54	5,10	7,85	9,01	7,35	7,71	10,71	9,85
at. % Ni (prosek)	7,54				8,02			10,28	
at. % Mo	13,31	9,25	17,40	11,91	12,18	13,20	9,98	12,88	12,58
at. % Mo (prosek)	12,97				11,79			12,73	

EDS analiza izvršena je na pojedinačnim kristalnim zrnima. Uglavnom je analizirana pravougaona površina od oko 6 μm^2 do oko 30 μm^2 (u zavisnosti od veličine kristalnih zrna), dok je u pojedinim slučajevima urađena i tačkasta analiza. Rezultati EDS analize predstavljeni su u tabeli 4.4 [208]. Interesantno je zapaziti da sa povećanjem koncentracije MoO_4^{2-} jona u rastvoru (tj. sa smanjenjem Ni/Mo odnosa) prosečan sadržaj Ni u rekristalisanim prahovima raste, dok se sadržaj Mo praktično ne menja. Ovakvo ponašanje nije u saglasnosti sa modelom koji je opisan jednačinama (2.39) - (2.42) [150], kao ni sa teorijom indukovano taloženja [121]. Razlozi se mogu naći u maloj preciznosti EDS analize, činjenici da su model [150] i teorija [121] razvijeni za kompaktne taloge (i nisu primenljivi u slučaju taloženja

prahova), drugačijem mehanizmu indukovanoj taloženja Mo sa Ni ili eventualnoj hemijskoj reakciji koja se odigrava tokom odgreivanja prahova. Blago povišen sadržaj kiseonika u rekristalisanim uzorcima najverovatnije je posledica ukupnog gubitka mase (videti TGA krivu, slika 4.27), a ne oksidacije, budući da su uzorci odgreivani u strogo kontrolisanoj atmosferi azota. Dodatna oksidacija tokom odgreivanja bi se mogla očekivati u slučaju praha Mo-Ni sistema s obzirom na veliki afinitet molibdena ka kiseoniku na povišenim temperaturama. Međutim, za prahove Mo-Ni-O sistema, koji sadrže znatne količine kiseonika, to je malo verovatno.



Slika 4.32. Ternarni fazni dijagram sistema Mo-Ni-O [209-211] sa sastavima rekristalisanih uzoraka Ni/Mo = 1/0,5, 1/1 i 1/3 (označeni na slici sa ■).

Ternarni fazni dijagram sistema Mo-Ni-O [209-211] prikazan je na slici 4.32. Kao što se može videti, prosečni sastavi svih rekristalisanih uzoraka (Ni/Mo = 1/0,5, 1/1 i 1/3), određeni na osnovu EDS analize, smešteni su u oblast u kojoj se javljaju tri faze: NiMoO₄, MoO₃ i O₂. Pošto se O₂ nalazi u gasovitom stanju, u prahovima se može očekivati prisustvo samo NiMoO₄ i MoO₃. Prosečan sastav nijednog od uzoraka ne odgovara molskom odnosu NiMoO₄ (1:1:4). Višak Mo i O jasno ukazuje na prisustvo MoO₃, naročito u uzorcima Ni/Mo = 1/0,5 i 1/1 (tabela 4.3). Sastav

uzorka Ni/Mo = 1/3 leži veoma blizu linije koja odgovara NiMoO₄ na faznom dijagramu, tako da se rendgenskom analizom nije mogla detektovati mala količina MoO₃ (manje od 10%), već su se na difraktogramu praktično javili samo pikovi NiMoO₄ faze (slika 4.28).

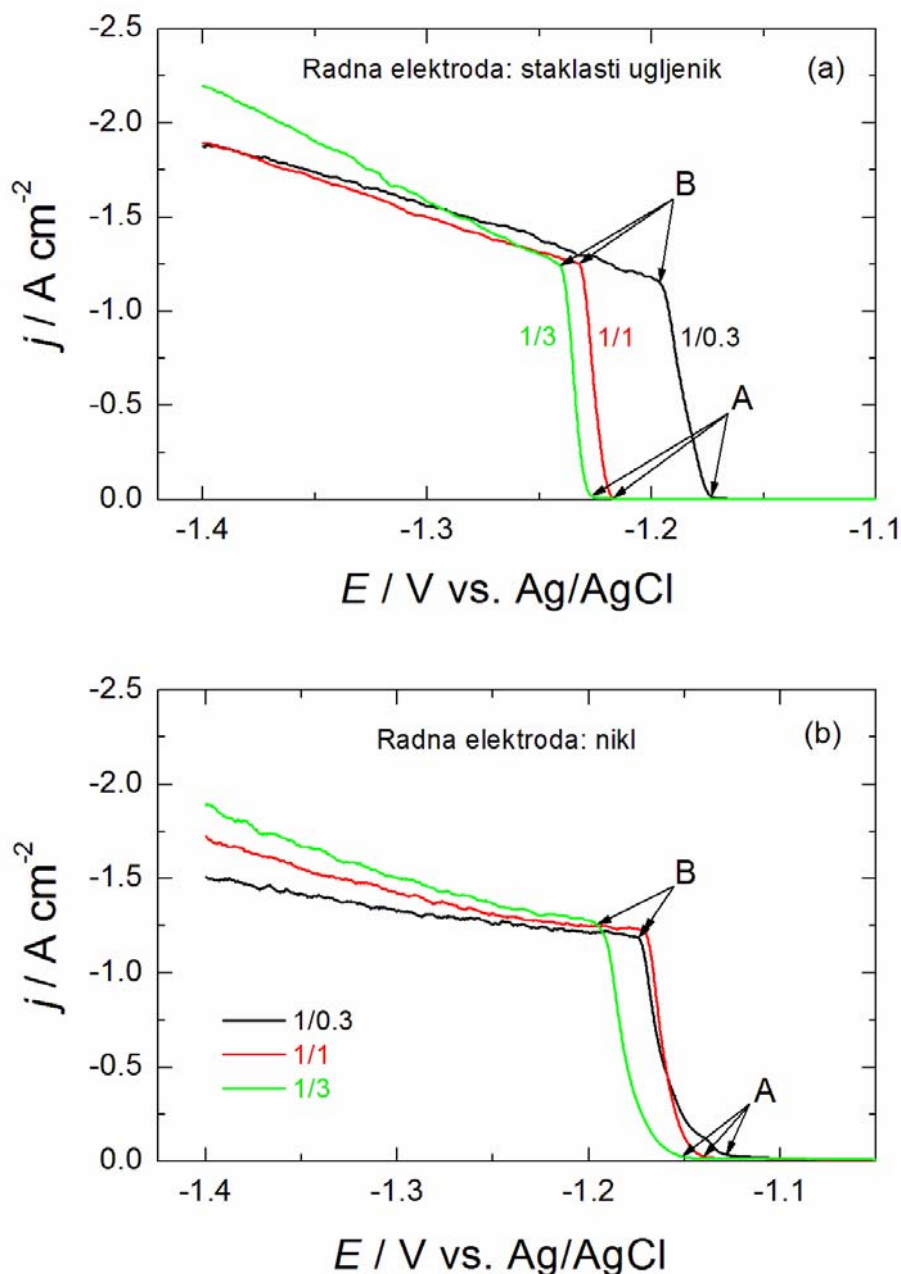
Saglasno rezultatima XRD i EDS analize, mali egzotermni pik koji se javlja na oko 420°C DSC krive uzorka Ni/Mo = 1/1 (slika 4.27) mogao bi da odgovara rekristalizaciji MoO₃. S druge strane, vrlo je verovatno da se tokom odgreivanja prahova od 2 sata na 600°C u atmosferi N₂ ne odigrava samo proces rekristalizacije, nego i reakcija u čvrstom stanju, koja dovodi do stvaranja NiMoO₄. Kako bi se ove pretpostavke dodatno ispitalo, uzorci prahova istaloženih iz amonijum-sulfatnog rastvora odgreivani su na različitim temperaturama i nakon svakog tretmana izvršena je njihova XRD analiza (videti poglavlja 4.2.2.3 - 4.2.2.5).

4.2.2. Elektrohemijsko taloženje prahova Mo-Ni-O legura iz rastvora amonijum-sulfatnog pomoćnog elektrolita

4.2.2.1. Polarizacioni dijagrami

Polarizacione krive snimljene u rastvorima amonijum-sulfatnog pomoćnog elektrolita različitog odnosa koncentracija Ni/Mo jona (označeni za svaku krivu) prikazane su na slici 4.33. Kao što se može videti, polarizacione krive snimljene na elektrodi od staklastog ugljenika (slika 4.33a) i nikla (slika 4.33b) poseduju sličan oblik okarakterisan dvema prevojnima tačkama, A i B (detaljna analiza polarizacionih krivih data je u poglavlju 4.2.1.1). Potencijali početka taloženja Mo-Ni-O legura (tačka A) na elektrodi od nikla su u poređenju sa elektrodom od staklastog ugljenika pomereni su ka pozitivnijim vrednostima, što se može pripisati različitim mehanizmima taloženja na ove dve elektrodne površine. Za razliku od taloženja na podlozi sličnih parametara kristalne rešetke (nikl), koje se obično odigrava ugradnjom adatomska duž ivica i uglova nedovršenih ravni na površini i epitaksijalnim rastom taloga, na nesrodnoj podlozi od staklastog ugljenika taloženje započinje formiranjem nukleusa, za šta su potrebne veće prenapetosti. U isto vreme, na elektrodi od staklastog ugljenika zabeležene su veće struje u odnosu na Ni, što se objašnjava stvaranjem razvijenije površine tokom taloženja usled rasta pojedinačnih nukleusa i njihove transformacije u dendrite i disperzan talog.

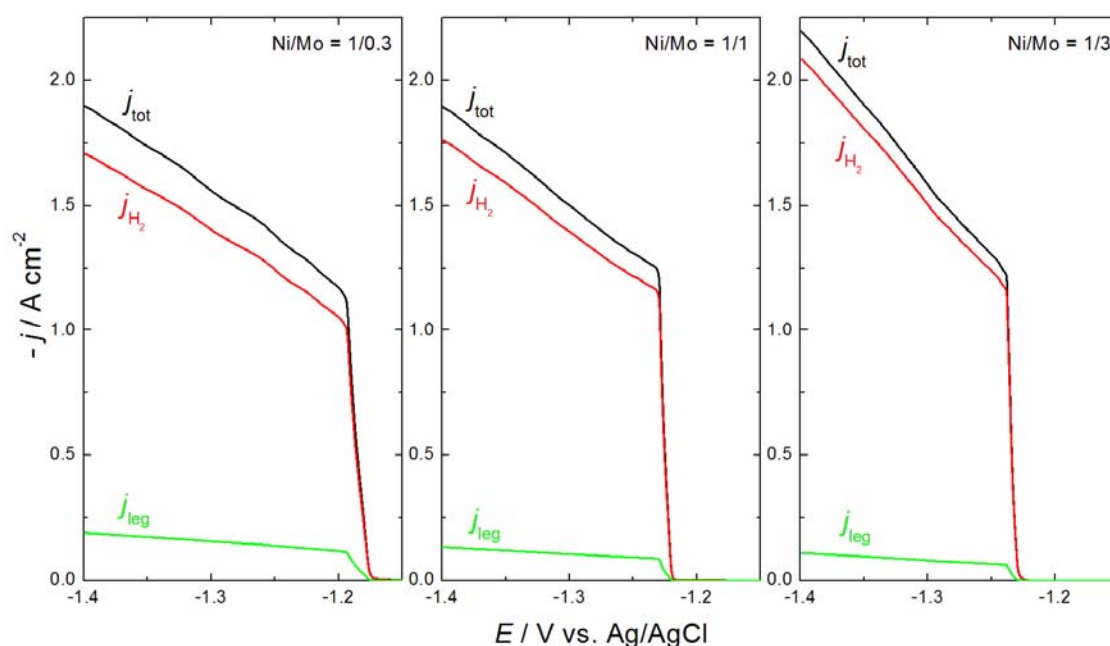
Poredeći polarizacione krive snimljene na elektrodi od staklastog ugljenika iz amonijum-hloridnih (slika 4.23a) i amonijum-sulfatnih (slika 4.33a) rastvora može se zaključiti da se u amonijum-hloridnim rastvorima taloženje legura odvija na pozitivnijim potencijalima, odnosno da se postižu znatno veće gustine struje. Ovakvo ponašanje može se objasniti različitim dimenzijama i adsorpcionim karakteristikama Cl^- i SO_4^{2-} anjona koji pokrivaju određeni deo površine elektrode i na taj način utiču na taloženje Mo-Ni-O legura i reakciju izdvajanja vodonika.



Slika 4.33. Polarizacione krive procesa taloženja prahova Mo-Ni-O legura snimljene pri brzini linearne promene potencijala od 1 mV s^{-1} (nakon korekcije za IR pad napona) u rastvorima sastava: $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NiSO}_4 + y \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{MoO}_4 + 1,0 \text{ mol dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 0,7 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{OH}$. Odgovarajući odnosi koncentracija Ni/Mo jona ($0,1/y$) označeni su na slikama. Radna elektroda: (a) staklasti ugljenik i (b) nikl.

Iskorišćenje struje po reakciji taloženja prahova Mo-Ni-O legura na elektrodi od staklastog ugljenika izračunato je na osnovu gustina struje paralelne reakcije izdvajanja vodonika (određenih prema postupku koji je detaljno opisan u poglavlju 3.2.2), a rezultati ispitivanja prikazani su na slici 4.34. Nakon oduzimanja gustina

struje izdvajanja vodonika (j_{H_2}) od izmerenih gustina struje ukupnog procesa (j_{tot}) dobijene su polarizacione krive taloženja prahova Mo-Ni-O legura (j_{leg}). Kao što se može videti, vrednost granične difuzione gustine struje taloženja prahova Mo-Ni-O legura varirala je između $-0,1$ i $-0,2$ A cm⁻². Iskorišćenje struje je u svim slučajevima bilo malo i iznosilo oko 10 % za Ni/Mo = 1/0,3, oko 7 % za Ni/Mo = 1/1 i oko 5 % za Ni/Mo = 1/3. Ovakvo ponašanje je očekivano budući da se sa porastom sadržaja molibdena u elektrohemijski istaloženim Mo-Ni-O legurama povećava njihova katalitička aktivnost za izdvajanje vodonika [212].



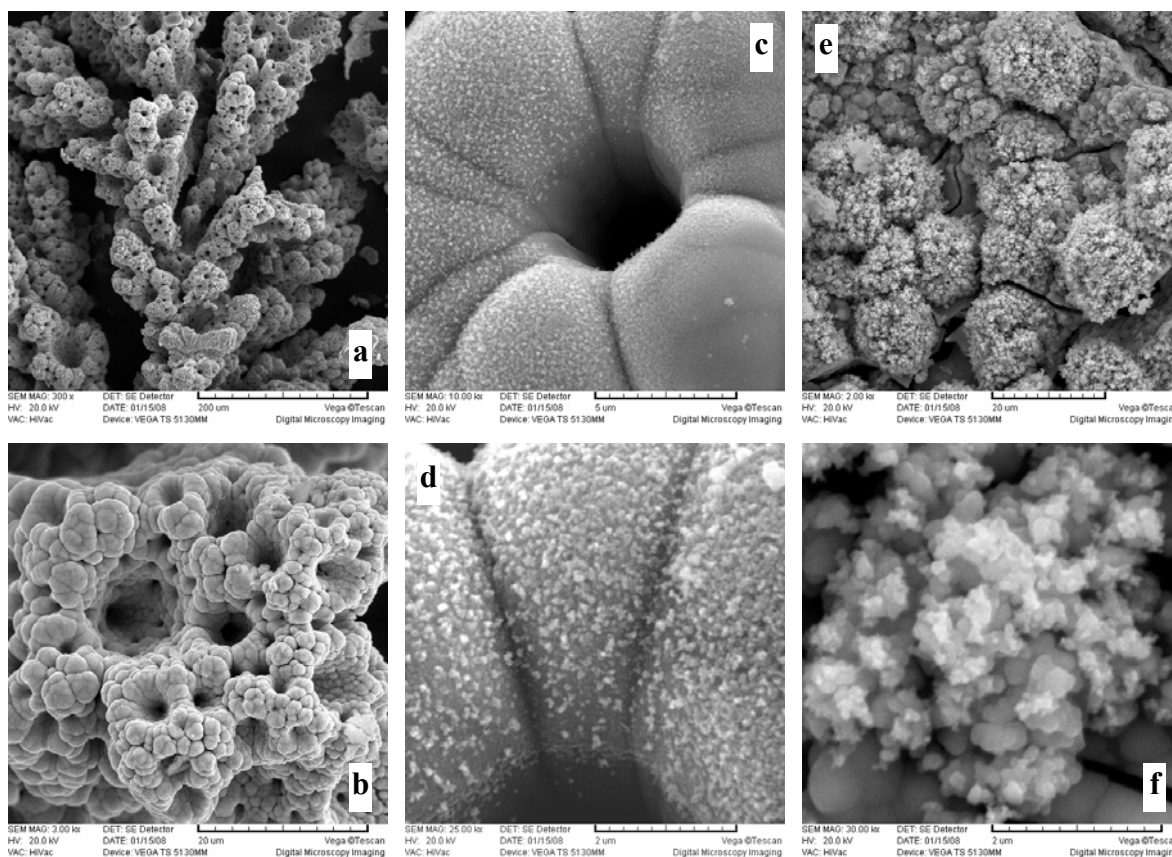
Slika 4.34. Eksperimentalno snimljene polarizacione krive ukupnog procesa (j_{tot}), polarizacione krive izdvajanja vodonika (j_{H_2}) i polarizacione krive taloženja prahova Mo-Ni-O legura (j_{leg}) iz rastvora različitog odnosa koncentracija Ni/Mo jona (označeni na slici) na elektrodi od staklastog ugljenika.

4.2.2.2. Morfologija i XRD analiza istaloženih prahova

Morfologija prahova istaloženih na elektrodi od staklastog ugljenika iz amonijum-sulfatnih rastvora različitog odnosa koncentracija Ni/Mo jona prikazana je na slikama 4.35 - 4.37.

Za prah istaložen pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3 karakteristični su aglomerati sunderastog oblika, veličine do 200 μm , sa jasno izraženim šupljinama koje potiču

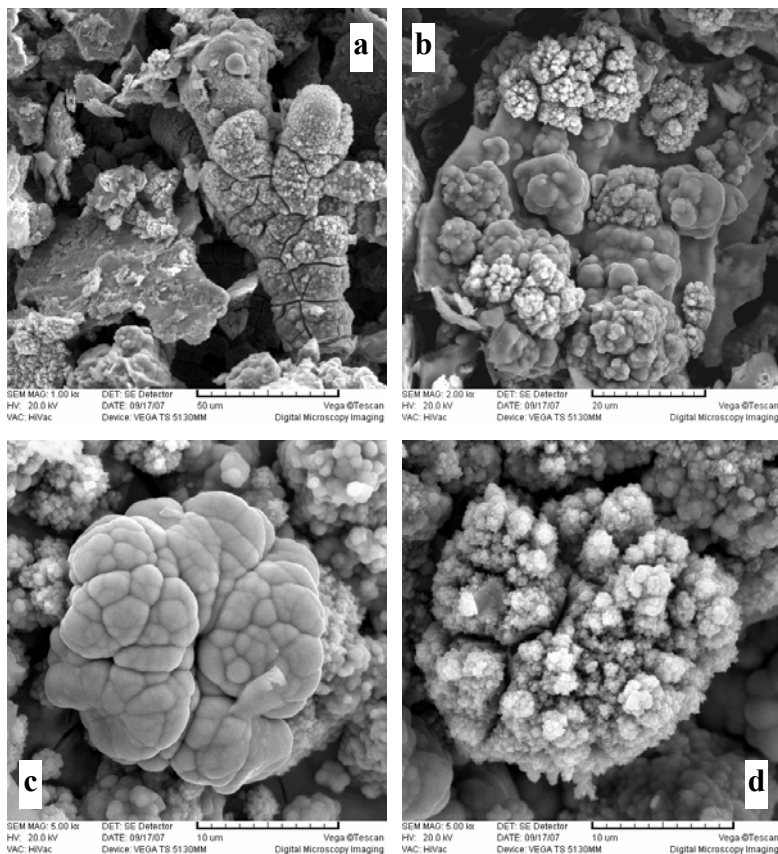
od zarobljenih mehurova vodonika (slike 4.35a-c). Aglomerati su sastavljeni od sfernih zrna relativno glatke površine (slika 4.35b) ili su prekriveni disperznim talogom jako razvijene površine (slike 4.35e i f). Aglomerati slične strukture primećeni su i kod elektrohemijski istaloženih prahova Co [107] i legura Co-Ni [213] i Fe-Ni [214], a njihov mehanizam rasta je objašnjen u prethodnom delu teksta (poglavlje 4.1.2.1). Na kompaktnoj površini sfernih zrna dolazi do uspostavljanja planarne difuzije i odigravanja nukleacije, što je praćeno nastankom velikog broja nanokristala (slike 4.35c i d). Formirani nanokristali učestvuju u stvaranju novog sloja disperznog taloga, predstavljenog na slikama 4.35e i f.



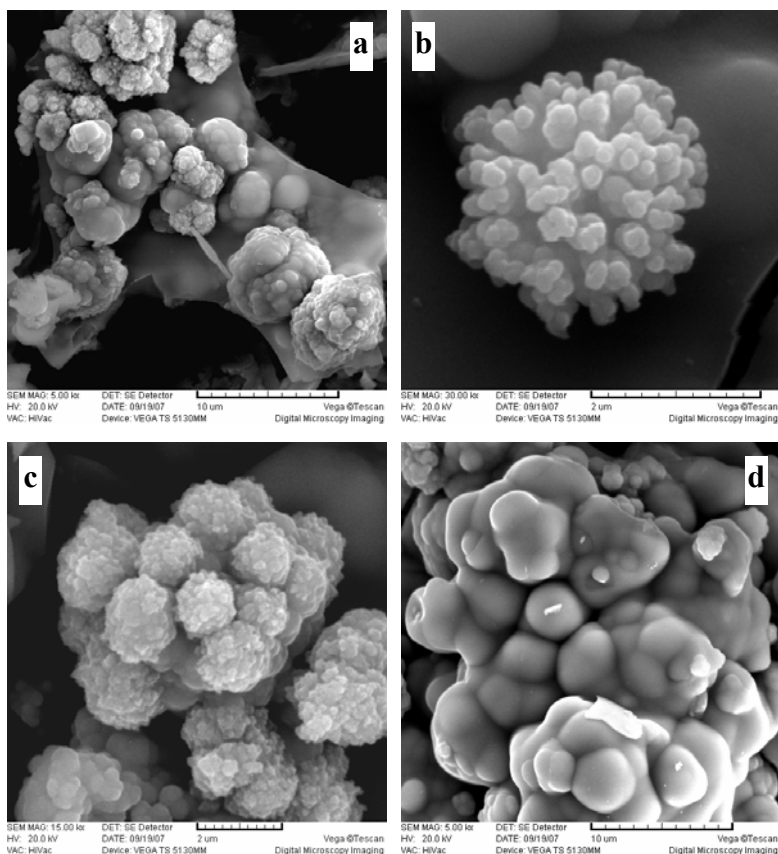
Slika 4.35. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3. Uvećanje: (a) $\times 300$, (b) $\times 3000$, (c) $\times 10000$, (d) $\times 25000$, (e) $\times 2000$ i (d) $\times 30000$.

Aglomerati praha istaloženog pri Ni/Mo = 1/1 ne poseduju šupljine, ali se na površini mogu jasno uočiti naprsline (slika 4.36a) koje su najverovatnije posledice unutrašnjih naprezanja budući da se molibden jednim delom taloži u obliku oksida MoO_x . Sa slike 4.36b se može videti da su se na kompaktnoj podlozi formirale dve

grupe aglomerata: kompaktni aglomerati sfernih zrna (slika 4.36c) i disperzni aglomerati sa razvijenom površinom sastavljenom od kristala nanometarskih dimenzija (slika 4.36d). S obzirom na to da je struktura aglomerata okarakterisana sa dve ili više zona rasta [107], može se zaključiti da su kompaktni aglomerati otpali sa elektrode pre formiranja novog sloja disperznog taloga, dok su aglomerati sa razvijenom površinom otpali sa elektrode nakon nastanka novih kristala.



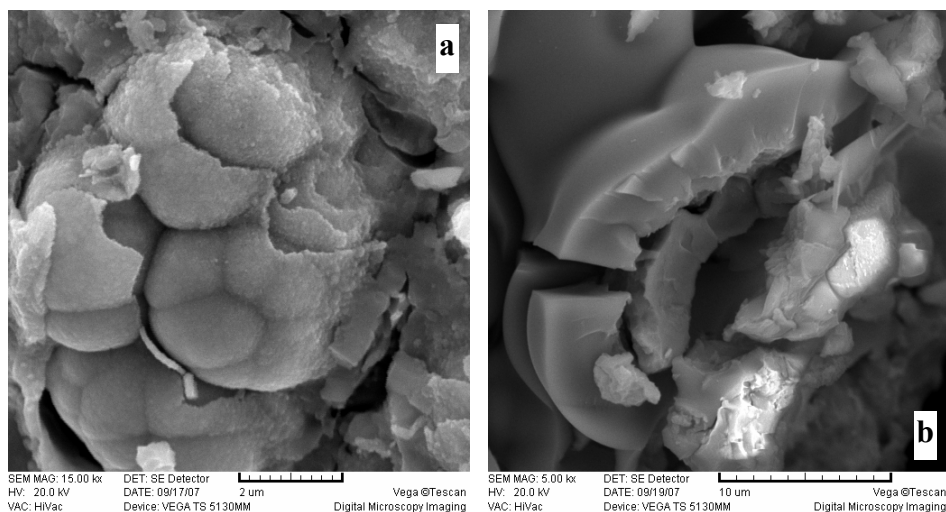
Slika 4.36. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/1. Uvećanje: (a) $\times 1000$, (b) $\times 2000$, (c) $\times 5000$ i (d) $\times 5000$.



Slika 4.37. Morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/3. Uvećanje: (a) $\times 5000$, (b) $\times 30000$, (c) $\times 15000$ i (d) $\times 5000$.

Za prah dobijen pri odnosu Ni/Mo od 1/3 (prah sa najvećim sadržajem molibdena) karakteristično je da je udeo kompaktnog taloga (slika 4.37a) značajan u poređenju sa ostalim prahovima, što ukazuje na to da su se čestice praha znatno lakše odvajale od elektrode usled većih naprezanja prisutnih u kompaktnom sloju legure formiranom direktno na površini staklastog ugljenika. Na kompaktnoj podlozi mogu se uočiti dva tipa sfernih aglomerata: manji aglomerati sa disperznom površinom sastavljenom od nanokristalnih izraštaja koji rastu u svim pravcima (slike 4.37b i c) i krupniji aglomerati glatke površine (slika 4.37d).

Kod prahova istaloženih na elektrodi od nikla takođe su uočeni aglomerati sfernih zrna glatke i neravne površine, predstavljeni na slikama 4.35 - 4.37. Međutim, značajna karakteristika ovih prahova je da se kompaktna talog praktično sastoji iz slojevitih struktura, kao što se može videti sa slike 4.38 za prahove dobijene pri odnosu Ni/Mo od 1/1 (a) i 1/3 (b). Ovakva struktura najverovatnije je posledica favorizovanog epitaksijalnog rasta taloga na samom početku procesa taloženja, što je realno očekivati za taloženje metala na srodnim podlogama.

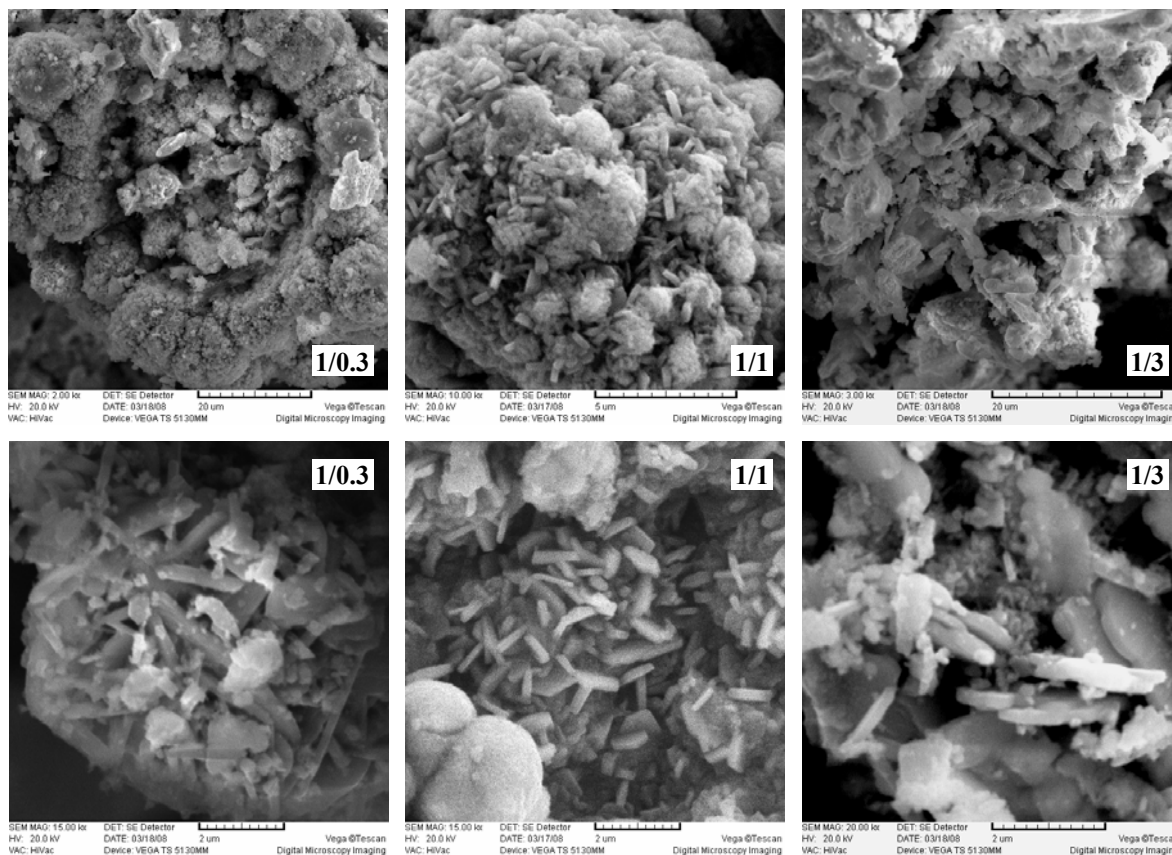


Slika 4.38. Morfologija prahova istaloženih na elektrodi od nikla.
(a) $Ni/Mo = 1/1$; (b) $Ni/Mo = 1/3$.

Kao što je pokazano u poglavlju 4.2.1.4, istaloženi prahovi Mo-Ni-O legura su nanokristalni budući da na difraktogramima nisu uočeni oštri pikovi, osim jednog širokog prevoja na oko $2\theta = 44^\circ$ (slika 4.28a). Rezultati DSC-TGA analize pokazali su da se rekristalizacija odigrava na 543°C , a nakon odgreivanja od 2 sata na 600°C u atmosferi N_2 u prahovima su nađene dve faze, NiMoO_4 i MoO_3 . Pošto je ostalo nejasno da li se tokom termičkog tretmana na 600°C pored rekristalizacije odvija i reakcija u čvrstom stanju, prahovi istaloženi na elektrodi od staklastog ugljenika iz amonijum-sulfatnog rastvora različitog odnosa Ni/Mo postepeno su odgrevani na temperaturama od 300 , 400 , 500 i 600°C . Termički tretmani prahova izvedeni su u atmosferi azota u trajanju od 2 sata, a nakon svakog koraka izvršena je XRD i SEM analiza uzoraka.

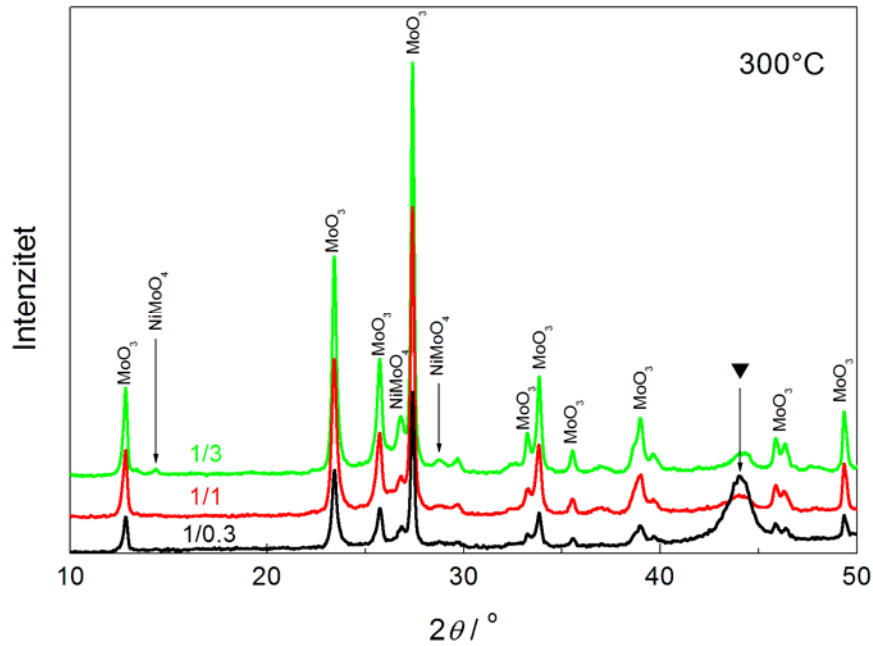
Potrebno je istaći da je jedan uzorak praha odgrevan na 400°C u atmosferi O_2 kako bi se utvrdilo da li dolazi do dodatne oksidacije u prisustvu kiseonika. Morfologija i fazni sastav bili su isti kao i za uzorak odgrevan u atmosferi N_2 , što ukazuje na to da tokom termičkih tretmana nije nastupila dodatna oksidacija istaloženih prahova.

4.2.2.3. Morfologija i XRD analiza prahova odgrevanih na 300 i 400°C



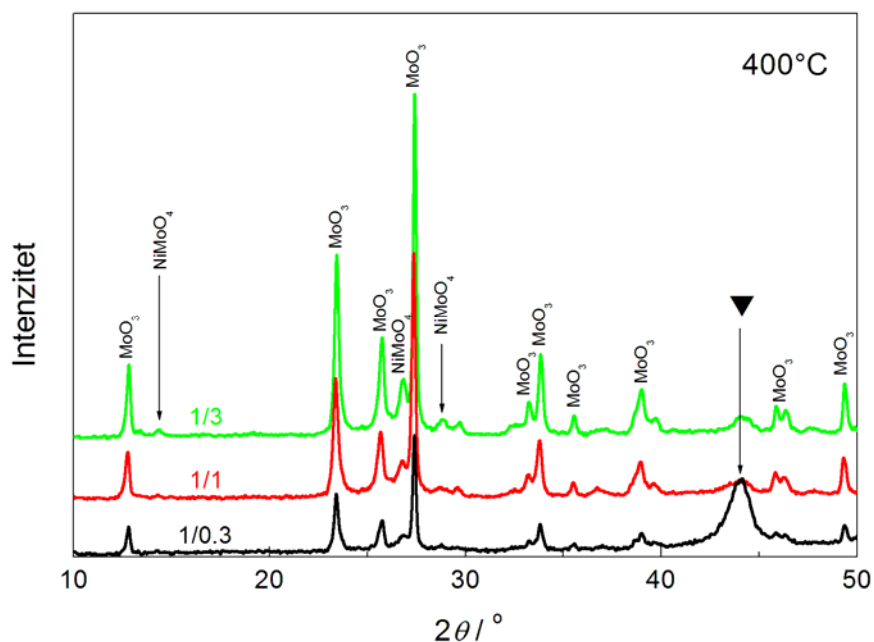
Slika 4.39. Morfologija prahova istaloženih pri različitom odnosu Ni/Mo (označeni na slici) nakon odgrevanja na 300°C.

Nakon odgrevanja na temperaturi od 300°C samo su pojedini delovi aglomerata čestica bili rekristalisani. Kao što je prikazano na slici 4.39, pojava kristala dimenzija reda veličine mikrona može se uočiti na površini aglomerata svih prahova. Treba naglasiti da je morfologija praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo od 1/3 postala potpuno drugačija nakon ovog tretmana. Ravni i tanki delovi okarakterisani naprslinama, koji odgovaraju kvaziamorfnom kompaktnom talogu, više nisu mogli da budu uočeni. Stoga, čini se da je prevashodno ovaj deo taloga rekristalisan. Gotovo identična morfologija zapažena je kod prahova rekristalisanih na 400°C.



Slika 4.40. Difraktogrami prahova istaloženih pri različitom odnosu Ni/Mo (označeni na slici) nakon odgrevanja na 300°C.

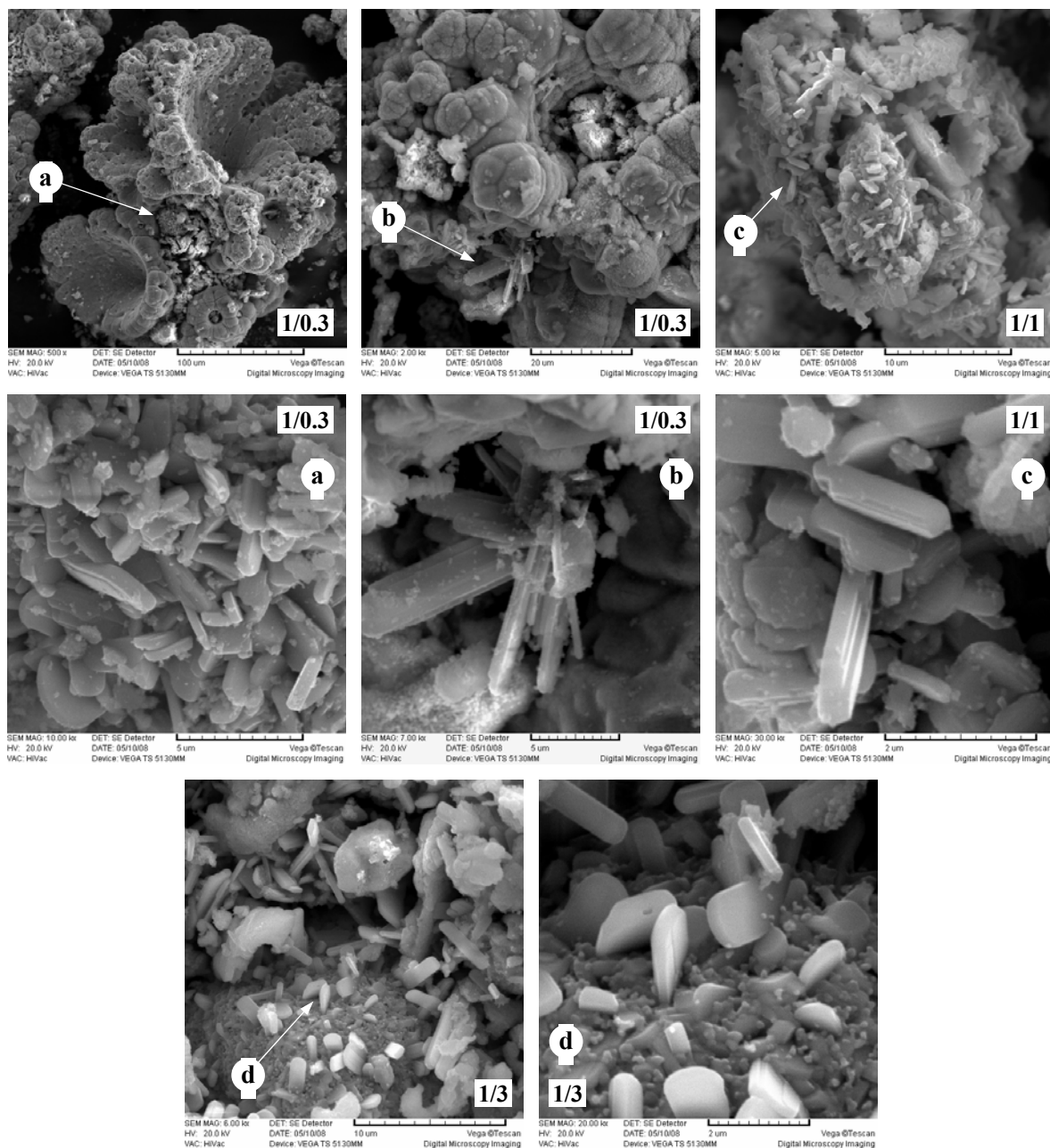
Difraktogrami koji odgovaraju prahovima odgrevanim na 300 i 400°C prikazani su na slici 4.40, odnosno 4.41. Kao što se može videti, već nakon odgrevanja na 300°C u prahovima istaloženim pri odnosu Ni/Mo jona od 1/0,3 i 1/1 detektovana je MoO_3 faza, dok su kod praha istaloženog pri Ni/Mo = 1/3 uočene dve faze, MoO_3 i NiMoO_4 . Pikovi NiMoO_4 faze imaju veoma slab intenzitet, na osnovu čega se može zaključiti da je vrlo mala količina ove faze bila prisutna u prahu. Široki pik na oko $2\theta = 44^\circ$ (\blacktriangledown), naročito izražen kod praha dobijenog pri Ni/Mo = 1/0,3, može se pripisati nanokristalnoj NiMoO_4 fazi. Međutim, postoji mogućnost i da je mala količina nanokristalne MoNi_4 faze bila prisutna u prahu budući da se pikovi ove dve faze preklapaju na $2\theta = 44\text{--}45^\circ$. Sa povećanjem temperature odgrevanja na 400°C (slika 4.41) dobijeni su praktično isti rezultati, što ukazuje na to da nije došlo do dodatne rekristalizacije.



Slika 4.41. Difraktogrami prahova istaloženih pri različitom odnosu Ni/Mo (označeni na slici) nakon odgrevanja na 400°C.

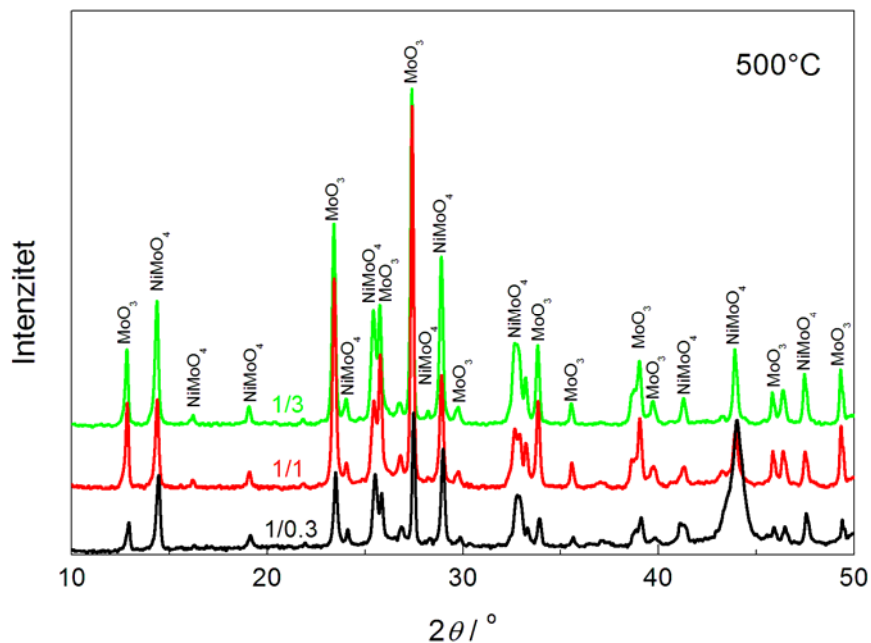
4.2.2.4. Morfologija i XRD analiza prahova odgrevanih na 500°C

Odgrevanje na 500°C dovelo je do izvesne promene u morfologiji prahova, prikazane na slici 4.42. Aglomerati sa zaobljenim ivicama su i dalje vidljivi, što se naročito odnosi na prah sa najmanjim sadržajem molibdena ($\text{Ni/Mo} = 1/0,3$), koji je uglavnom zadržao istu morfologiju tipa sunčera. Međutim, opšta karakteristika svih prahova je da je najveći deo površine aglomerata prekriven dobro definisanim kristalima oblika izduženih pločica, koji odgovaraju α - MoO_3 fazi [215].



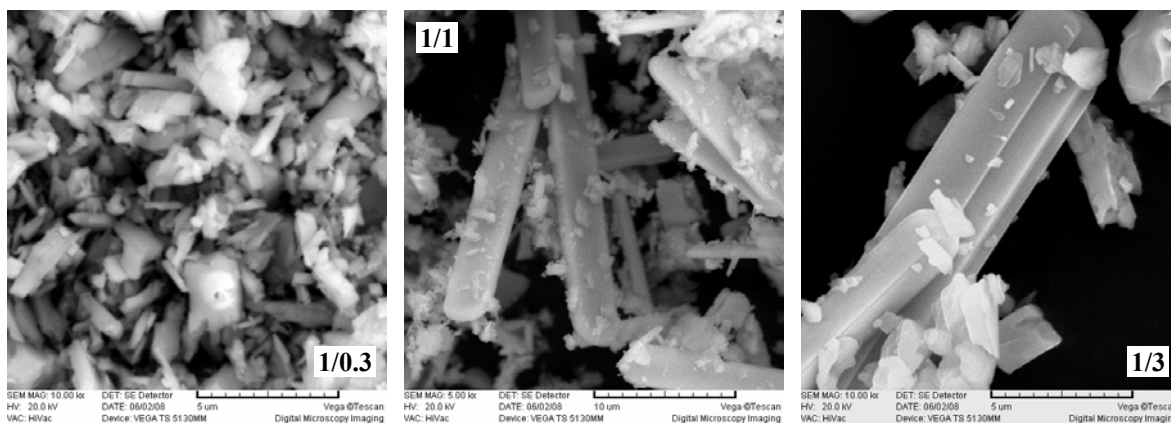
Slika 4.42. Morfologija prahova istaloženih pri različitom odnosu Ni/Mo (označeni na slici) nakon odgrevanja na 500°C. Pojedine karakteristike prahova označene su strelicama i prikazane pri većem uvećanju na slikama (a) i (b) za odnos 1/0,3, (c) za odnos 1/1 i (d) za odnos 1/3.

Nakon odgrevanja prahova na 500°C (slika 4.43) pikovi NiMoO_4 faze postali su izraženiji na svim difraktogramima, ukazujući na povećanje sadržaja ove faze u prahovima. Usled povećanja dimenzija kristalita tokom termičkog tretmana (videti tabelu 4.4) široki pik na oko $2\theta = 44^\circ$ postao je oštiji i u slučaju prahova istaloženih pri Ni/Mo = 1/1 i 1/3 utvrđeno je da odgovara NiMoO_4 fazi.



Slika 4.43. Difraktogrami prahova istaloženih pri različitom odnosu Ni/Mo (označeni na slici) nakon odgrevanja na 500°C.

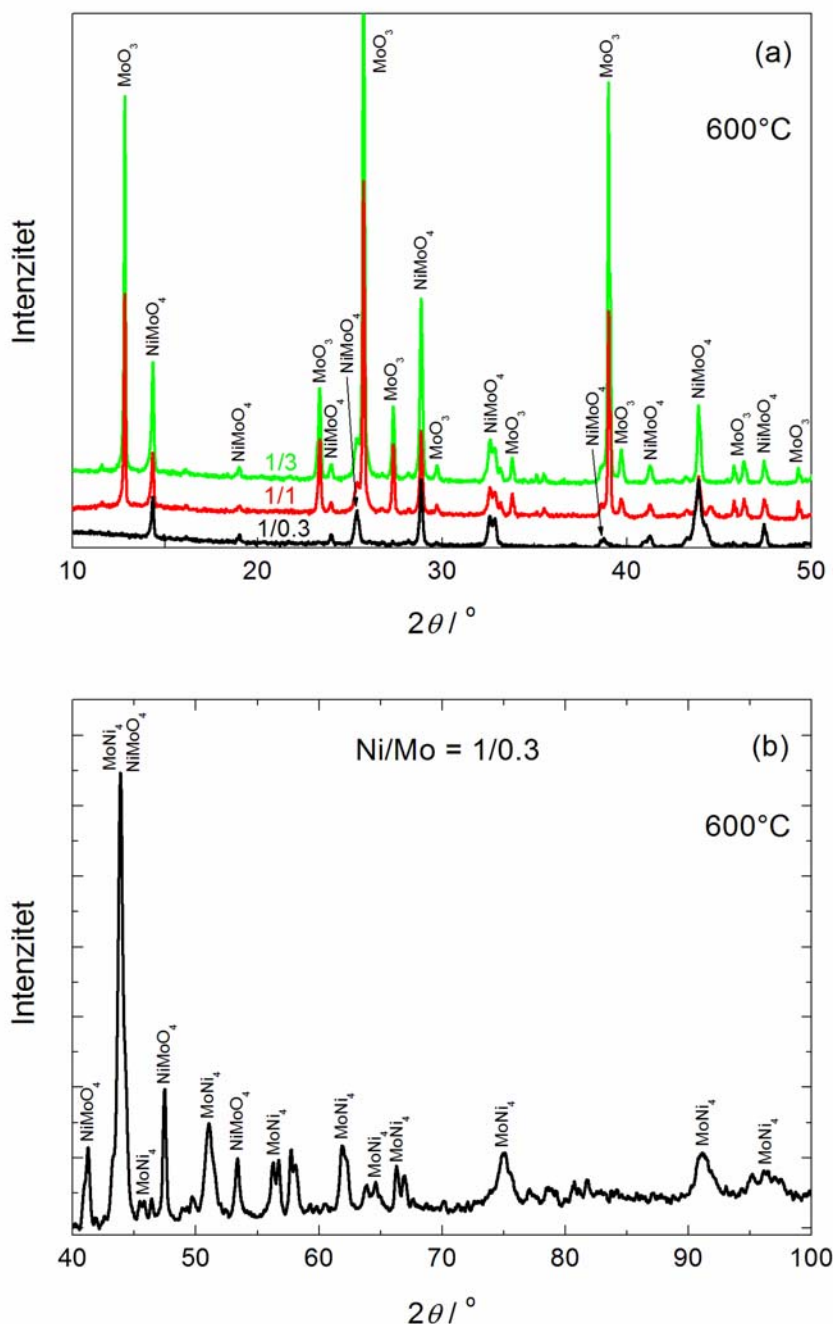
4.2.2.5. Morfologija i XRD analiza prahova odgrevanih na 600°C



Slika 4.44. Morfologija prahova istaloženih pri različitom odnosu Ni/Mo (označeni na slici) nakon odgrevanja na 600°C.

Kao što se može videti na slikama 4.44 i 4.46, odgrevanje na 600°C proizvelo je značajnu promenu u morfologiji prahova. Svi prahovi su se transformisali u pravilne kristale glatkih površina, čija je veličina znatno manja u odnosu na istaložene aglomerate, što potvrđuje pretpostavku da oštar pik snimljen na DSC krivoj na 543°C (slika 4.27) odgovara potpunoj rekristalizaciji prahova

Mo-Ni-O legura. Na slici 4.44 su predstavljeni kristali karakterističnog oblika, nađeni kod različitih uzoraka.



Slika 4.45. (a) Difraktogrami prahova istaloženih pri različitom odnosu Ni/Mo (označeni na slici) nakon odgrevanja na 600°C. (b) Difraktogram praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3 nakon odgrevanja na 600°C, koji ukazuje na prisustvo MoNi_4 faze.

Difraktogrami snimljeni nakon odgrevanja prahova na 600°C prikazani su na slici 4.45. Kao što se vidi, došlo je do značajne promene u slučaju praha istaloženog pri Ni/Mo = 1/0,3. Pikovi MoO_3 faze su nestali, dok su pikovi NiMoO_4 faze postali

izraženiji. Ovakvo ponašanje može se pripisati reakciji faznog prelaza, tokom koje se NiMoO_4 faza formira na račun MoO_3 faze. Najverovatnije je da je do reakcije došlo u svim prahovima, ali je samo u prahu sa najmanjim sadržajem molibdena (22 at. %, videti tabelu 4.6) MoO_3 faza u potpunosti utrošena na formiranje NiMoO_4 faze. Stoga, može se zaključiti da oštar pik na DSC krivoj registrovan na 543°C odgovara istovremeno i potpunoj rekristalizaciji i reakciji u čvrstom stanju u prahovima Mo-Ni-O legura.

Tabela 4.5. Dimenzije kristalita MoO_3 i NiMoO_4 faza prisutnih u Mo-Ni-O sistemu u funkciji temperature rekristalizacije (T_r) prahova.

Faza	MoO_3			NiMoO_4		
	Ni/Mo 1/0,3	1/1	1/3	1/0,3	1/1	1/3
T_r [$^\circ\text{C}$]	D_{110} [nm] ^a			D_{220} [nm] ^b		
300	31,37	29,86	34,97	-	-	-
400	34,15	29,57	35,49	-	-	-
500	43,47	67,77	45,48	44,55	67,07	45,56
600	-	95,51	82,25	70,04	81,28	75,94

^a Odnosi se na refleksije sa ravni 110 (JCPDS 05-0508).

^b Odnosi se na refleksije sa ravni 220 (JCPDS 33-0948).

Veličina kristalita MoO_3 i NiMoO_4 faza prisutnih u prahovima Mo-Ni-O legura određena je analizom pojedinih pikova na difraktogramima prikazanim na slikama 4.40, 4.41, 4.43 i 4.45. Rezultati analize dati su u tabeli 4.5. Kao što se i očekivalo, kod obe faze veličina kristalita raste sa povećanjem temperature odgreivanja uzoraka. Na osnovu pozicija pikova na difraktogramima utvrđeno je da su u prahovima bile prisutne samo α modifikacije MoO_3 i NiMoO_4 faza.

Kako bi se ustanovilo da li je došlo do formiranja MoNi_4 faze u prahu istaloženom pri Ni/Mo = 1/0,3 nakon odgreivanja na 600°C , izvršena je dodatna XRD analiza ovog uzorka do većih uglova 2θ . Odgovarajući difraktogram prikazan je na slici 4.45b. Može se videti da su se na difraktogramu pojavili skoro svi pikovi MoNi_4 faze, što ukazuje na to da je došlo do njenog formiranja u izvesnoj količini. Uzimajući u obzir da su uočeni pikovi široki i relativno slabog intenziteta, može se

zaključiti da su kristaliti malih dimenzija i da je bilo potrebno primeniti višu temperaturu kako bi došlo do potpune rekristalizacije MoNi₄ faze [216].

4.2.2.6. EDS i hemijska analiza prahova odgrevanih na 600°C

EDS analiza prahova različitog sastava izvršena je snimanjem energetskih spektara na pojedinačnim kristalnim zrnima prikazanim na slici 4.46. U svim slučajevima elektronski snop je zahvatao površinu od oko 0,1 μm² (tačkasta analiza). Rezultati EDS analize dati su u tabeli 4.6 zajedno sa rezultatima hemijske analize.

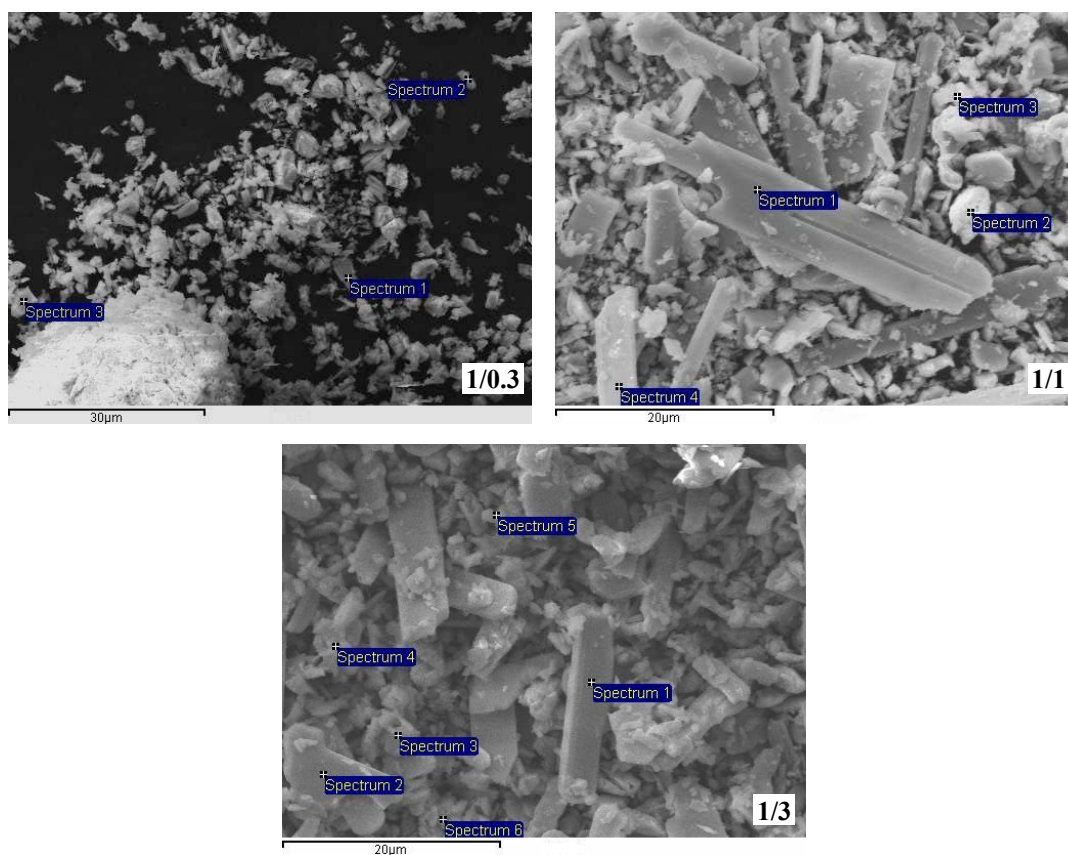
Tabela 4.6. Hemijska i EDS analiza Mo-Ni-O prahova odgrevanih na 600°C.

Ni/Mo	Hemijska analiza		Broj spektra	EDS analiza		
	at. % Ni	at. % Mo		at. % O	at. % Ni	at. % Mo
1/0,3	78	22	1	66,69	15,80	17,52
			2	68,94	14,94	16,12
			3	69,81	13,34	16,84
1/1	62	38	1*	73,36	0,14	26,50
			2	69,84	13,11	17,05
			3	71,04	12,49	16,47
			4*	72,93	0,94	26,13
1/3	46	54	1*	75,59	-	24,41
			2*	72,31	-	27,69
			3	68,96	14,82	16,22
			4	69,54	12,65	17,81
			5	68,11	17,53	14,37

* MoO₃ čestice.

Kao što se može videti, sadržaj Ni i Mo u prahovima, određen pomoću hemijske analize, sledi odnos koncentracija Ni/Mo jona u rastvoru. EDS analiza je omogućila da se približno odredi kojim fazama pripadaju čestice karakterističnog oblika nađene u uzorcima rekristalisanih prahova. U slučaju praha dobijenog pri

odnosu Ni/Mo = 1/0,3 treba naglasiti da se na SEM slikama snimljenim pri manjim uvećanjima zapažaju samo čestice nedefinisanog oblika (slika 4.46), dok se pri uvećanju od $\times 10000$ jasno uočavaju kristali pravilnih ivica veličine od 1 - 2 μm (slika 4.44). Sastav kristala u velikoj meri odgovara NiMoO_4 fazi (tabela 4.6). Kod prahova istaloženih pri odnosu Ni/Mo od 1/1 i 1/3 primećena su dva tipa čestica. U prvi tip spadaju kristali oblika tankih pločica, karakteristični za $\alpha\text{-MoO}_3$ fazu [215], čija dužina je iznosila i do 50 μm . Drugi tip predstavljaju zaobljene čestice glatkih ivica, koje uglavnom odgovaraju $\alpha\text{-NiMoO}_4$ fazi [217-219]. Ovo je potvrđeno rezultatima EDS analize predstavljenim u tabeli 4.6. Uzimajući u obzir ograničenu preciznost EDS analize u slučaju čestica malih dimenzija, bilo je prilično teško dobiti odnos atomskih % koji se u potpunosti poklapa sa NiMoO_4 (Ni:Mo:O = 1:1:4 = 16,67:16,67:66,67). U slučaju većih čestica, kakvi su kristali MoO_3 (slika 4.46), dobijen je gotovo idealan odnos atomskih procenata (Mo:O = 1:3 = 25:75; tabela 4.6).



Slika 4.46. SEM slike prahova odgrevanih na 600°C (Ni/Mo odnosi označeni na slici) sa obeleženim pozicijama na kojima je izvršena EDS analiza (pozicije odgovaraju rezultatima datim u tabeli 4.5).

Potrebno je naglasiti značajnu razliku u rezultatima XRD analize koji se odnose na rekristalisane prahove istaložene iz amonijum-hloridnog i amonijum-sulfatnog rastvora. Nakon odgreivanja na temperaturi od 600°C u slučaju amonijum-hloridnog rastvora prisustvo samo jedne faze (NiMoO_4) uočeno je kod praha sa najvišim sadržajem molibdena ($\text{Ni/Mo} = 1/3$), dok je u slučaju amonijum-sulfatnog rastvora jedinstvena NiMoO_4 faza (uz malu količinu MoNi_4 faze) uočena u prahu sa najnižim sadržajem molibdena ($\text{Ni/Mo} = 1/0,3$). Iako su prahovi istaloženi iz rastvora različitih vrsta anjona, ipak je verovatnije da razlika u faznom sastavu potiče od drugačijih postupaka odgreivanja prahova. U prvom slučaju istaloženi prahovi direktno su odgreivani na 600°C, dok su tokom druge serije ispitivanja istaloženi prahovi podvrgnuti uzastopnim termičkim tretmanima na različitim temperaturama (300, 400, 500 i 600°C). Budući da je višestepeno odgreivanje potvrdilo odigravanje reakcije faznog prelaza, čini se realnijim da je ovaj proces bio u većoj meri izražen u prahu sa najnižim sadržajem molibdena, u kome je celokupna količina MoO_3 faze utrošena na stvaranje NiMoO_4 faze.

S obzirom na to da su istaloženi prahovi bili nanokristalni, određivanje njihovog faznog sastava pomoću XRD analize bilo je moguće tek nakon procesa rekristalizacije. U zavisnosti od hemijskog sastava polaznih prahova i temperature odgreivanja u rekristalisanim uzorcima pronađene su tri različite faze: MoO_3 , NiMoO_4 i MoNi_4 . Kako bi se utvrdilo da li su ove faze bile prisutne i u istaloženim prahovima, bilo je neophodno izvršiti TEM analizu.

4.2.2.7. TEM analiza istaloženih prahova

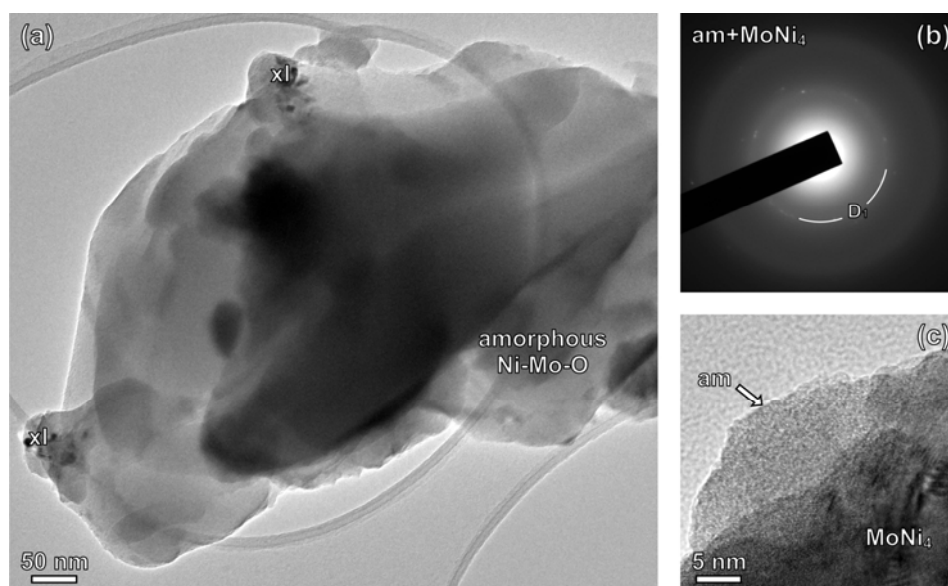
Primenom TEM analize ispitivan je fazni sastav dva praha Mo-Ni-O legura:

- praha sa najvišim sadržajem Ni ($\text{Ni/Mo} = 1/0,3$) i
- praha sa najvišim sadržajem Mo ($\text{Ni/Mo} = 1/3$).

Zajednička karakteristika oba praha je istovremeno prisustvo amorfnih i kristalnih čestica.

4.2.2.7.1. TEM analiza praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3

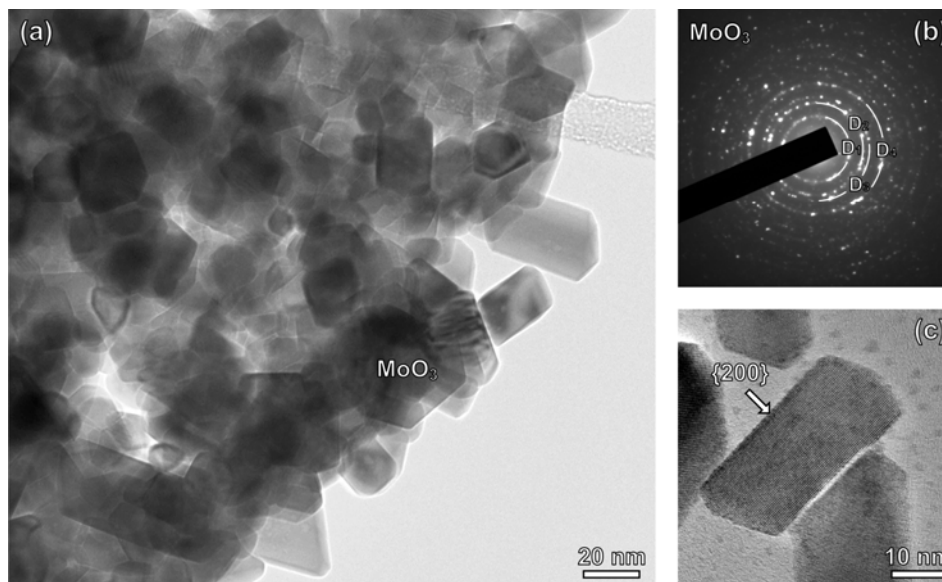
Uzorak praha je sastavljen od velikih amorfnih aglomerata koji sadrže kristalne čestice nanometarskih dimenzija. Na slici 4.47a prikazan je TEM snimak amorfnе čestice sa nanokristalnim oblastima označenim sa xl. Metodom elektronske difrakcije sa odabrane površine (SAED) analizirana je celokupna čestica, a rezultati analize predstavljeni su na slici 4.47b. Difuzni difrakcioni prstenovi jasno ukazuju na amorfni karakter čestice. Tačke slabog intenziteta uočene na difrakcionoj slici odgovaraju {211} refleksijama MoNi₄ nanočestica (JCPDF 65-1533) [220] koje su prikazane na slici 4.47c. Na slici 4.47c amorfna Mo-Ni-O faza (am) označena je strelicom, dok su nanokristali označeni sa MoNi₄.



Slika 4.47. (a) TEM slika amorfne čestice sa nanokristalnim oblastima označenim sa xl u prahu istaloženom pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3. (b) Slika elektronske difrakcije snimljena na čestici prikazanoj na slici (a). (c) Amorfna Mo-Ni-O čestica sa MoNi₄ nanokristalima snimljena pri većem uvećanju.

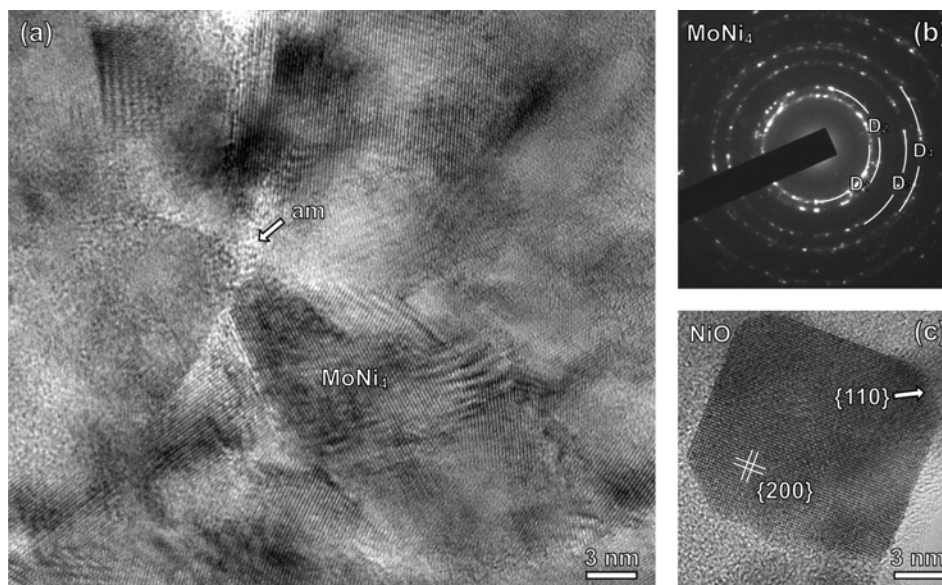
U kristalnim delovima praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3 detektovane su faze NiO, MoO₃ i MoNi₄, sastavljene od idiomorfnih kristalita dimenzija do 70 nm u prečniku [221]. Slika 4.48 prikazuje aglomerat dobro iskristalisanih nanočestica. SAED slika snimljena na ovom aglomeratu (slika 4.48b) najviše odgovara monokličnoj MoO₃ fazi (JCPDF 89-1554) [222] ili nekoj od njenih strukturnih varijacija zavisno od mesta na uzorku na kome je rađena analiza. Tipična morfologija euhedralnih MoO₃ kristala prikazana je na slikama 4.48a i

4.48c. Pločasta površ većine kristala odgovara $\{200\}$ ravnima. Difrakcioni prstenovi najjačeg intenziteta na slici 4.48b odgovaraju sledećim ravnima: $D_1 = \{200\}$, $D_2 = \{211\}$, $D_3 = \{220\}$ i $D_4 = \{022\}$.



Slika 4.48. (a) TEM slika euhedralnih MoO_3 kristala u prahu istaloženom pri odnosu $\text{Ni}/\text{Mo} = 1/0,3$. (b) SAED slika snimljena na aglomeratu prikazanom na slici (a). (c) MoO_3 kristali ograničeni su dobro definisanim $\{200\}$ pinakoidalnim ravnima.

U oblastima uzorka koje su bogate niklom uočavaju se kristali NiO i MoNi_4 faza. MoNi_4 se javlja u obliku nepravilnih, međusobno sraslih zrna prosečne veličine 10 nm. Oblast sa dominantnom MoNi_4 fazom prikazana je na slici 4.49a zajedno sa rezultatima difrakcione analize na slici 4.49b. Refleksije najjačeg intenziteta pripisuju se ravnima: $D_1 = \{211\}$, $D_2 = \{002\}$, $D_3 = \{132\}$ i $D_4 = \{501\}$ [220]. U pojedinim oblastima primećuju se izolovani kristali NiO sa pretežno kubnom morfologijom i ivicama koje su odsečene rombičnim površima dodekaedra. Tipičan NiO nanokristal sa jasno uočljivim $\{200\}$ ravnima predstavljen je na slici 4.49c. Difrakcioni prsten NiO faze ne može se videti najverovatnije usled znatno izraženijih difrakcionih linija MoNi_4 i MoO_3 faza. Stoga, prisustvo NiO faze potvrđeno je na osnovu merenja vrednosti D , kao što je prikazano na slici 4.49c.

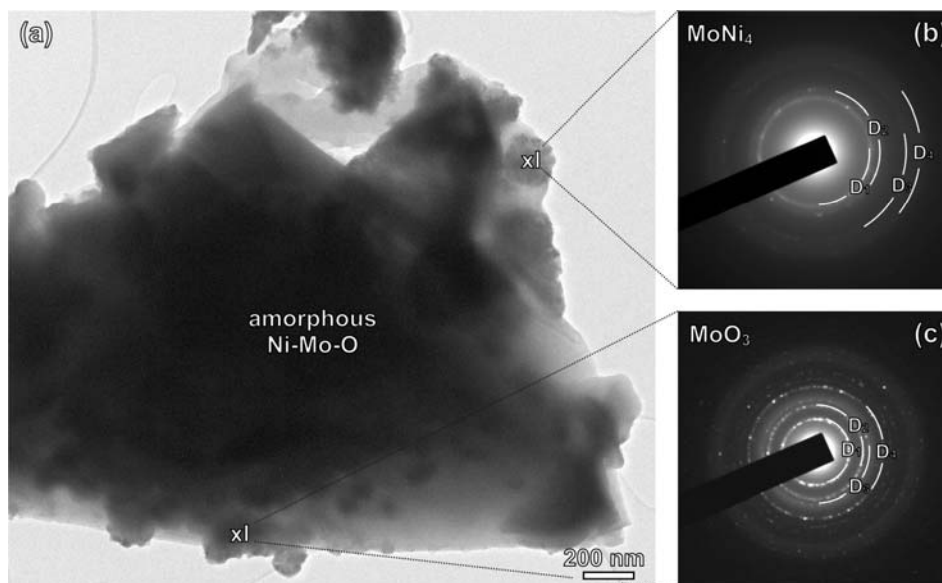


Slika 4.49. (a) TEM slika visoke rezolucije međusobno sraslih MoNi_4 nanokristala. (b) SAED slika snimljena na čestici prikazanoj na slici (a). (c) Idiomorfna NiO čestica sa jasno uočljivim $\{200\}$ ravnima. Kristal je ograničen $\{001\}$ ravnima kocke i $\{110\}$ ravnima dodekaedra.

Potrebno je reći da su na svim prikazanim SAED slikama uočene dodatne (manje ili više izražene) difrakcione linije, što ukazuje na prisustvo i drugih faza (na svakoj poziciji TEM analize zapravo postoji mešavina različitih faza). Međutim, najjasnije su definisane one faze čije je prisustvo potvrđeno analizom difrakcionih slika. Stoga se može zaključiti da se u prahu sa najvišim sadržajem nikla ($\text{Ni/Mo} = 1/0,3$) pretežno nalaze MoNi_4 i MoO_3 faze, dok je NiO faza detektovana u izvesnoj količini.

4.2.2.7.2. TEM analiza praha istaloženog pri odnosu $\text{Ni/Mo} = 1/3$

Opšti izgled praha sa najvišim sadržajem molibdena ($\text{Ni/Mo} = 1/3$) ne razlikuje se mnogo od praha sa najvišim sadržajem nikla. TEM snimak tipičnog amornog aglomerata prikazan je na slici 4.50a. Detaljnom TEM analizom pronađene su male kristalne oblasti (xl) koje odgovaraju fazama MoNi_4 i MoO_3 [221]. Njihove difrakcione slike predstavljene su na slici 4.50b, odnosno 4.50c. Difrakcione linije na slici 4.50b su jedva vidljive, što ukazuje na gotovo amorfan karakter (ili preciznije, finu nanokristalnu strukturu) MoNi_4 faze, dok su difrakcione linije MoO_3 faze znatno jačeg intenziteta (slika 4.50c), ukazujući na njenu izraženiju kristaliničnost. U ovom uzorku nije uočeno prisustvo NiO faze.



Slika 4.50. (a) TEM slika amorfne aglomerata sa malim kristalnim oblastima označenim sa xl u prahu istaloženom pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3. (b) Difrakciona slika snimljena u oblasti bogatoj MoNi₄ nanokristalima. (c) Difrakciona slika snimljena u oblasti koja sadrži MoO₃ nanokristale.

Čini se da je u oba uzorka MoNi₄ faza u većoj meri vezana za amorfne čestice praha, nego što je to slučaj za faze oksida. Ovo je verovatno razlog zašto je prisustvo MoNi₄ faze jasno detektovano XRD analizom tek nakon odgreivanja prahova na temperaturi od 600°C, dok je na nižim temperaturama široki pik na difraktogramima na oko $2\theta = 44^\circ$ samo nagoveštavao njeno postojanje.

Potrebno je naglasiti da su faze MoNi₄ i MoO₃ uočene kako u rekristalisanim, tako i u direktno istaloženim Mo-Ni-O prahovima, što ukazuje na njihovo formiranje tokom samog procesa taloženja Mo-Ni-O legura.

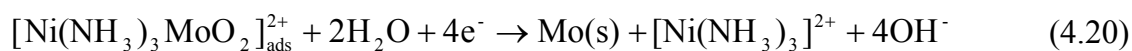
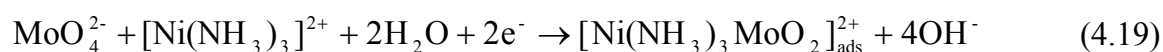
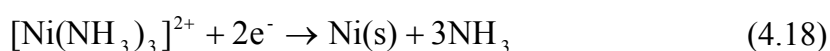
4.2.2.8. Mehanizam taloženja prahova Mo-Ni-O legura

Elektrohemijsko taloženje prahova Mo-Ni-O legura ispitivano je iz rastvora koji sadrže amonijačne komplekse nikla. Nikl sa amonijakom može formirati šest kompleksa [163]: [Ni(NH₃)²⁺, [Ni(NH₃)₂]²⁺, [Ni(NH₃)₃]²⁺, [Ni(NH₃)₄]²⁺, [Ni(NH₃)₅]²⁺ i [Ni(NH₃)₆]²⁺. Pored navedenih kompleksa, u rastvorima za taloženje prahova, čija je pH vrednost 9, postoji mogućnost za nastanak hidroksokompleksa nikla [163]. Međutim, imajući u vidu da je početna koncentracija NH₃ iznosila oko 0,7 mol dm⁻³ (hidroliza amonijaka prema ravnotežnoj reakciji

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ sprečena je dodatkom $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ i bila znatno veća od koncentracije OH^- jona ($\sim 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$), nikl je u rastvorima praktično bio potpuno vezan u obliku amonijačnih kompleksa. Raspodela različitih amonijačnih kompleksa nikla u velikoj meri zavisi od koncentracije slobodnog amonijaka. Prema literaturnim podacima [223], u rastvoru $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ NiSO_4 , pri koncentraciji NH_3 od $0,7 \text{ mol dm}^{-3}$, 68% Ni^{2+} jona se nalazi u obliku $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$, 28% u obliku $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$, a 4% u obliku $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Pošto za predloženi mehanizam taloženja prahova Mo-Ni-O legura koordinacioni broj NH_3 nema bitniju ulogu, bilo koji od navedenih kompleksa nikla može učestvovati u reakcionom mehanizmu. Radi jednostavnosti je uzeto da dominantnu elektroaktivnu vrstu predstavlja kompleks $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_3]^{2+}$ (videti jednačine (4.18) - (4.23)).

Uzimajući u obzir da je u istaloženim Mo-Ni-O prahovima TEM analizom uočeno prisustvo tri različite faze, MoNi_4 , MoO_3 i NiO , načinjen je pokušaj da se objasni formiranje svake od njih.

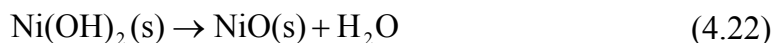
Mehanizam taloženja Mo-Ni legura iz citratnog rastvora, opisan jednačinama (2.39) - (2.42), može se primeniti samo na formiranje MoNi_4 faze, pošto je njime pretpostavljena redukcija jona oba metala do elementarnog (metalnog) stanja. Po analogiji sa mehanizmom koji su predložili Podlaha i Landolt [150, 151], formiranje MoNi_4 faze iz amonijačnog rastvora odvija se kroz sledeće reakcije:



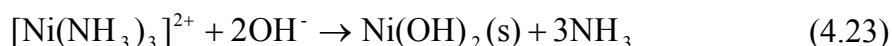
Najverovatniji mehanizam formiranja MoO_3 faze je [221]:



Prisustvo NiO faze ne može se objasniti redukcijom kompleksa nikla. Prema Palmeru (*Palmer*) i saradnicima [224], do stvaranja NiO dovode četiri različite hemijske reakcije, od kojih je u Mo-Ni-O sistemu moguća samo jedna:



Stvaranje Ni(OH)₂ verovatno je posledica reakcije između [Ni(NH₃)₃]²⁺ i OH⁻. Kao što je više puta do sad naglašeno, usled intenzivnog izdvajanja vodonika tokom procesa taloženja prahova (jednačina (2.43)) u neposrednoj blizini elektrodne površine dolazi do značajnog povećanja koncentracije OH⁻ jona. S obzirom na nisku vrednost proizvoda rastvorljivosti Ni(OH)₂ ($K_s = 5,48 \times 10^{-16}$) [163], sasvim je moguće odigravanje sledeće reakcije:



Izvesna količina Ni(OH)₂, koja tom prilikom nastaje, ugrađuje se u talog na elektrodi. Do reakcije (4.22) je moglo doći tokom postupka sušenja prahova. Prema Palmeru i saradnicima [224], temperatura na kojoj dolazi do dehidratacije Ni(OH)₂ i formiranja NiO iznosi oko 75°C. Budući da su prahovi sušeni na temperaturi od 120°C, sasvim je realno da je tokom te procedure došlo do transformacije Ni(OH)₂ u NiO. S obzirom na to da NiO faza potiče od sporedne hemijske reakcije (jednačina 4.23), u istaloženim prahovima se može očekivati manja količina ove faze u odnosu na druge dve faze (MoNi₄ i MoO₃) nastale elektrohemijским reakcijama, što su rezultati TEM analize i pokazali.

Stoga, čini se da se redukcija jona nikla i molibdena do metalnog stanja (analogno mehanizmu Podlahe i Landolta [150, 151]) samo delimično odigrava (reakcije (4.18) - (4.20)), dok se MoO₃ i NiO faze stvaraju dodatnim reakcijama, (4.21), odnosno (4.22) i (4.23). Veoma je važno primetiti da metalni Ni(s) nastaje kao rezultat odigravanja dve reakcije, (4.18) i (4.21). Upravo to može biti razlog zašto se tokom potpune redukcije jona Ni i Mo formira intermetalno jedinjenje sa višim sadržajem nikla (MoNi₄). Naravno, treba naglasiti da najverovatniji

mehanizam taloženja, koji su predložili Podlaha i Landolt [150, 151], važi za formiranje kompaktnih taloga iz citratnih rastvora (iako postoji nagoveštaj da je kiseonik prisutan i u kompaktnim talozima [206, 207, 225]), dok je u ovoj disertaciji ispitivano taloženje prahova iz amonijačnih rastvora.

Na osnovu predstavljenog mehanizma taloženja moguće je objasniti proces faznog prelaza koji se odigrava tokom odgrevanja prahova. Formiranje NiMoO_4 faze posledica je reakcije u čvrstom stanju između NiO i MoO_3 , do koje dolazi na temperaturi od oko 600°C [218, 226, 227]. Pri tom, reakcija faznog prelaza bila je znatno izraženija u prahu sa najmanjim sadržajem molibdena s obzirom na to da se MoO_3 faza u potpunosti utrošila na stvaranje NiMoO_4 faze.

5. ZAKLJUČAK

5.1. POLARIZACIONE KARAKTERISTIKE ISPITIVANIH SISTEMA

Pri ispitivanju polarizacionih karakteristika taloženja Fe-Ni i Mo-Ni-O legura uočeno je da sve polarizacione krive imaju isti oblik definisan dvema prevojnima tačkama. Prva prevojna tačka odgovara početku taloženja legure, što je praćeno naglim porastom gustine struje usled paralelnog izdvajanja vodonika. Druga prevojna tačka odgovara potencijalu na kome brzina ukupne reakcije postaje ograničena brzinom formiranja mehurova vodonika koji onemogućavaju transport jona metala do elektrodne površine, tj. potencijalu na kome je dostignuta granična difuziona gustina struje taloženja legure.

5.2. SISTEM Fe-Ni

Potencijal taloženja Fe-Ni legura iz ispitivanih rastvora Fe(III) i Fe(II) soli pomera se ka pozitivnijim vrednostima sa smanjenjem odnosa koncentracija Ni/Fe jona. U slučaju Fe(III) rastvora polarizacione krive taloženja legura pomerene su u oblast pozitivnijih potencijala u odnosu na polarizacione krive taloženja čistih metala. Iskorišćenje struje pri taloženju prahova Fe-Ni legura iz rastvora Fe(II) soli opadalo je sa smanjenjem odnosa koncentracija Ni/Fe jona, od 15% za Ni/Fe = 9/1 do 8% za Ni/Fe = 1/3. Talozenje prahova iz rastvora Fe(III) soli odvijalo se uz iskorišćenje struje od svega 1-2% usled odigravanja difuziono kontrolisane redukcije vrsta Fe(III) u Fe(II) kao prvog stupnja ukupne reakcije taloženja legura.

Utvrđeno je da odnos koncentracija Ni/Fe jona u oba elektrolita ima veliki uticaj na morfologiju i sastav prahova Fe-Ni legura.

Zajednička karakteristika morfologije svih prahova Fe-Ni legura je prisustvo šupljina konusnog oblika koje odgovaraju mestima gde su se formirali mehurovi vodonika na aglomeratima veličine od 200 - 500 μm . Ipak, između prahova Fe-Ni legura istaloženih iz rastvora Fe(II) i Fe(III) soli postoji izvesna razlika u morfologiji čestica. Aglomerati prahova istaloženih iz amonijum-hloridnog rastvora Fe(II) pri odnosu Ni/Fe od 1/3 i 1/1 imaju gotovu identičnu morfologiju okarakterisanu prisustvom sfernih zrna relativno glatke površine. Kod prahova sa

višim sadržajem nikla ($\text{Ni/Fe} = 3/1$ i $9/1$) takođe se primećuju glatka, sferna zrna, ali je najveći deo površine aglomerata prekriven gusto raspoređenim kristalima. Aglomerati praha istaloženog iz natrijum-sulfatnog rastvora Fe(III) pri odnosu koncentracija Ni/Fe jona od $9/1$ uglavnom su sastavljeni od sfernih čestica veoma glatke ili disperzne površine, kod kojih se tek na pojedinim mestima na površini mogu uočiti dobro definisani kristali. Sa smanjenjem odnosa Ni/Fe u ovom rastvoru prisustvo kristalnih struktura na površini aglomerata postaje sve izraženije, dok kod praha sa najvišim sadržajem gvožđa ($\text{Ni/Fe} = 1/3$) kristali različitog oblika prekrivaju celokupnu površinu svih aglomerata. Od velikog broja kristala različitih oblika jedino je izvesno da kristali u obliku pagode pripadaju FeNi_3 fazi.

EDS analiza sastava prahova potvrdila je pojavu anomalnog taloženja Fe i Ni pri svim ispitivanim odnosima koncentracija Ni/Fe jona. Anomalan karakter taloženja prahova Fe-Ni legura bio je izraženiji u rastvorima Fe(III) soli usled mogućeg formiranja Fe(OH)_2 koji sprečava taloženje Ni , a omogućava taloženje Fe .

Kako bi se utvrdili optimalni uslovi za dobijanje NiFe_2O_4 faze, koja je poznata kao magnetni materijal sa širokim opsegom primene, prahovi Fe-Ni legura su podvrgnuti odgrevanju u atmosferi vazduha na temperaturama od 400 , 600 i 700°C . Na osnovu rezultata SEM, EDS i XRD analize utvrđeno je da tokom odgrevanja na 400 i 600°C proces oksidacije prahova nije bio kompletan, već da se uglavnom odigravao na površini čestica uz formiranje igličastih kristala koji su pripisani Fe_2O_3 fazi. XRD analiza je pokazala da je nakon termičkih tretmana u prahovima došlo do formiranja NiO , NiFe_2O_4 i Fe_2O_3 faza. Sa povećanjem temperature odgrevanja sadržaj NiFe_2O_4 i Fe_2O_3 faza u svim prahovima raste, dok se sadržaj NiO faze u prahovima sa višim procentom Fe smanjuje. Ustanovljeno je da NiFe_2O_4 predstavlja dominantnu fazu u prahu istaloženom pri odnosu $\text{Ni/Fe} = 1/3$ nakon odgrevanja na 600°C . Na ovaj način su po prvi put u literaturi definisani uslovi dobijanja NiFe_2O_4 faze postupkom elektrohemijskog taloženja praha Fe-Ni uz naknadnu oksidaciju u atmosferi vazduha.

5.3. SISTEM Mo-Ni-O

Na osnovu polarizacionih dijagrama taloženja Mo-Ni-O legura utvrđeno je da se potencijal početka taloženja legure pomera ka negativnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije MoO_4^{2-} jona u rastvoru, odnosno sa smanjenjem odnosa koncentracija Ni/Mo jona. Iskorišćenje struje za proces taloženja prahova Mo-Ni-O legura je u slučaju amonijum-sulfatnog rastvora bilo osetljivo na odnos koncentracija Ni/Mo jona i kretalo se od 10% za Ni/Mo = 1/0,3 do 5% za Ni/Mo = 1/3. U amonijum-hloridnom rastvoru prosečna vrednost iskorišćenja struje iznosila je 5% nezavisno od Ni/Mo odnosa.

Pokazano je da morfologija, hemijski i fazni sastav prahova Mo-Ni-O legura zavise od odnosa koncentracija Ni/Mo jona.

Pomoćni elektrolit, odnosno prisustvo sulfatnih ili hloridnih anjona, ne utiče u većoj meri na morfologiju istaloženih prahova. Čestice prahova dobijenih iz rastvora amonijum-hloridnog i amonijum-sulfatnog pomoćnog elektrolita pri odnosu Ni/Mo od 1/1 i 1/3 okarakterisane su pojavom naprslina, koje nastaju usled unutrašnjih naprezanja. Udeo ravnog, kompaktnog taloga legure, koji je odvojen direktno sa elektrodne površine, naročito je izražen u prahu sa najvećim sadržajem Mo. Na kompaktnoj podlozi uočavaju se dve vrste sfernih aglomerata: aglomerati sa kompaktnom, relativno glatkom površinom i aglomerati sa razvijenom površinom sastavljenom od kristala nanometarskih dimenzija koji obrazuju novi sloj disperznog taloga. Usled stalne promene realne površine elektrode tokom galvanostatskog taloženja aglomerati sfernih čestica se naizmenično transformišu iz kompaktnih u disperzne, a u zavisnosti od trenutka otpadanja aglomerata sa elektrode na kompaktnoj podlozi preovladava jedna ili druga vrsta. Jedina prava razlika u morfologiji čestica istaloženih iz rastvora dva elektrolita javlja se kod prahova sa najvišim sadržajem Ni. Površina aglomerata praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,5 iz amonijum-hloridnog rastvora najvećim delom je prekrivena kristalima malih dimenzija, dok prah dobijen iz amonijum-sulfatnog rastvora pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3 sadrži aglomerate sunderastog oblika sa jasno izraženim šupljinama koje potiču od mehurova vodonika zarobljenih u talogu.

Rezultati EDS analize ukazali su na prisustvo značajnih količina kiseonika u talogu (i do 70 at. %), kao i na nehomogen sastav čestica prahova. XRD analizom nije bilo moguće odrediti fazni sastav istaloženih prahova budući da se usled nanokristalne (kvaziamorfne) strukture prahova na difraktogramima nisu javili oštri pikovi. XRD i SEM analiza su pokazale da je nakon odgrevanja na 600°C došlo do rekristalizacije prahova. U prahu istaloženom pri Ni/Mo = 1/3 uočena je samo NiMoO₄ faza, dok je u prahovima dobijenim pri Ni/Mo = 1/0,5 i 1/1, pored NiMoO₄ faze, detektovana i MoO₃ faza, čiji sadržaj raste sa povećanjem Ni/Mo odnosa.

Kako bi se utvrdilo da li se tokom postupka odgrevanja pored rekristalizacije odigrava i reakcija faznog prelaza, istaloženi prahovi su podvrgnuti uzastopnim termičkim tretmanima na temperaturama od 300, 400, 500 i 600°C u atmosferi azota. XRD i SEM analiza su pokazale da su se već na 300°C svi prahovi delimično rekristalisali uz formiranje MoO₃ i NiMoO₄ faza. Nakon odgrevanja na 600°C SEM analizom je potvrđena potpuna rekristalizacija svih prahova okarakterisana transformacijom sfernih aglomerata veličine do 200 μm u pravilne kristale glatkih površina, čije su dimenzije iznosile od 1 - 2 μm do oko 50 μm. Pomoću EDS analize jasno su definisani oblici kristala MoO₃ i NiMoO₄ faza, koji su u saglasnosti sa literaturnim podacima za obe faze. U uzorku praha istaloženog pri odnosu Ni/Mo = 1/0,3 nakon odgrevanja na 600°C XRD analizom je ustanovljeno da dominira NiMoO₄ faza, a da je u manjoj meri prisutna i MoNi₄ faza. Na osnovu ove analize može se zaključiti da je odgovarajućim izborom parametara taloženja i naknadnog termičkog tretmana (direktno ili višestepeno odgrevanje) moguće dobiti prah sistema Mo-Ni-O u kome dominira jedna faza. U isto vreme, nestanak MoO₃ faze u ovom uzorku nakon tretmana na 600°C ukazao je na odigravanje reakcije faznog prelaza tokom koje se NiMoO₄ faza formira na račun MoO₃ faze, što je u saglasnosti sa literaturnim podacima vezanim za odigravanje procesa faznog prelaza u sistemu Mo-Ni-O.

Morfologija i fazni sastav istaloženih prahova u odsustvu naknadnog termičkog tretmana ispitivani su primenom TEM i SAED analize. Zajednička karakteristika praha sa višim sadržajem Ni i praha sa višim sadržajem Mo je istovremeno prisustvo amorfni i kristalnih čestica. Kristalne čestice oba praha

sadrže pretežno MoO_3 i MoNi_4 faze, dok je kod praha sa višim sadržajem Ni uočeno i prisustvo NiO faze. Na osnovu ovih nalaza predložen je odgovarajući mehanizam taloženja prahova Mo-Ni-O legura definisan jednačinama (4.18) – (4.23). Treba naglasiti da je predloženi mehanizam prvi i za sada jedini mehanizam taloženja prahova Mo-Ni-O sistema u svetskoj literaturi. Takođe, potvrđeno je da je formiranje NiMoO_4 faze posledica reakcije u čvrstom stanju između NiO i MoO_3 na povišenim temperaturama.

6. LITERATURA

1. R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, Metal Powder Industries Federation, 2nd Ed, Princeton, New Jersey (1994).
2. M. Mitkov, D. Božić, Z. Vujović, *Metalurgija praha*, Beograd (1998).
3. W. Schatt, K.-P. Wieters, *Powder Metallurgy – Processing and Materials*, European Metallurgy Association, Technical University Dresden, Germany (1997).
4. B. Lönnberg, *J. Mat. Sci.*, **29** (1994) 3224.
5. G. Ziegler, *Powder Metall. Internat.*, **10** (1978) 70.
6. B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York (1978).
7. A. Taylor, *X-ray Metallography*, John Wiley & Sons, Inc. (1961).
8. Lj. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu (1996).
9. W. J. Huppmann, K. Dalal, *Metallographic Atlas of Powder Metallurgy*, Verlag Schmid GmbH (1986).
10. M. M. Ristić, G. V. Samsonova, *Metalurgija praha*, Elektronski fakultet, Univerzitet u Nišu (1973).
11. J. Priestley, *Gilbert's Annalen*, **12** (1803) 466.
12. A. Smee, *Elements of Electrometallurgy*, 2nd Ed, (1842).
13. D. Pletcher, F. C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, 2nd Ed, Kluwer (1990).
14. G. S. Upadhyaya, *Powder Metallurgy Technology*, Cambridge International Science Publishing, England (2002).
15. N. Ibl, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 2, ed. C. W. Tobias, Interscience, New York (1962), 50-68.
16. A. R. Despić, K. I. Popov, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 7, eds. R. E. White, B. E. Conway and J. O'M. Bockris, Plenum Press, New York (1972), 199-313.
17. M. Loshkarev, A. M. Ozerov, N. Kudryavstsev, *Zhur. Prikl. Khim.*, **22** (1949) 294.

18. H. Fisher, *Electrochim. Acta*, **2** (1960) 50.
19. V. D. Jović, *Elektrohemijsko taloženje i rastvaranje metalnih materijala*, Centar za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu (1992).
20. S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu (1999).
21. C. L. Mantell, *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959) 70.
22. A. Calusaru, *Electrodeposition of Metal Powders*, Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York (1979).
23. K. I. Popov, M. G. Pavlović, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 24, eds. R. E. White, B. E. Conway and J. O'M. Bockris, Plenum Press, New York (1993), 299-391.
24. K. I. Popov, M. G. Pavlović, J. N. Jovićević, *Advanced Metallic and Ceramic Materials*, eds. M. D. Rogers and J. N. Jovićević, ECSC-EEC-EAEC, Brussels-Luxembourg (1998), 48-75.
25. M. G. Pavlović, Š. Kindlova, I. Roušar, *Electrochim. Acta*, **37** (1992) 23.
26. M. G. Pavlović, K. I. Popov, G. Ž. Remović, V. P. Komnenić, Ž. V. Štrbački, *Hydrometallurgy*, **35** (1994) 267.
27. K. I. Popov, M. D. Maksimović, M. G. Pavlović, G. R. Ostojić, *J. Appl. Electrochem.*, **7** (1977) 331.
28. M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, K. I. Popov, M. B. Kršul, *J. Appl. Electrochem.*, **7** (1978) 61.
29. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, S. S. Krstajić, *J. Appl. Electrochem.*, **8** (1978) 503.
30. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, D. T. Lukić, *J. Appl. Electrochem.*, **10** (1980) 299.
31. K. I. Popov, M. D. Maksimović, J. D. Trnjavčev, M. G. Pavlović, *J. Appl. Electrochem.*, **11** (1981) 239.
32. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *J. Appl. Electrochem.*, **12** (1982) 525.
33. K. I. Popov, M. G. Pavlović, G. Ž. Remović, *J. Appl. Electrochem.*, **21** (1991) 743.
34. M. G. Pavlović, K. I. Popov, E. R. Stojilković, *Bulletin of Electrochemistry, India*, **14** (1998) 6.

35. M. G. Pavlović, *Primena pulsnih režima u galvanskoj tehnici*, urednici M. G. Pavlović i A. Dekanski, IHTM - Centar za elektrohemiju, Beograd (1992), str. 1-47.
36. K. I. Popov, *Primena pulsnih režima u galvanskoj tehnici*, urednici M. G. Pavlović i A. Dekanski, IHTM - Centar za elektrohemiju, Beograd (1992), str. 49-73.
37. K. I. Popov, M. G. Pavlović, J. N. Jovićević, *Hydrometallurgy*, **23** (1989) 127.
38. K. I. Popov, T. M. Kostić, N. D. Nikolić, E. R. Stojilković, M. G. Pavlović, *J. Electroanal. Chem*, **464** (1999) 245.
39. K. I. Popov, Lj. M. Đukić, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *J. Appl. Electrochem*, **9** (1979) 527.
40. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Spasojević, V. M. Nakić, *J. Appl. Electrochem*, **9** (1979) 533.
41. K. I. Popov, M. G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, M. I. Čekerevac, G. Ž. Remović, *Surf. Coat. Technol*, **34** (1988) 355.
42. K. I. Popov, Lj. J. Pavlović, M. G. Pavlović, M. I. Čekerevac, *Surf. Coat. Tehnol*, **35** (1988) 39.
43. K. I. Popov, M. G. Pavlović, B. A. Mitrović, B. V. Toperić, *J. Appl. Electrochem*, **21** (1991) 50.
44. M. G. Pavlović, Dž. E. Hadžismajlović, B. V. Toperić, K. I. Popov, *J. Serb. Chem. Soc*, **57** (1992) 687.
45. K. I. Popov, M. G. Pavlović, E. R. Stojilković, V. Radmilović, *J. Serb. Chem. Soc*, **61** (1996) 47.
46. K. I. Popov, E. R. Stojilković, V. Radmilović, M. G. Pavlović, *Powder Technology*, **93** (1997) 55.
47. V. Radmilović, K. I. Popov, M. G. Pavlović, A. Dimitrov, S. Hadži Jordanov, *J. Solid State Electrochem*, **2** (1998) 162.
48. K. I. Popov, T. M. Kostić, E. R. Stojilković, N. D. Nikolić, M. G. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc*, **63** (1998) 537.
49. N. Ibl, G. Trumpler, *Helv. Chim. Acta*, **33** (1950) 1370.
50. N. Ibl, *Helv. Chim. Acta*, **37** (1954) 1149.
51. M. Loshkarev, O. Gornostaleva, A. Kryukova, *Zhur. Prikl. Khim*, **19** (1946) 793.

52. C. L. Mantell, *Electrochemical Engineering*, 4th Ed, Ch. 15, McGraw-Hill, New York, (1960).
53. F. Wills, E. J. Clugston, *J. Electrochem. Soc.*, **106** (1959) 362.
54. A. V. Pomosov, V. D. Kalugin, *Zhur. Prikl. Khim.*, **36** (1963) 73.
55. A. V. Pomosov, L. M. Kurvyakova, G. M. Anosova, *Zhur. Prikl. Khim.*, **39** (1966) 1200.
56. L. M. Kurvyakova, A. V. Pomosov, *Elektrokhimiya*, **3** (1966) 283.
57. A. B. Filosofova, L. M. Galieva, B. N. Smirnov, L. I. Popova, *Poroshkovaya metallurgiya*, **12** (1984) 1.
58. E. E. Usol'tseva, I. B. Murashova, A. V. Pomosov, E. A. Mastyugina, *Poroshkovaya metallurgiya*, **12** (1984) 4.
59. E. E. Usol'tseva, A. V. Pomosov, L. P. Mozhar, I. N. Agafodorova, E. A. Mastyugina, *Poroshkovaya metallurgiya*, **11** (1987) 4.
60. K. V. Pestov, B. N. Smirnov, A. B. Filosofova, V. V. Puzakov, *Poroshkovaya metallurgiya*, **11** (1987) 8.
61. M. G. Pavlović, Lj. J. Pavlović, N. D. Nikolić, K. I. Popov, *Mat. Sci. Forum*, **352** (2000) 65.
62. N. D. Nikolić, Lj. J. Pavlović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, *Powder Technol.*, **185** (2008) 195.
63. J. S. Langer, *Rev. Mod. Phys.*, **52** (1980) 1.
64. J. L. Barton, J. O'M. Bockris, *Proc. Roy. Soc. London*, **A 268** (1972) 485.
65. J. W. Diggle, A. R. Despić, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 1503.
66. A. R. Despić, J. W. Diggle, J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968) 507.
67. A. R. Despić, *Croat. Chim. Acta*, **42** (1970) 265.
68. S. I. Krichmar, *Elektrokhimiya*, **1** (1965) 609.
69. K. I. Popov, A. R. Despić, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **36** (1971) 193.
70. A. R. Despić, M. M. Purenović, *J. Electrochem. Soc.*, **121** (1974) 329.
71. K. I. Popov, I. S. Bošković, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *Bull. Soc. Chim. Beograd*, **44** (1979) 531.

-
72. K. I. Popov, M. I. Čekerevac, Lj. N. Nikolić, *Surf. Coat. Technol*, **34** (1988) 219.
 73. K. I. Popov, M. I. Čekerevac, *Surf. Coat. Technol*, **37** (1989) 435.
 74. M. I. Čekerevac, K. I. Popov, *Surf. Coat. Technol*, **37** (1989) 441.
 75. R. Barnard, G. S. Edwards, J. Holoway, F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem*, **13** (1983) 751.
 76. R. Barnard, G. S. Edwards, J. Holoway, F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem*, **13** (1983) 765.
 77. R. Barnard, J. Holoway, C. F. Randell, F. L. Tye, *J. Appl. Electrochem*, **14** (1984) 187.
 78. N. Ibl, K. Schadeegg, *J. Electrochem. Soc*, **114** (1967) 54.
 79. K. I. Popov, N. V. Krstajić, R. M. Pantelić, S. R. Popov, *Surf. Technol*, **26** (1985) 177.
 80. M. Matsushita, M. Sano, Y. Hayakawa, H. Honjo, Y. Sawada, *Phys. Rev. Lett*, **53** (1984) 286.
 81. D. G. Grier, D. A. Kessler, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett*, **59** (1987) 2315.
 82. G. L. M. K. S. Kahanda, M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc*, **136** (1989) 1497.
 83. Y. Fukunaka, T. Yamamoto, Y. Kondo, *J. Electrochem. Soc*, **136** (1989) 3278.
 84. C. Chen, J. Jorne, *J. Electrochem. Soc*, **137** (1990) 2047.
 85. K. I. Popov, M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, *X oktobarsko savetovanje rudara i metalurga*, Knjiga radova, Bor (1978), str. 518.
 86. M. G. Pavlović, K. I. Popov, *43rd ISE Meeting*, Extended Abstracts, Cordoba, Argentina (1992), 6-019.
 87. K. I. Popov, N. V. Krstajić, S. R. Popov, *Surf. Technol*, **20** (1983) 203.
 88. J. A. M. Le Duc, R. E. Loftfield, L. E. Vaaler, *J. Electrochem. Soc*, **106** (1959) 659.
 89. R. Aogaki, K. Kitazawa, Y. Kose, K. Fueki, *Electrochem. Acta*, **25** (1980) 965.
 90. D. Grier, E. Ben-Jacob, R. Clarke, L. M. Sander, *Phys. Rev. Lett*, **56** (1986) 1264.

91. G. L. M. K. S. Kahanda, M. Tomkiewicz, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 3423.
92. M. G. Pavlović, M. D. Maksimović, K. I. Popov, *Hem. Ind.*, **32** (1978) 15.
93. O. Kudra, M. E. Lerner, *Ukr. Khim. Zh.*, **17** (1951) 890.
94. O. Kudra, E. Gitman, *Electrolytic Generation of Metal Powder*, Ukraine Academy of Science, Kiev (1952), str. 43 (na ruskom).
95. R. Piontelli, *2nd Meeting of CITCE*, Proceedings, Milan 1950, Tamburini, Milan (1951), 163-188.
96. S. Tajima, M. Ogata, *Electrochim. Acta*, **13** (1968) 1845.
97. Q. C. Cui, P. S. Jiang, C. C. A. Tseung, *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1001.
98. F. R. Bento, L. H. Mascaro, *J. Braz. Chem. Soc.*, **13** (4) (2002) 502.
99. L. Kuzmin, V. Kiseleva, *Zhur. Prikl. Khim.*, **22** (1949) 311.
100. P. Samal et al, USA Patent, 4,134,800 Jan. 16, (1979).
101. C. Hardy, C. Mantell, USA Patent, No. 2157699 (1938).
102. N. Kudryavtsev, E. Tereshkovitch, *Zhur. Prikl. Khim.*, **12** (1948) 1298.
103. M. Balshin, NIIMASH, **12** (1935) 5.
104. J. M. Capus, *Metal Powders – A Global Survey of Production, Applications and Markets to 2010*, 4th Ed, Elsevier, UK (2005).
105. Mathers, Turner, British P, No. 403281 (1933); French P, No. 750097.
106. Mathers, *Met. Ind. (N.Y.)*, 30, 321-322; 396-397; 368-369 (1932).
107. V. D. Jović, V. Maksimović, M. G. Pavlović, K. I. Popov, *J. Solid State Electrochem.*, **10** (2006) 373.
108. V. Maksimović, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (2008).
109. R. M. Khalil, *J. Appl. Electrochem.*, **18** (1988) 292.
110. K. Boricar, S. S. Umare, S. G. Viswanath, *Metalurgija*, **45** (2006) 3.
111. O. Fedorova, *Zhur. Obsch. Khim.*, **8** (1938) 1711.
112. C. Hardy, C. Mantell, F.P, No. 815500 (1937).

113. M. Loshkarev, O. Gornostaleva, A. Krukova, *Zhur. Prikl. Khim*, **19** (1946) 739.
114. A. Levin, *Zhru. Prikl. Khim*, **19** (1946) 779.
115. K. Hiruma, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **17** (1949) 160.
116. B. Drozdov, *Zhur. Prikl. Khim*, **1** (1955) 45.
117. A. Nicol, C.R, 222 1043 (1946).
118. G. Wranglen, *Acta Polytechnica Electr. Eng. Ser*, **2** (1950) 69.
119. M. Kuroda, G. Yto, Y. Shimizu, *Rept. Sci. Research. (Jpn)*, **29** (1953) 429; Japanese Patent No. 5166 (1953).
120. C. Mantell, US Patent No. 2,233,103 (1941).
121. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, Academic Press, New York (1963).
122. M. de Ruolz, *C.R. Acad. Sci*, **15** (1842) 1140.
123. K. M. Gorbunova, Y. M. Polukarov, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, ed. C. W. Tobias, John Wiley and Sons, Inc, New York (1976).
124. Y. Bimakov, *Theory of simultaneous discharge of cations and the methods of investigations of their simultaneous discharge*, Trudi, Leningrad Polyteh. Ins, **188** (1957) 162.
125. A. R. Despić, *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, eds. B. E. Conway, J. O'M. Bockris, E. Jeager, S. U. M. Khan and R. E. White, Plenum Press, New York (1983).
126. S. Mladenović, *Zaštita materijala*, **2** (1963) 61.
127. V. D. Jović, N. Elezović, *Elektrohemijsko taloženje i karakterizacija legura*, Institut za multidisciplinarna istraživanja Univerziteta u Beogradu (2009).
128. D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 1075.
129. A. R. Despić, V. D. Jović, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 27, Ch. 2, eds. R. E. White et al, Plenum Publishing Corporation, New York (1995).
130. H. Dahms, J. Croll, *J. Electrochem. Soc*, **112** (1965) 771.
131. P. C. Andricacos, L. T. Romankiw, *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, Vol. 3, eds. H. Gerischer, C. W. Tobias, VCH, Weinheim (1994), 227-321.

132. X.-M. Zhou, X.-W. Wei, *Cryst. Growth Des*, **9** (2009) 7-12.
133. P. Fricoteaux, C. Rouse, *J. Electroanal. Chem*, **612** (2008) 9-14.
134. V. C. Kieling, *Surf. Coat. Technol*, **96** (1997) 135.
135. M. Matlosz, *J. Electrochem. Soc*, **140** (1993) 2272-2279.
136. K.-M. Yin, B.-T. Lin, *Surf. Coat. Technol*, **78** (1996) 205.
137. K. Msellak, J.-P. Chopart, O. Jbara, A. Aaboubi, J. Amblard, *J. Magn. Magn. Mater*, **281** (2004) 295.
138. S. Hessami, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc*, **136** (1989) 3611.
139. F. R. Bento, L. H. Mascaro, *Surf. Coat. Technol*, **201** (2006) 1752.
140. C.-M. Chu, *J. Chin. Inst. Engrs*, **34** (2003) 689.
141. E. P. Zhelibo, N. N. Kravets, M. Yu. Gamarkin, S. V. Remez, *Powd. Metall. Metal Ceram*, **34** (1995) 113.
142. E. P. Zhelibo, N. N. Kravets, *Powd. Metall. Metal Ceram*, **36** (1997) 264.
143. T. F. Frantsevich-Zabludovskaya, A. I. Zayats, *Zhurn. Priklad. Khim*, **30** (1957) 723.
144. W. E. Clark, M. H. Leitzke, *J. Electrochem. Soc*, **99** (1952) 246.
145. D. W. Ernst, M. L. Holt, *J. Electrochem. Soc*, **105** (1958) 686.
146. H. Fukushima, T. Akiyama, S. Agaki, K. Higashi, *Trans. Japan Inst. Metals*, **20** (1979) 358.
147. L. A. Golubkov, Yur'ev, *Zhurn. Priklad. Khim*, **44** (1971) 2419.
148. E. Chassaing, K. Vu Quang, R. Wiart, *J. Appl. Electrochem*, **19** (1989) 839.
149. E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc*, **143** (1996) 885.
150. E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc*, **143** (1996) 893.
151. E. J. Podlaha, D. Landolt, *J. Electrochem. Soc*, **144** (1997) 1672.
152. D. Landolt, E. J. Podlaha, N. Zech, *Zeitsch. Physik. Chem*, **208** (1999) 167.
153. E. Chassaing, N. Portal, A. F. Levy, G. Wang, *J. Appl. Electrochem*, **34** (2004) 1085.
154. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, *Electrochim. Acta*, **45** (2000) 3389.

-
155. M. Donten, H. Cesiulis, Z. Stojek, *Electrochim. Acta*, **50** (2005) 1405.
156. L. O. Case, A. Krohn, *J. Electrochem. Soc.*, **105** (1958) 512-520; also Univ. Microfilms Publ. No. 21192.
157. A. Krohn, T. M. Brown, *J. Electrochem. Soc.*, **108** (1961) 60-64; also T. M. Brown, M. S. Thesis, University of Toledo (1960).
158. V. D. Jović, B. M. Jović, G. R. Stafford, N. V. Krstajić, Z. Twardowski, SURFIN 2002, Chicago, 76.
159. V. M. Maksimović, Lj. J. Pavlović, B. M. Jović, M. G. Pavlović, *J. Serb. Chem. Soc.*, **73** (2008) 861.
160. V. D. Jović, B. M. Jović, M. G. Pavlović, *Electrochim. Acta*, **51** (2006) 5468.
161. V. D. Jović, B. M. Jović, V. Maksimović, M. G. Pavlović, *Electrochim Acta*, **52** (2007) 4254.
162. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed, John Wiley & Sons, Inc, USA (2001).
163. J. A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry*, 15th Ed, McGraw-Hill, Inc, USA (1999).
164. E. Juzeliunas, K. Jüttner, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 1691.
165. K. I. Popov, S. S. Đokić, B. N. Grgur, *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*, Kluwer, New York, USA (2002).
166. T. Horkans, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 186; T. Horkans, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 45.
167. C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi, I. Nakatani, *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 184108/1.
168. A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, W. A. A. Macedo, J. L. Lopez, R. Paniago, A. I. C. Persiano, *J. Magn. Magn. Mater.*, **226-230** (2001) 1379.
169. P. Y. Lee, K. Ishizaka, H. Suematsu, W. Jiang, K. Yatsui, *J. Nanopart. Res.*, **8** (2006) 29.
170. T. Sato, K. Haneda, M. Seki, T. Iijima, *Appl. Phys. A*, **50** (1990) 13.
171. H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Wiley, J. Kramer, Y. Y. Chen, S. H. Lin, Y. D. Yao, M. Datiro, G. Busca, *IEEE Trans. Magn.*, **31** (1995) 3808.

-
172. W. Schissel, W. Potzel, H. Karzel, M. Steiner, G. M. Kalvius, A. Martin, M. K. Karause, I. Halevy, J. Gal, W. Schäfer, R. Wäppling, *Phys. Rev. B*, **53** (1996) 9143.
173. J. Battle, T. Clark, B. J. Evans, *J. Phys. Coll*, **7** (1997) 257.
174. H. H. Hamdeh, J. C. Ho, S. A. Oliver, R. J. Wiley, G. Oliveri, G. Busca, *J. Appl. Phys*, **81** (1997) 1851.
175. M. R. Anantharaman, S. Jagatheesan, K. A. Malini, S. Sindhu, A. Narayanasamy, C. N. Chinnasamy, J. P. Jacips, S. Reijne, H. Seshan, R. H. H. Brongersma, *J. Magn. Magn. Mater*, **189** (1998) 83.
176. F. J. Burghart, W. Potzel, G. M. Kalvius, E. Schreier, G. Grosse, D. R. Noakes, W. Schäfer, W. Kockelmann, S. J. Campbell, W. A. Kaczmarek, A. Martin, M. K. Krause, *Physica B*, **289-290** (2000) 286.
177. C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpandian, R. Justin Joseyphus, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, J.-M. Greneche, *J. Appl. Phys*, **90** (2001) 527.
178. M. H. Sousa, E. Hasmonay, J. Depeyrot, F. A. Tourinho, J. C. Bacri, E. Dubois, R. Perzynski, Y. A. Raikherb, *J. Magn. Magn. Mater*, **242** (2002) 572.
179. C. G. Ramankutty, S. Sugunan, *Appl. Catal. A*, **218** (2001) 39.
180. V. Šepelák, K. Baabe, K. Mienert, K. Schultze, F. Krumeich, F. J. Litterst, K. D. Becker, *J. Magn. Magn. Mater*, **257** (2003) 377.
181. M. Abe, T. Itoh, Y. Tamaura, M. Gomi, *J. Appl. Phys*, **63** (1988) 3774.
182. T. Itoh, M. Abe, T. Sasao, Y. Tamaura, *IEEE Trans. Magn*, **25** (1989) 4230.
183. G. Suran, A. Heurtel, *J. Appl. Phys*, **43** (1972) 536.
184. M. Naoe, S. Yamanaka, *Japan J. Appl. Phys*, **9** (1970) 293.
185. D. J. Marshall, *J. Cryst. Growth*, **9** (1971) 305.
186. P. Gibart, M. Robbins, A. B. Kane, *J. Cryst. Growth*, **24-25** (1974) 166.
187. G. R. Pulliam, *J. Appl. Phys*, **38** (1967) 1120.
188. J. E. Mee, G. R. Pulliam, J. L. Archer, P. J. Besser, *IEEE Trans. Magn*, **5** (1969) 717.
189. A. G. Fitzgerald, R. Engin, *Thin Solid Films*, **20** (1974) 317.
190. H. Itoh, T. Takeda, S. Naka, *J. Mater. Sci*, **21** (1986) 3677.

-
191. T. Tsuchiya, H. Yamashiro, T. Sei, T. Inamura, *J. Mater. Sci*, **27** (1992) 3645.
 192. J. L. Deschanres, M. Langlet, J. C. Joubert, *J. Magn. Magn. Mater*, **83** (1990) 437.
 193. T. Kiyomura, M. Gomi, *J. Magn. Soc. Japan*, **22** (1998) 179.
 194. S. D. Sartale, C. D. Lokhande, M. Giersig, V. Ganesan, *J. Phys. Condens. Matter*, **16** (2004) 773.
 195. M. Tsuji, T. Kodama, T. Yoshida, Y. Kitayama, Y. Tamaura, *J. Catal*, **164** (1996) 315.
 196. J. J. Kingsley, K. Suresh, K. C. Patil, *J. Mater. Sci*, **25** (1990) 1305.
 197. D. H. Chen, X. R. He, *Mater. Res. Bull*, **36** (2001) 1369.
 198. S. Z. Zhang, G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc*, **73** (1990) 61.
 199. A. M. Gadalla, H. F. Yu, *J. Mater. Res*, **5** (1990) 2923.
 200. D. S. Jung, Y. C. Kang, *J. Magn. Magn. Mater*, **321** (2009) 619.
 201. S. Komarneni, M. C. D'Arrigo, C. Leonelli, G. C. Pellacani, H. Katsuki, *J. Am. Ceram. Soc*, **81** (1998) 3041.
 202. J. Fang, N. Shama, L. D. Tung, E. Y. Shin, C. J. O'Connor, K. L. Stokes, G. Caruntu, J. B. Wiley, L. Spinu, J. Tang, *J. Appl. Phys*, **93** (2003) 7483.
 203. A. Ceylan, S. Ozcan, C. Ni, S. I. Shah, *J. Magn. Magn. Mater*, **320** (2008) 857.
 204. U. Lačnjevac, B. M. Jović, V. M. Maksimović, V. D. Jović, *J. Appl. Electrochem*, **40** (2010) 701.
 205. M. G. Pavlović, B. M. Jović, V. D. Jović, U. Lačnjevac, V. M. Maksimović, *Processing and Application of Ceramics*, **1** (2007) 11.
 206. L. S. Sanches, S. H. Domingues, A. Carubelli, L. H. Mascaro, *J. Braz. Chem. Soc*, **14** (2003) 556.
 207. L. S. Sanches, S. H. Domingues, C. E. B. Marino, L. H. Mascaro, *Electrochem. Commun*, **6** (2004) 543.
 208. B. M. Jović, V. D. Jović, V. M. Maksimović, M. G. Pavlović, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 4796.
 209. K. T. Jacob, G. M. Kale, G. N. K. Iyengar, *J. Mater. Sci*, **22** (1987) 4274.
 210. T. Morgenstern, J. L. Lienhardt, W. Reichelt, U. Koenig, H. Oppermann, *Mater. Sci. Forum*, **133-136** (1993) 627.

-
211. L. Pejryd, *Scand. J. Metall*, **14** (1985) 268.
212. N. V. Krstajić, V. D. Jović, B. M. Jović, Lj. Gajić-Krstajić, G. N. Martelli, A. L. Antozzi, *Int. J. Hydrogen Energy*, **33** (2008) 3676.
213. V. D. Jović, B. M. Jović, M. G. Pavlović, V. Maksimović, *J. Solid State Electrochem*, **10** (2006) 959.
214. U. Lačnjevac, B. M. Jović, V. D. Jović, *Electrochim. Acta*, **55** (2009) 535.
215. O. M. Hussain, C. V. Ramana, K. Zaghbi, C. M. Julien, *Proceedings of the 10th Asian Conference on Solid State Ionics: Advanced Materials for Emerging Technologies*, World Scientific, River Edge, NJ, USA (2006), p. 136.
216. U. Lačnjevac, B. M. Jović, Z. Baščarević, V. M. Maksimović, V. D. Jović, *Electrochim. Acta*, **54** (2009) 3115.
217. S. C. Abrahams, J. M. Reddy, *J. Chem. Phys*, **43** (1965) 2533.
218. A. W. Sleight, B. L. Chamberland, *Inorg. Chem*, **7** (1968) 1672.
219. L. M. Plyasova, I. Yu. Ivanchenko, M. M. Andrushkevich, R. A. Buyanov, I. Sh. Itenberg, G. A. Khramova, L. G. Karakchiev, G. N. Kustova, G. A. Stepanov, A. L. Tsailingold, F. S. Pilipenko, *Kinet. Catal*, **14** (1973) 1010.
220. D. Harker, *J. Chem. Phys*, **12** (1944) 315.
221. V. D. Jović, B. M. Jović, U. Lačnjevac, G. Branković, S. Bernik, A. Rečnik, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 4188.
222. J. B. Parise et al, *J. Solid State Chem*, **93** (1991) 193.
223. O. Younes, E. Gileadi, *J. Electrochem Soc*, **149** (2002) C100.
224. D. A. Palmer, P. Benezeth, D. J. Wesolowski, *Proceedings of the 14th International Conference on the Properties of Water and Steam*, Kyoto, Japan (2005), p. 264.
225. Y. Zeng, Z. Li, M. Ma, S. Zhou, *Electrochem. Commun*, **2** (2000) 36.
226. Y. Trambouze, Y. Colleuille, T. H. The, C. R. Hebd, *Seances Acad. Sci. Ser*, **C 242** (1956) 497.
227. T. M. Yanushkevich, V. M. Zhukovskii, V. M. Ust'yantsev, *Russ. J. Inorg. Chem*, **19** (1974) 1056.

Biografija

Uroš Lačnjevac je rođen je 22. februara 1978. godine u Beogradu, gde je završio osnovnu školu, a 1997. godine i Treću beogradsku gimnaziju, prirodno-matematički smer. Diplomirao je 2005. godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu u Beogradu na odseku za neorgansku hemijsku tehnologiju, smer elektrohemijska, sa prosečnom ocenom studiranja 9,17. Iste godine je započeo doktorske akademske studije na Univerzitetu u Beogradu, smer konverzija energije. Od juna 2006. godine je zaposlen u Centru za multidisciplinarnu studije Univerziteta u Beogradu, sada pod nazivom Institut za multidisciplinarna istraživanja, kao istraživač-pripravnik, a od aprila 2008. godine kao istraživač-saradnik.

Rezultate istraživanja obuhvaćene doktorskom disertacijom objavio je kao autor ili koautor u više naučnih časopisa i prezentovao na više naučnih skupova, od čega su navedeni radovi publikovani u međunarodnim časopisima:

M21 - Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **U. Lačnjevac**, B. M. Jović, Z. Baščarević, V. M. Maksimović, V. D. Jović, *Morphology and phase composition of as-deposited and recrystallized Ni–Mo–O powders*, Electrochimica Acta, 54 (2009) 3115–3123.
2. **U. Lačnjevac**, B. M. Jović, V. D. Jović, *Morphology and composition of the Fe–Ni powders electrodeposited from citrate containing electrolytes*, Electrochimica Acta, 55 (2009) 535–543.
3. V. D. Jović, B. M. Jović, **U. Lačnjevac**, G. Branković, S. Bernik, A. Rečnik, *An attempt to predict the mechanism of Mo–Ni–O powders electrodeposition from the results of their TEM analysis*, Electrochimica Acta, 55 (2010) 4188–4193.

M23 - Rad u međunarodnom časopisu

1. **U. Lačnjevac**, B. M. Jović, V. M. Maksimović, V. D. Jović, *An attempt to produce NiFe₂O₄ powder from electrodeposited Fe–Ni alloy powders by subsequent recrystallization in air*, Journal of Applied Electrochemistry, 40 (2010) 701-708.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Изјављујем да је докторска дисертација под насловом

ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE I KARAKTERIZACIJA PRAHOVA METALA I LEGURA TRIJADE GVOŽĐA I PRAHOVA LEGURA NIKLA SA MOLIBDENOM

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис

у Београду, 9.1.2014.

Uroš Lašćevac

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

ELEKTROHEMIJSKO TALOŽENJE I KARAKTERIZACIJA PRAHOVA METALA I LEGURA TRIJADE GVOŽĐA I PRAHOVA LEGURA NIKLA SA MOLIBDENOM

која је моје ауторско дело.

Сагласан/на сам да електронска верзија моје дисертације буде доступна у отвореном приступу.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци. Кратак опис лиценци дат је на следећој страници.)

Потпис

Uroš Laćević

у Београду, 9. 1. 2014.