

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
ТЕХНИЧКИ ФАКУЛТЕТ У БОРУ

Љиљана Р. Аврамовић

**КОРЕЛАЦИЈА СТРУКТУРЕ И  
МОРФОЛОГИЈЕ НАНОСТРУКТУИРАНИХ  
ПРАХОВА МЕТАЛА ДОБИЈЕНИХ  
ХЕМИЈСКИМ И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИМ  
ПОСТУПЦИМА**

Докторска дисертација

Бор, 2020

UNIVERSITY OF BELGRADE  
TECHNICAL FACULTY IN BOR

Ljiljana R. Avramović

**CORRELATION BETWEEN STRUCTURE AND  
MORPHOLOGY OF NANOSTRUCTURED  
METAL POWDERS OBTAINED  
BY CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL  
PROCESSES**

Doctoral Dissertation

Bor, 2020

**Ментор:**

**Др Јасмина С. Стевановић, научни саветник**

Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију

**Комисија:**

**Др Снежана Милић, редовни професор, члан**

Универзитет у Београду, Технички факултет у Бору

**Др Небојша Д. Николић, научни саветник, председник Комисије**

Универзитет у Београду, Институт за хемију, технологију и металургију

**Др Радмила Марковић, виши научни сарадник, члан**

Институт за рударство и металургију Бор

Датум одбране:

---

Бор

*Мојој мами*

*Овом приликом желим да изразим своју захвалност свима који су својим знањем, саветима и подршком дали свој допринос да ова докторска дисертација добије своју коначну форму.*

*Већи део експерименталних испитивања (електрохемијски део) урађен је у лабораторијама Центра за електрохемију Института за хемију, технологију и металургију Универзитета у Београду, док су експерименти за хемијски део урађени у лабораторијама Института за рударство и металургију Бор.*

*Посебно се захваљујем председнику комисије др Небојши Николић, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију у Београду, под чијим руководством је урађена ова докторска дисертација.*

*Велику захвалност дугујем свом ментору проф. др Јасмини Стевановић, научном саветнику Института за хемију, технологију и металургију, на стручној помоћи, конкретним саветима и свеобухватној подршци током израде дисертације.*

*Члановима комисије: др Снежани Милић, редовном професору Техничког факултета у Бору и др Радмили Марковић, вишем научном сараднику Института за рударство и металургију Бор, захваљујем на помоћи и драгоценим сугестијама током завршне фазе писања дисертације.*

*Упућујем велику захвалност на пруженој помоћи при изради анализа за карактеризацију наноструктурираних прахова сребра и бакра и тумачењу резултата, колегама др Весни Максимовић из Института за нуклеарне науке Винча, др Марини Вуковић и др Звездани Башичаревић из Института за мултидисциплинарна истраживања, проф. др Евици Ивановић са Пољопривредног факултета у Земуну, др Ненаду Игњатовић из Института техничких наука САНУ и др Мирославу Павловић из Института за хемију, технологију и металургију.*

*Захвалност дугујем својој матичној кући Институту за рударство и металургију Бор на финансијској помоћи, разумевању и обезбеђеним условима за израду дисертације.*

*Такође се захваљујем колегама из Института за рударство и металургију који су својим доприносом помогли да се ова дисертација доведе до краја.*

*На крају, неизмерну захвалност дугујем супругу Зорану и деци Милошу и Јелени на бескрајном стрпљењу, разумевању и великој подршци.*

# КОРЕЛАЦИЈА СТРУКТУРЕ И МОРФОЛОГИЈЕ НАНОСТРУКТУИРАНИХ ПРАХОВА МЕТАЛА ДОБИЈЕНИХ ХЕМИЈСКИМ И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИМ ПОСТУПЦИМА

## ИЗВОД

Морфологије прахова сребра и бакра добијених електролитичким или не-електролитичким поступцима синтезе су биле корелисане са њиховом кристалном структуром. Морфологија електролитички синтетизованих честица је зависила од режима (потенциостатски и галваностатски) и параметара електролизе (врста електролита и примењене вредности пренапетости и густине струје), и од природе метала одређене вредностима густине струје измене и пренапетости за реакцију издвајања водоника. Процесима електролизе сребра добијене су следеће форме честица: грануле, игличасти и 2Д дендрити налик папрати (нитратни електролит) и 3Д дендрити налик стаблу бора (амонијачни електролит). Честице сребра састављене од компактних агломерата приближно сферичних зрна су добијене хемијском синтезом са хидразином као редуccionим средством. У зависности од количине издвојеног водоника, 3Д дендрити налик стаблу бора и карфиоласте честице добијене уклањањем талога са структура налик пчелињем саћу су добијене потенциостатским режимом електролизе бакра. Галваностатски добијени 3Д дендрити бакра су се завршавали глобулама, указујући на формирање новог типа дендрита бакра. Прах бакра добијен не-електролитичком методом састојао се од агломерата приближно сферичних зрна. Преференцијална оријентација честица сребра и бакра се мењала од строге (111) у игличастим дендритима, до случајно оријентисаних кристалита у честицама са сферичном морфологијом (3Д дендрити, честице добијене не-електролитичким методама, карфиоласте честице), и (220) и (311) преференцијалне оријентације у карфиоластим честицама бакра добијеним галваностатским режимом. Анализирана је специфична површина и расподела величине честица прахова сребра и бакра, и утврђено је да прахови са сферичном морфологијом имају највећу специфичну површину и најуниформнију расподелу величине честица.

**КЉУЧНЕ РЕЧИ:** *прах; сребро; бакар; електролиза, хемијска синтеза; структура; морфологија; скенирајућа електронска микроскопија; рентгенско-дифракциона анализа.*

**НАУЧНА ОБЛАСТ:** *технолошко инжењерство*

**УЖА НАУЧНА ОБЛАСТ:** *хемија, хемијска технологија, хемијско инжењерство*

**УДК БРОЈ:** 539.26(043.3)  
621.762(043.3)  
66.087.7(043.3)  
669.22(043.3)  
669.3(043.3)

# CORRELATION BETWEEN STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF NANOSTRUCTURED METAL POWDERS OBTAINED BY CHEMICAL AND ELECTROCHEMICAL PROCESSES

## ABSTRACT

Morphologies of silver and copper powders obtained electrolytic and non-electrolytic methods of synthesis were correlated with their crystal structure. Morphology of electrolytically synthesized particles depended on regimes (potentiostatic and galvanostatic) and parameters of electrolysis (kind of electrolyte, overpotential and current density), and on nature of metals determined by values of the exchange current density and overpotential for hydrogen evolution. The following forms of Ag particles are obtained by electrolysis: granules, needles and the 2D fern-like dendrites (nitrate electrolyte), and the 3D pine-like dendrites (ammonium electrolyte). Ag particles composed of compact agglomerates of approximately spherical grains are obtained by chemical synthesis with hydrazine as reducing agent. Depending on amount of evolved hydrogen, 3D pine-like dendrites and cauliflower-like particles obtained by removing the deposits from the honeycomb-like structures are obtained by Cu potentiostatic electrolysis. The galvanostatically synthesized 3D Cu dendrites finished by globules, indicating formation of novel type of Cu dendrites. Cu powder obtained by non-electrolytic method consisted of agglomerates of approximately spherical grains. The preferred orientation of Ag and Cu particles changed from strong (111) in needles to the random oriented crystallites in the particles with spherical morphology (3D dendrites, non-electrolytically synthesized and cauliflower-like particles), and (220) and (311) preferred orientation in galvanostatically obtained cauliflower-like Cu particles. The specific surface area and the particle size distribution of Ag and Cu powders is analyzed and it was found that the largest the specific surface area and the most uniform the particle size distribution had particles with the spherical morphology.

**KEY WORDS:** *powder; silver; copper; electrolysis; chemical synthesis; structure; morphology; scanning electron microscope; X-ray diffraction analysis.*

**SCIENTIFIC FIELDS:** *technology engineering*

**SCIENTIFIC SUBFIELD:** *chemistry, chemical technology, chemical engineering*

**UDK NUMBER:** 539.26(043.3)  
621.762(043.3)  
66.087.7(043.3)  
669.22(043.3)  
669.3(043.3)

## САДРЖАЈ:

<b>1.</b>	<b>УВОД</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>ТЕОРИЈСКИ ДЕО</b>	<b>2</b>
<b>2.1.</b>	<b>Дефиниција праха и методе добијања</b>	<b>2</b>
<b>2.2.</b>	<b>Формирање прахова електролизом</b>	<b>4</b>
2.2.1.	Морфологија честица праха у зависности од густине струје измене и пренапетости за реакцију издвајања водоника	5
2.2.1.1.	<i>Група I, тзв. нормални метали</i>	6
2.2.1.2.	<i>Група II, тзв. интермедијарни метали</i>	8
2.2.1.3.	<i>Група III, тзв. инертни метали</i>	10
2.2.2.	Процеси електролизе из растопа - формирање MgO/Mg(OH) <sub>2</sub> електролизом растопљеног магнезијум(II)-нитрата-хексахидрата	10
2.2.3.	Формирање дендрита електрохемијским путем	11
2.2.3.1.	<i>Активне микроелектроде смештене унутар дифузионог слоја активне макроелектроде</i>	13
2.2.3.2.	<i>Основи формирања дендритичних талога</i>	15
2.2.3.3.	<i>Одређивање <math>\eta_i</math> и <math>\eta_c</math></i>	18
2.2.4.	Формирање структура налик пчелињем саћу	19
2.2.4.1.	<i>Основне поставке</i>	19
2.2.4.2.	<i>Механизам формирања структуре сличне пчелињем саћу - концепт "ефективне пренапетости"</i>	20
2.2.5.	Поређење потенциостатског и галваностатског режима електролизе у области формирања металних прахова	22
<b>2.3.</b>	<b>Добијање прахова хемијским поступцима</b>	<b>23</b>
2.3.1.	Добијање прахова у одсуству електричне струје	24
2.3.2.	Добијање металних прахова употребом различитих редукционих средстава	24
<b>2.4.</b>	<b>Карактеристике које дефинишу понашање металних прахова</b>	<b>27</b>
<b>2.5.</b>	<b>Карактеристике прахова сребра добијених електролитичким и не-електролитичким поступцима</b>	<b>29</b>
<b>2.6.</b>	<b>Карактеристике прахова бакра добијених електролитичким и не-електролитичким поступцима</b>	<b>30</b>
<b>3.</b>	<b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</b>	<b>32</b>
<b>3.1.</b>	<b>Добијање прахова сребра и бакра електролитичким и не-електролитичким поступцима</b>	<b>32</b>
3.1.1.	Добијање прахова сребра и бакра електролизом	32
3.1.2.	Добијање прахова сребра и бакра не-електролитичким поступцима	33
3.1.2.1.	<i>Добијање праха сребра поступком хемијске синтезе</i>	33
3.1.2.2.	<i>Праш бакра добијен не-електролитичким поступком</i>	34
<b>3.2.</b>	<b>Карактеризација честица металних прахова</b>	<b>34</b>
<b>3.3.</b>	<b>Одређивање средњег искоришћења струје за реакцију издвајања водоника (<math>\eta_{I, sr}(H_2)</math>)</b>	<b>35</b>



<b>4.</b>	<b>РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА</b>	37
<b>4.1.</b>	<b>Сребро</b>	37
4.1.1.	Електрохемијска карактеризација процеса електрохемијског таложења сребра	37
4.1.2.	Морфологије честица сребрног праха добијеног процесима електролизе и хемијске синтезе	39
4.1.2.1.	<i>Електролиза: потенциостатски режим</i>	39
4.1.2.2.	<i>Електролиза: галваностатски режим</i>	
4.1.2.3.	<i>Формирање праха хемијском синтезом</i>	44
4.1.3.	Рентгенско-дифракциона анализа прахова сребра добијених процесима електролизе и хемијске синтезе	44
4.1.3.1.	<i>Електролиза: потенциостатски режим</i>	44
4.1.3.2.	<i>Електролиза: галваностатски режим</i>	47
4.1.3.3.	<i>Формирање праха хемијском синтезом</i>	49
4.1.3.4.	<i>Анализа кристалне структуре дендрита сребра</i>	50
4.1.4.	Анализа специфичне површине и расподеле величине честица прахова сребра	51
4.1.4.1.	<i>Анализа специфичне површине добијених прахова сребра</i>	51
4.1.4.2.	<i>Анализа расподеле величине честица прахова сребра добијених различитим методама синтезе и условима електролизе</i>	51
<b>4.2.</b>	<b>Бакар</b>	54
4.2.1.	Електрохемијска карактеризација процеса електрохемијског таложења бакра	54
4.2.2.	Морфологије честица бакарног праха добијених електролитичким и не-електролитичким методама синтезе	56
4.2.2.1.	<i>Електролиза: потенциостатски режим</i>	56
4.2.2.2.	<i>Електролиза: галваностатски режим</i>	58
4.2.2.3.	<i>Морфологија бакарног праха добијеног не-електролитичким методама синтезе</i>	60
4.2.3.	Рентгенско-дифракциона анализа прахова бакра добијених електролитичким и не-електролитичким методама синтезе	61
4.2.3.1.	<i>Електролиза: потенциостатски режим</i>	61
4.2.3.2.	<i>Електролиза: галваностатски режим</i>	63
4.2.3.3.	<i>Не-електролитички добијен прах</i>	64
4.2.3.4.	<i>Анализа кристалне структуре дендрита бакра</i>	65
4.2.4.	Анализа специфичне површине и расподеле величине честица бакарног праха	66
4.2.4.1.	<i>Анализа специфичне површине добијених прахова бакра</i>	66
4.2.4.2.	<i>Анализа расподеле величине честица прахова бакра добијених различитим методама синтезе и условима електролизе</i>	66
<b>4.3.</b>	<b>Дискусија презентованих резултата</b>	68
<b>5.</b>	<b>ЗАКЉУЧАК</b>	75
<b>6.</b>	<b>ЛИТЕРАТУРА</b>	77

## **ПРИЛОЗИ**

91

БИОГРАФИЈА АУТОРА

ПУБЛИКОВАНИ РАДОВИ ИЗ ДИСЕРТАЦИЈЕ

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ВЕРЗИЈЕ  
ДОКТОРСКОГ РАДА

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

# 1. УВОД

Метални прахови се састоје од честица различитог облика и величине. Типичне форме прашкастих честица (синоними за прашкасте честице који се могу наћи у литератури: дисперзне, неправилне и наноструктуриране честице) су дендрити различитог облика, сфере, игле, филаменти, различите правилне и неправилне форме, сунђери, карфиоласте честице, компактни или дисперзни агломерати честица, итд. Облик прашкастих честица зависи од врсте метала и методе њихове синтезе. Величина честица се креће од неколико нанометара до неколико стотина микрометара.

Понашање прахова као скупа честица је одређено њиховим карактеристикама, у које се убрајају специфична површина, насипна маса, течљивост и расподела величине честица (*German, 1994; Pavlović i Popov, 2005*).

Постоје различите методе за производњу металних прахова. Иако не постоји јединствена класификација постојећих метода, све оне се могу сврстати у две групе: електролитичке и не-електролитичке методе. Метода која ће се применити зависи од морфологије честица коју је потребно добити, што је у блиској вези са каснијом применом произведеног праха.

Углавном исти параметри утичу на морфологију и електролитички и не-електролитички синтетизованих металних прахова, а то су: природа метала, тип раствора, температура, рН, присуство комплексирајућих и пуферских додатака, тип субстрата, итд. (*Popov i dr., 2016a; Djokić, 2012*). Ова сличност параметара може да проузрокује и сличност у морфологијама електролитички и не-електролитички синтетизованих честица.

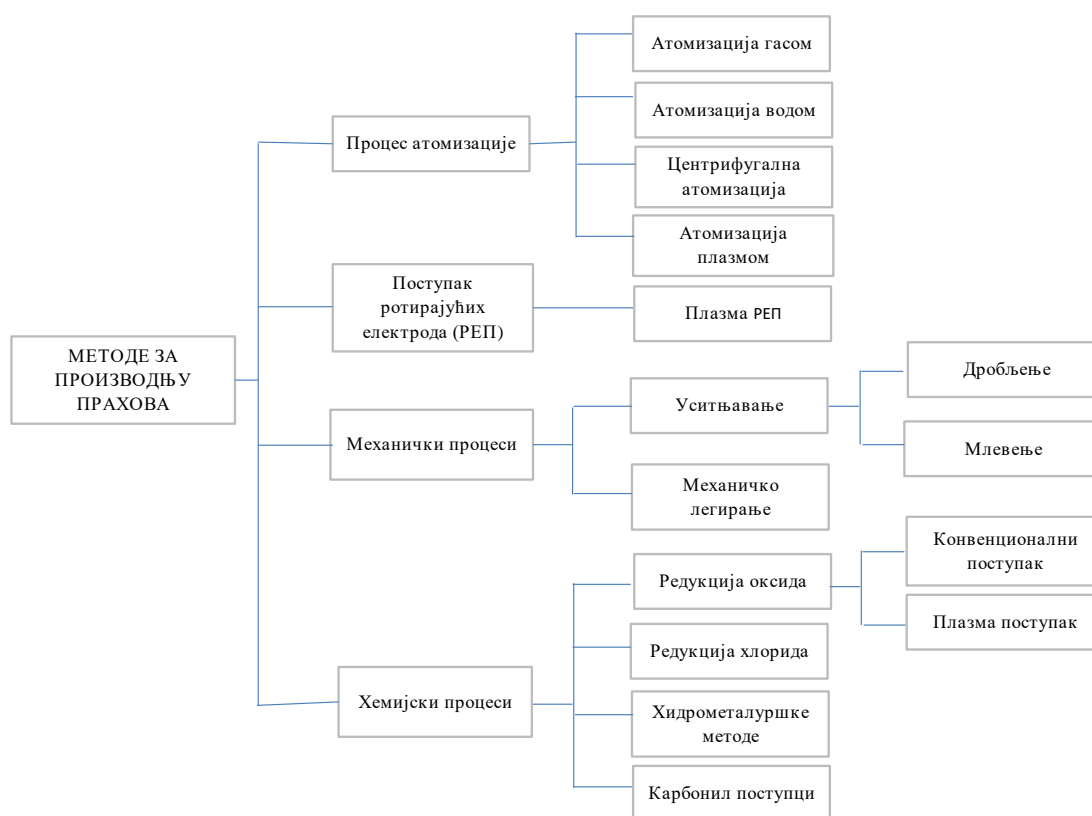
Захваљујући својим изузетним карактеристикама, прахови сребра и бакра спадају у технолошки најзначајније металне прахове. И док је морфологија прашкастих честица сребра и бакра релативно добро испитана, не постоје прецизни подаци о њиховој кристалној структури. Циљ ове докторске дисертације је да се морфологија прашкастих честица сребра и бакра добијених различитим методама синтезе корелише са њиховом кристалном структуром на полуквантитативном нивоу, применом нове методологије засноване на анализи података добијених рентгенско-дифракционом анализом. Такође ће се анализирати утицај морфологије прашкастих честица бакра и сребра на специфичну површину и расподелу величине честица, као две битне карактеристике које дефинишу понашање металних прахова као скупине честица.

## 2. ТЕОРИЈСКИ ДЕО

### 2.1. ДЕФИНИЦИЈА ПРАХА И МЕТОДЕ ДОБИЈАЊА

Прахови метала привлаче пажњу научне и технолошке заједнице због њихове широке примене у скоро свим гранама индустрије. Прахови се састоје од чврстих честица величине испод 1000  $\mu\text{m}$ . Честица је дефинисана као најмања јединица праха. Честице праха могу имати различите облике и величине, док прахови, као скуп честица, показују више или мање исте карактеристике уколико су формиран под истим условима електролизе, и ако је манипулација добијеног прашкастог талоба након завршеног процеса увек извршена на исти начин (*German, 1994; Pavlović i Popov, 2005*).

Бројни стандардни поступци производње прахова су развијени у циљу задовољења све веће потражње за металним прахом високе чистоће (*Antony i Reddy, 2003*). Премда у литератури постоји различита класификација метода за производњу металних прахова, сви поступци се могу груписати у следеће методе: механичке, хемијске, електролитичке, поступци ротирајућих електрода (РЕП) и атомизација течног метала (*German, 1994*). На слици 2.1 је дат схематски приказ метода за производњу металних прахова (*Antony i Reddy, 2003*).



Слика 2.1. Различите методе за производњу металних прахова (*Antony i Reddy, 2003*)

**Атомизација** је поступак за производњу металних прахова који се одвија у два корака. Најпре долази до разградње течног метала на ситне капљице, при чему су капљице течности добијене од почетне релативно велике запремине течности. Енергија неопходна за разградњу течног метала се добија помоћу гасних и водених млазева велике брзине, центрифугалне силе и помоћу плазме. На основу врсте енергетског извора, процес атомизације је могуће поделити на: атомизацију гасом, атомизацију водом, центрифугалну атомизацију и атомизацију плазмом. У другом кораку, добијене капљице настале разградњом

течног метала минимизирају своју површинску енергију формирањем сфера и даље очвршћавањем. Брзина и ефикасност процеса зависи од површинског напона растопљеног метала и температуре прегрејаних растопљених капљица (*Grenier, 1998*).

**Поступак ротирајућих електрода (РЕП)** је развијен у шездесетим годинама прошлог века (*Miller, 1997*) и надограђен у седамдесетим, заменом електричног лука као топлотног извора са плазмом. Овако надограђени поступак је познат као плазма ротирајући електродни процес (ПРЕП). У РЕП процесу, ротирајућа електрода се топи помоћу електричног лука или високо температурном плазмом. Помоћу спољашњег мотора, постиже се брзина ротирања електроде већа и од 50000 обртаја у минути (*Božić i dr., 1998*). Растопљене капљице су избачене са електродне површине центрифугалним силама и пресецају млаз гаса који је распоређен око обода електроде.

**Механички процеси** обухватају процесе уситњавања и механичког легирања. Мале честице се производе од већих честица механичким силама у процесу уситњавања. Процеси устињавања обухватају процесе дробљења и млевења. Сировине подлежу претходној обради да би постале крхке и тако повећале ефикасност процеса у циљу добијања захтеваних специфичних карактеристика праха. Механичко легирање је сув високоенергетски процес за производњу финих композитних металних прахова са контролисаном микроструктуром. Овај процес подразумева поновљено спајање и уситњавање мешавине металних и неметалних прахова у високо активационим млиновима. Механичко легирање је повољно за производњу легура чији су елементи превише реактивни или непогодни за технике металургије топлења или директне хемијске синтезе. Захваљујући овој техници, развијене су високе температурне легуре са додатком титана, легуре ниске густине са додацима магнезијума и легуре изузетно ниске густине са додатком литијума (*Benjamin, 1990; Sago i dr., 1997*).

**Хемијске методе** укључују производњу металних прахова редукијом металних оксида или хлорида, преципитацијом из раствора (хидрометалургија) и термичком разградњом (карбонилни поступак).

**1) Редукија оксида:** овим поступком се оксидне руде метала редукују водоником, угљен-моноксидом и дисоцираним гасовитим амонијаком, како би се произвели прахови гвожђа, кобалта, бакра, волфрама и молибдена на комерцијалном нивоу. Коришћењем неколико врста млинова за оксидне руде и уз контролу редуковане атмосфере и времена обраде, могуће је произвести прах са контролисаном величином честица који се лако обрађује и синтерује. Данас се користе и процеси производње прашкастих метала из оксида применом плазма технологије. Коришћењем плазма реактора, ултра фини прах магнезијума и алуминијума се производи из оксида  $MgO$  и  $Al_2O_3$  (*Antony i Reddy, 2003; White i dr., 2000*).

**2) Хидрометалуршки процеси:** овим поступком се производе прахови редукијом из раствора соли. Водоник под притиском и течни редукициони агенси се користе за редукију метала из раствора соли. Крајњи облик и величина честица зависи од врсте редукиционог агенса и карактеристика коришћеног раствора. У току преципитације контролишу се следећи фактори: концентрација соли у раствору, запремина редукиционог агенса, врста раствора соли, температура, рН вредност, време, брзина мешања, вискозитет раствора, дисперзионо средство и концентрација присутних нечистоћа (*Yukimasa i Takemori, 1989*). Шеритовим процесом се производи високо чисти прах никла без примеса и ватросталних честица, процесом редукије из раствора амонијум-сулфата коришћењем водоника као редукиционог средства. Добијени прахови никла су сферични у распону величине од 1-10  $\mu m$  (*Clegg i Horn, 1986*).

**3) Карбонилни поступци:** овим поступком се производе прахови гвожђа и никла. Карбонилни поступак обухвата процесе термичке разградње металног карбонила у циљу добијања прахова високе чистоће. Поступак за добијање карбонил никла у праху је познат као Мондов процес (*Alagheband i Brown, 1998*). Прах карбонил никла се користи за

производњу синтерованих плоча са високом порозношћу и добром механичком чврстоћом за алкалне батерије (*Iwai i Yasuda, 1985*).

**4) Редуција хлорида:** овим поступком се добија прах гвожђа редуцијом гвожђе(II)-хлорида са водоником. Након третмана аутомобилских каросерија хлороводоничном киселином у циљу одстрањивања нечистоћа,  $\text{FeCl}_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  се брикетира и редукује водоником и добијени производ се меље до форме праха. Овако произведени прах је чистоте 99,4 %, који има добру компактност и могућност обликовања (*Yukimasa i Takemori, 1989*). Такође, и титан се производи редуцијом титан(IV)-хлорида са магнезијумом применом Кроловог процеса (*Gerdemann i dr., 1997*).

**Процеси електролизе** се такође широко користе за производњу металних прахова. Талог произведен на катоди током процеса електролизе се периодично уклања са електродне површине, при чему се метал добија у прашкастом облику. Од свих метала, бакарни прах се најчешће добија електролитичким путем (*Antony i Reddy, 2003*).

## 2.2. ФОРМИРАЊЕ ПРАХОВА ЕЛЕКТРОЛИЗОМ

Метални прахови се могу добити како електролизом из водених електролита, тако и електролизом из растопа. Иако се већина металних прахова добија електролизом из растопа соли, сем бакра, још неки технолошко важни прахови, као што су прахови гвожђа и никла, производе се електролизом из водених раствора (*Calusaru, 1979*). Електролитички поступак добијања праха је економичан, са ниским капиталним улагањима и оперативним трошковима. Главне предности ове методе су висока чистота произведеног праха који се лако пресује и синтерује и ниски садржај кисеоника у произведеном праху (*German, 1994; Pavlović i Popov, 2005*). Добијање прахова електролизом представља еколошки прихватљиву методу у односу на остале не-електролитичке методе (*Orhan i Napci, 2010*).

Дендрити су најчешћи облик електрохемијски произведених честица металних прахова (*Popov i dr., 2002a, 2016a*). Сем дендрита, остали типови честица који се формирају електролизом су карфиоластог, сунђерастог игличастог облика, у облику жица на микро и нано нивоу, у облику различитих правилних и неправилних кристалних облика, грануле, честице у облику паучине, филаменти, итд. У току електролизе, честице праха спонтано падају са електродне површине, или се уклањају отресањем или на неки сличан начин. У овој дисертацији, сви електрохемијски добијени дисперзни талози пре отресања са електродне површине ће се третирали као прахови.

Прахови метала се формирају и потенциостатским и галваностатским режимима електролизе (*Pavlović i Popov, 2005; Popov i dr., 2002a; Nikolić i Popov, 2012*). У галваностатском режиму електролизе, сви метали који се могу електрохемијски таложити показују тенденцију да се појаве у облику праха код густина струје већих од критичне вредности која је једнака граничној дифузионој густини струје (*Nikolić i Popov, 2012; Ibl, 1962*). У потенциостатском режиму електролизе, метали се електрохемијски таложу у облику праха на пренапетостима унутар платоа граничне дифузионе густине струје, као и на вишим пренапетостима ван платоа (*Nikolić i Popov, 2012*). Осим константних режима електролизе, прахови метала се могу добијати и периодично променљивим режимима електролизе, као што су режими пулсирајуће пренапетости (ПП), пулсирајуће струје (ПС) и реверсне струје (РС) (*Nikolić i Popov, 2012; Popov i dr., 2002a; Popov i Pavlović, 1993*).

### 2.2.1. Морфологија честица праха у зависности од густине струје измене и пренапетости за реакцију издвајања водоника

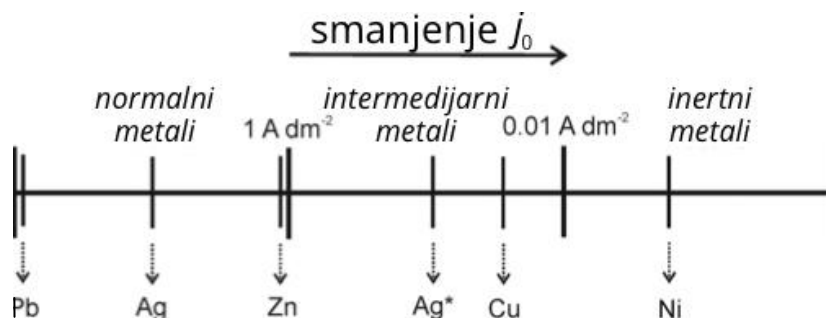
Облик електрохемијски исталожених честица праха зависи од режима и услова електролизе, као што су примењена густина струје или пренапетост, врста и састав електролита, тип радне електроде, температура и време електролизе, присуство специфичних супстанци у електролитима, мешање електролита, и од природе метала. У зависности од густине струје измене,  $j_0$ , тачке топљења,  $T_m$ , и пренапетости за реакцију издвајања водоника, метали се могу класификовати у три групе (*Winand, 1994; Kozlov i Bicelli, 1999*):

(А) **Група I, тзв. нормални метали:** ова група метала је окарактерисана високим вредностима  $j_0$  ( $j_0 > 1 \text{ A dm}^{-2}$ ), ниским  $T_m$ , и високим пренапетостима за реакцију издвајања водоника. Типични представници ове групе метала су: олово, калај, кадмијум, талијум, жива, цинк и сребро (када се таложи из основних електролита).

(Б) **Група II, тзв. интермедијарни метали:** ова група је окарактерисана нижим вредностима за  $j_0$  ( $10^{-2} < j_0 < 1 \text{ A dm}^{-2}$ ) и пренапетостима за реакцију издвајања водоника од нормалних метала. Типични представници ове групе метала су: бакар, злато и сребро (када се таложи из комплексних електролита).

(В) **Група III, тзв. инертни метали:** ова група метала је окарактерисана ниским  $j_0$  ( $10^{-12} < j_0 < 10^{-2} \text{ A dm}^{-2}$ ), високим  $T_m$  и веома ниским пренапетостима за реакцију издвајања водоника. Типични представници ове групе метала су: гвожђе, кобалт, никал, манган, хром и платина.

На слици 2.2 је дат приказ положаја метала на скали густине струје измене за неке од типичних метала из сваке од горе поменутих група.



Слика 2.2. Релативни положај метала на скали опадајуће густине струје измене (*Nikolić, 2020*)

У табели 2.1 су дате вредности густине струје измене за наведене метале.

Табела 2.1. Вредности густине струје измене за неке технолошки важне метале

Група метала	Врста метала	Густина струје измене, $j_0 / \text{A dm}^{-2}$	Референца:
Нормални метали	Pb	$j_0 \rightarrow \infty$	<i>Nikolić i dr., 2017a</i>
	Ag	100 – 700	<i>Fetter, 1967</i>
	Zn	1,84 – 8,8; 0,8 – 37	<i>Nikolić i dr., 2017b, Bockris i dr., 1972</i>
Интермедијарни метали	Ag (амонијачни електролит)	0,025	<i>Popov i dr., 1983</i>
	Cu	0,011 – 0,032	<i>Popov i dr., 1997, 2002a</i>
Инертни метали	Ni	$1,6 \times 10^{-7}$	<i>Popov i dr., 1997, 2002a</i>

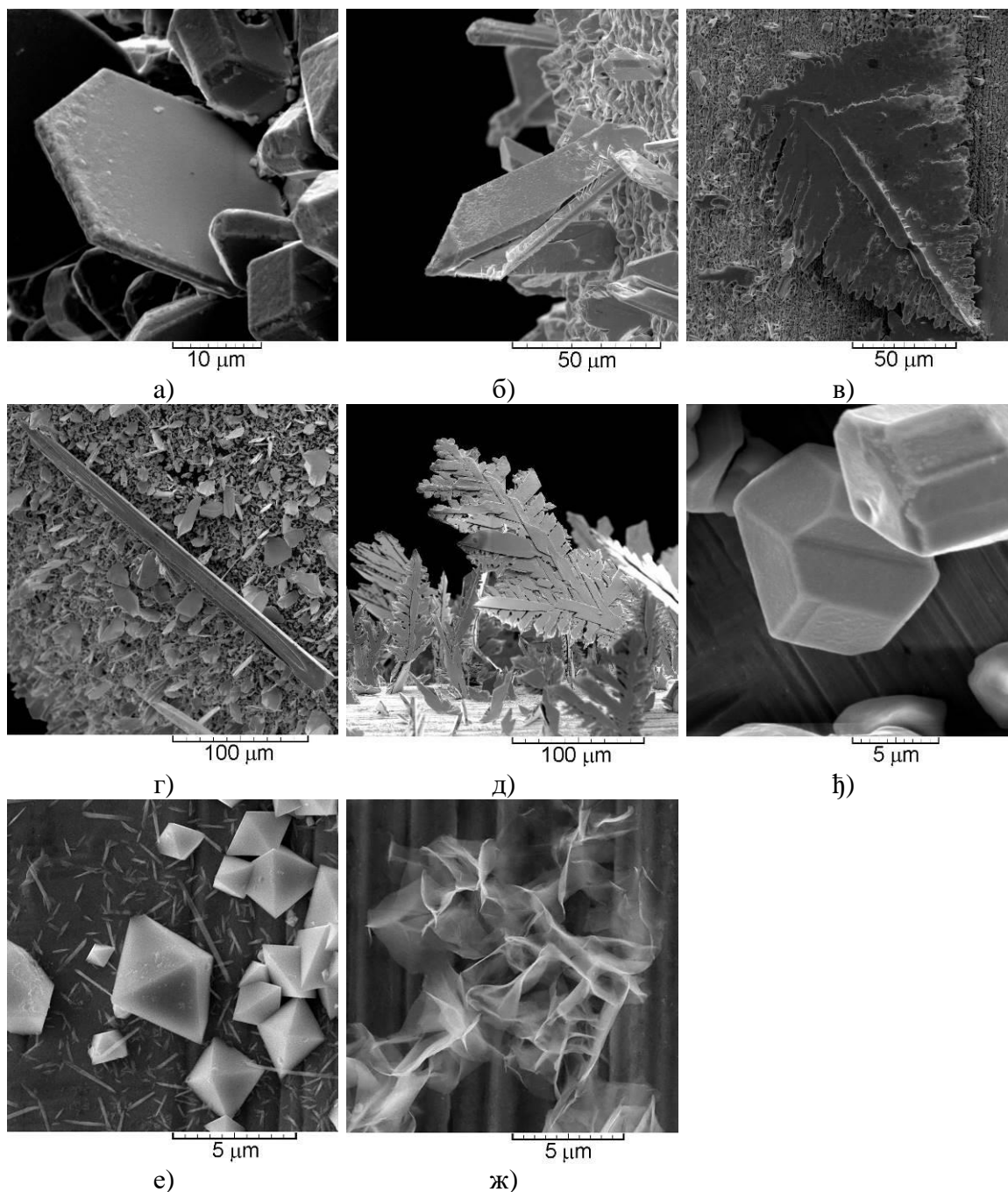
### 2.2.1.1. Група I, тзв. нормални метали

Због високих вредности густине струје измене,  $j_0$ , процеси електрохемијског таложења *нормалних метала* припадају брзим електрохемијским процесима који омогућавају формирање прахова на релативно ниским пренапетостима (Popov *i dr.*, 2002a). Не постоји јединствени и прецизни начин за одређивање густине струје измене ових метала, и помоћни начини су предложени за њихову процену (Nikolić *i dr.*, 2017a, 2017b; Bockris *i dr.*, 1972). Анализом слике 2.2 и података из табеле 2.1 се може запазити да олово и цинк представљају граничне случајеве за ову групу метала. Олово је метал са највећом вредношћу густине струје измене која тежи бесконачности ( $j_0 \rightarrow \infty$ ), док је цинк метал чија се вредност густине струје измене приближава вредностима за метале из групе интермедијарних метала.

На слици 2.3 су приказане типичне дисперзне или прашкасте форме олова добијене електролизом из водених електролита различитог састава и врсте.

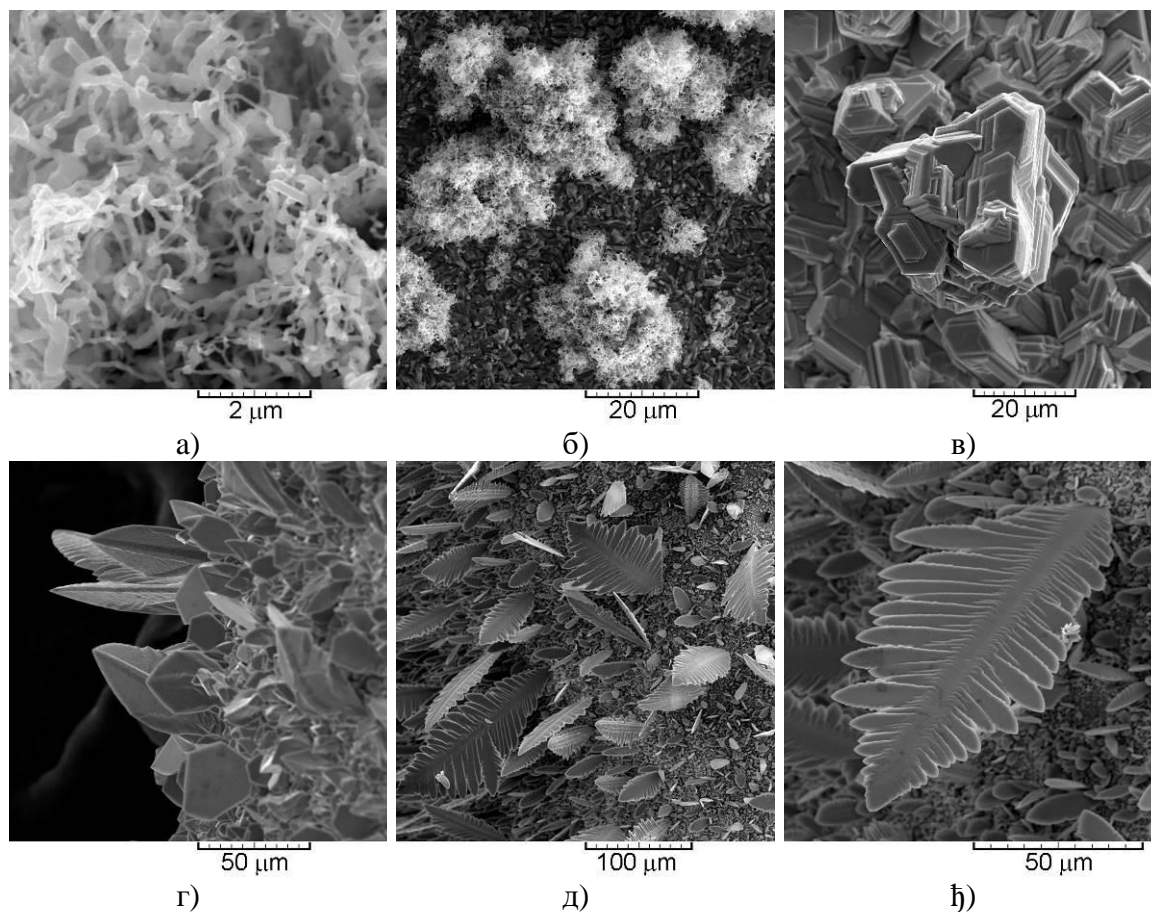
Електрохемијским таложењем олова се добијају следеће дисперзне или прашкасте форме: регуларни хексагонални кристали (слика 2.3а), кристали неправилног облика (слика 2.3б), дводимензионални (2Д) дендрити налик папрати (слика 2.3в), игличасти дендрит (слика 2.3г), веома разгранати 2Д дендрити налик папрати (слика 2.3д), грануле (слике 2.3ђ и 2.3е), и честице налик паучини (слика 2.3ж). Облик хексагоналних кристала формираних у омској контроли електрохемијског таложења не зависи од врсте електролита, док облик дендрита формираних у дифузионој контроли строго зависи од врсте електролита (Nikolić *i dr.*, 2013a, 2014a). Дендрити добијени из комплексних електролита су били далеко разгранатије структуре од оних добијених из основних електролита (слике 2.3в и 2.3д). Без обзира на различиту морфологију дендритичних честица, кристали олова су у њима били предоминантно оријентисани у (111) равни (Nikolić *i dr.*, 2013b, 2018).





Слика 2.3. Типичне форме добијене процесима електрохемијског таложења олова из 0,10 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  у 0,50 М  $\text{NaNO}_3$ : а) регуларни хексагонални кристал (Nikolić *i dr.*, 2016a), б) кристали неправилног облика (Nikolić *i dr.*, 2016a), в) 2Д дендрит налик папрати (Nikolić *i dr.*, 2016a), г) игличасти дендрит (Nikolić *i dr.*, 2016a), д) веома разгранат 2Д дендрит налик папрати (Nikolić *i dr.*, 2014a), њ) и е) грануле (Nikolić *i dr.*, 2015b) и ж) честице налик паучини (Nikolić *i dr.*, 2016b)

На слици 2.4 су приказане главне дисперзне форме цинка добијене електрохемијским таложењем из алкалног електролита.



Слика 2.4. Дисперзне форме цинка добијене електрохемијским таложењем цинка из 0,40 М ZnO у 6,0 М КОН: а) филаменти ( $\eta = 25$  mV), б) честице налик маховини ( $\eta = 25$  mV), в) велика неправилна зрна ( $\eta = 65$  mV), г) мешавина 2Д дендрита и неправилних кристала ( $\eta = 150$  mV), д) и е) 2Д дендрити налик папрати ( $\eta = 225$  mV);  $\eta$  је пренапетост (Nikolić *i dr.*, 2017b)

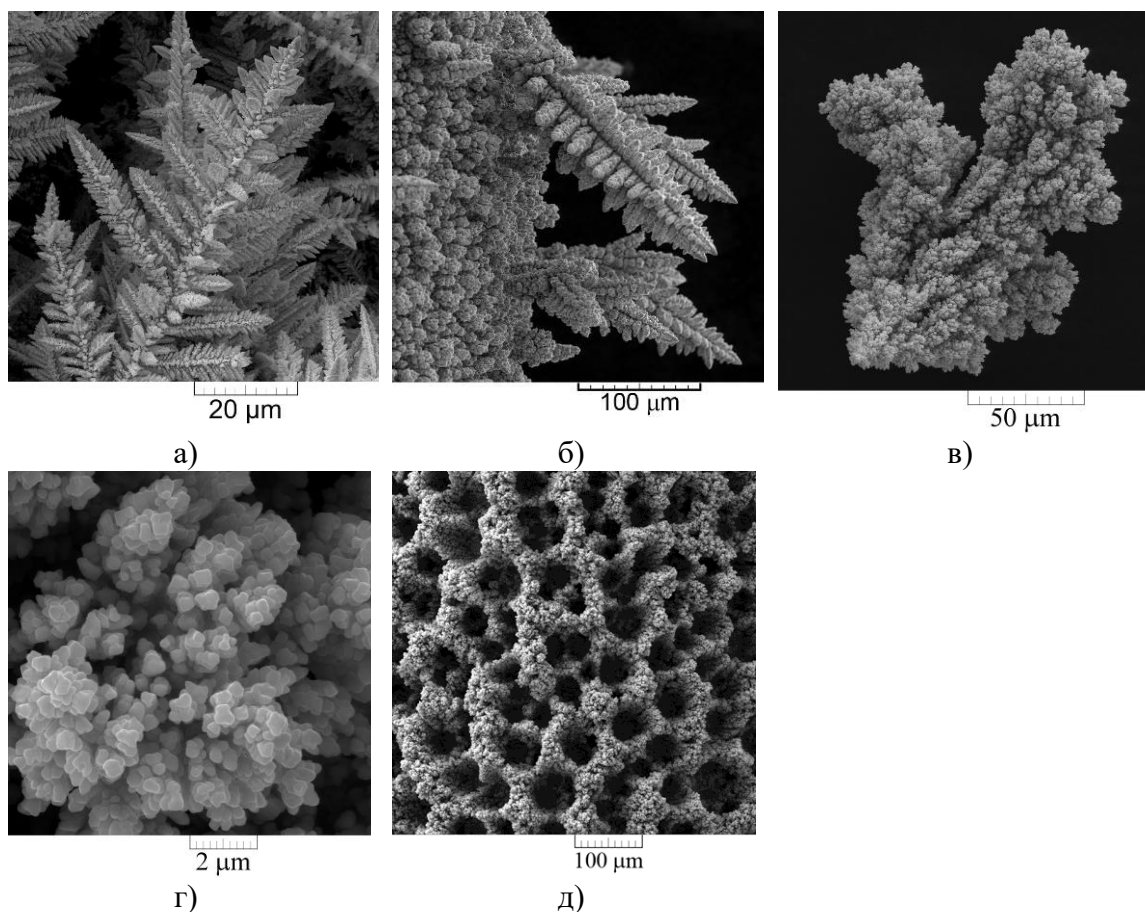
Филаменти (слика 2.4а), груписани у сунђерасте или честице налик маховини (слика 2.4б), велика неправилна зрна (слика 2.4в), 2Д дендрити и кристали неправилног облика (слика 2.4г), као и 2Д дендрити налик папрати се формирају процесима електрохемијског таложења цинка из алкалног електролита.

### 2.2.1.2. Група II, тзв. интермедијарни метали

Као што је већ наведено у уводу овог поглавља, ова група метала је окарактерисана умереним вредностима густине струје измене и нижим пренапетостима за реакцију издвајања водоника. Два типа прашкастих честица су формирана процесима електрохемијског таложења ове групе метала: веома разгранати тродимензионални (3Д) дендрити налик стаблу бора (слике 2.5а и 2.5б) и карфиоласте честице (слике 2.5в и 2.5г).

На први поглед се може видети да су 3Д дендрити налик стаблу бора били приметно разгранатије структуре и потпуно различитије форме од 2Д дендрита налик папрати који су карактеристика *нормалних метала*. Такође, јасно је да су дендрити сребра добијени из амонијачног електролита и бакра били веома слични једни другима на макро нивоу. Сличност показаних дендрита са дендритима злата (Lv *i dr.*, 2013) и сребра добијених из других типова комплексних електролита (Han *i Liu*, 2012) јасно указује да су 3Д дендрити налик стаблу бора типичан облик дендрита који карактерише групу *интермедијарних метала*. Дендрити овог типа се састоје од стабла и грана које су налик кукурузним

клиповима. Третман 3Д дендрита бабра применом ултразвука (*Nikolić i Popov, 2010; Nikolić i dr., 2008*) је показао да форме налик кукурузном клипу представљају основни елемент који изграђује овај тип дендрита. Ове форме су се састојале од малих агломерата приближно сферичних зрна.



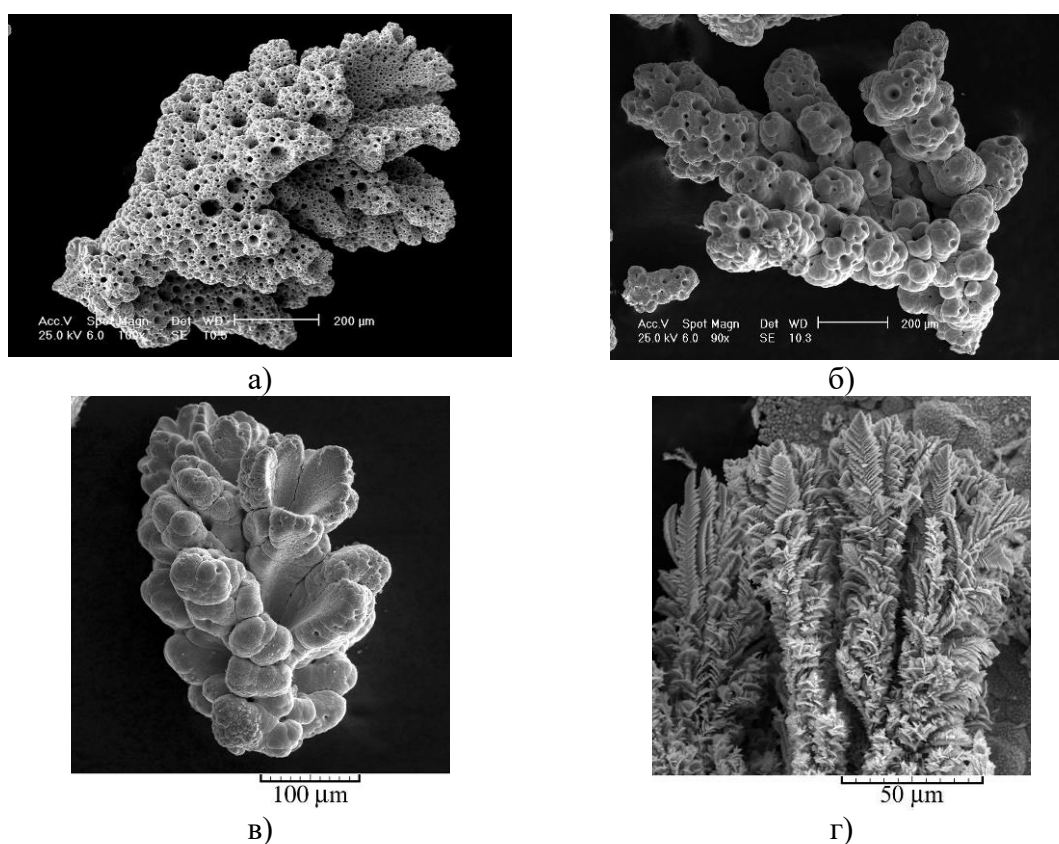
Слика 2.5. Типичне прашкасте форме сребра и бабра као типичних представника групе интермедијарних метала: а) 3Д дендрит сребра налик стаблу бора (*Nikolić, 2020*), б) 3Д дендрит бабра налик стаблу бора (*Nikolić i dr., 2008*), в) и г) карфиоласте честице и д) структура налик пчелињем саћу (*Nikolić i dr., 2014 b*)

Карфиоласте честице (слика 2.5в и 2.5г) се формирају у условима интензивног издвајања водоника који доводи до потпуне инхибиције дендритичног раста. Настале су отресањем талоба са електролитички произведених структура налик пчелињем саћу (слика 2.5д). У структурама налик пчелињем саћу, карфиоласте честице су њен конститутиван елемент и изграђене су од малих агломерата приближно сферичних зрна формираних око рупа насталих од одвојених мехурова водоника. Овај тип честица је формиран код бабра, али не и код сребра, зато што је реакција издвајања водоника на бакарној електроди бржа него на сребрној електроди, тако да у случају Ag нема издвајања водоника чак и на пренапетости од 1000 mV vs. Ag референтна електрода (*Djokić i dr., 2011; Nikolić i dr., 2014b*), за разлику од бабра где је на пренапетости од 1000 mV vs. Cu референтна електрода, издвајање водоника тако интензивно да доводи до формирања структура налик пчелињем саћу.

У случају бабра, до реакције издвајања водоника као паралелне реакције при електролизи бабра долази на пренапетости која припада платоу граничне дифузионе густине струје, при чему повећање пренапетости интензивира ову реакцију, доводећи до формирања структура налик пчелињем саћу на пренапетостима ван платоа граничне дифузионе густине струје (на пример, на 1000 mV vs. Cu референтна електрода).

### 2.2.1.3. Група III, тзв. инертни метали

Услед веома ниских пренапетости за реакцију издвајања водоника, електрохемијско таложење метала из групе *инертних метала* се одвија паралелно са реакцијом издвајања водоника у целој области густина струје и потенцијала или пренапетости. Сунђераста форма, као она показана на слици 2.6а која показује честицу никла, је типичан облик прашкастих честица ове групе метала. Формирана је у условима интензивног издвајања водоника које доводи до потпуне инхибиције дендритичног раста. Састоји се од рупа формираних од одвојених мехурова водоника окружених карфиоластим агломератима приближно сферичних зрна. На први поглед се може запазити да сунђерасте честице имају структуру налик пчелињем саћу. Облик ових честица је искључиво одређен интензивним издвајањем водоника и на њихов облик не утиче тип електролита (*Popov i dr., 2016a; Jović i dr., 2012, 2006a, 2006b, 2007*). Такође, не постоји разлика у облику сунђерастих честица међу металима из ове групе (слика 2.6б - кобалт и слика 2.6в - гвожђе). У неким случајевима, дендритични раст је још увек могућ код ове групе метала, као што се може видети са слике 2.6г.

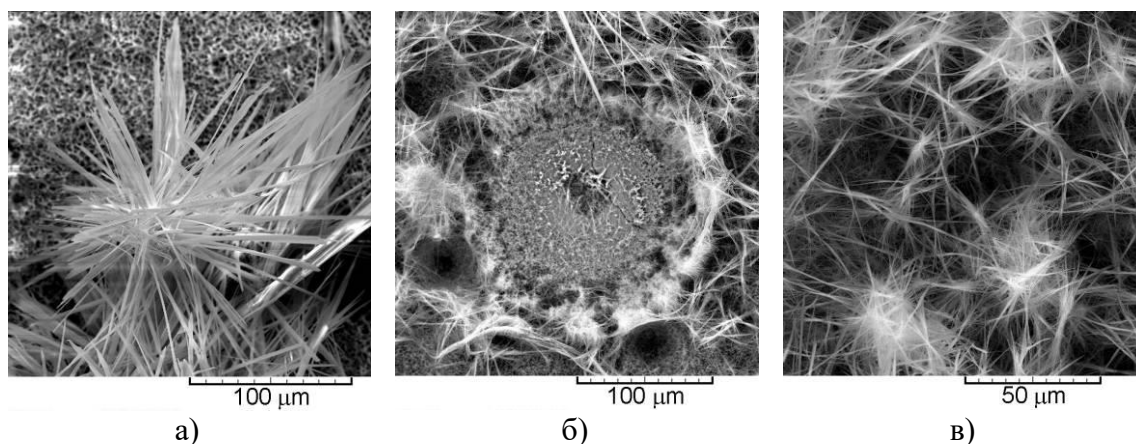


Слика 2.6. Типичне прашкасте честице метала из групе инертних метала: а) сунђераста честица никла (*Nikolić i dr., 2018*), б) сунђераста честица кобалта (*Popov i dr., 2016a*), в) сунђераста честица гвожђа (*Popov i dr., 2016a*) и г) 3Д дендрит кобалта (*Maksimović i dr., 2015; Popov i dr., 2016a*)

### 2.2.2. Процеси електролизе из растопа – формирање $MgO/Mg(OH)_2$ електролизом растопљеног магнезијум(II)-нитрата-хексахидрата

Рентгенско-дифракционом анализом је показано да се мешавина  $MgO/Mg(OH)_2$  добија електролизом растопљеног магнезијум(II)-нитрата-хексахидрата (*Cvetković i dr., 2018, 2019; Vukićević i dr., 2018*). Веома дуге игличасте форме које су често груписане у агрегате налик цветовима и рупе формиране од одвојених мехурова водоника се формирају овим поступком

електролизе (слика 2.7). Величина рупа се смањивала док се њихов број повећавао са повећањем пренапетости електрохемијског таложења.



Слика 2.7. Морфологије  $\text{MgO/Mg(OH)}_2$  талога добијеног електролизом растопљеног магнезијум(II)-нитрата хексахидрата: а) игличате форме груписане у агрегат налик цвету, и типови рупа добијени на различитим пренапетостима електрохемијског таложења: б)  $\eta = 200$  mV и в)  $\eta = 1000$  mV (Cvetković *et al.*, 2018)

### 2.2.3. Формирање дендрита електрохемијским путем

Једначина за катодну поларизациону криву која описује равну или велику сферичну електроду од масивног метала се дефинише једначином (2.1) (Popov *et al.*, 2016a):

$$j = \frac{j_0(f_c - f_a)}{1 + \frac{j_0 f_c}{j_L}} \quad (2.1)$$

где су:  $j$ ,  $j_0$  и  $j_L$  густина струје, густина струје измене и гранична дифузиона густине струје, респективно и

$$f_c = 10^{\frac{\eta}{b_c}} \quad (2.2)$$

$$f_a = 10^{-\frac{\eta}{b_a}} \quad (2.3)$$

где су:  $b_c$  и  $b_a$  катодни и анодни Тафелови нагиби и  $\eta$  је пренапетост. Једначина (2.1) је модификована за употребу у електрохемијском таложењу метала узимајући катодну густину струје и пренапетост као позитивне, и под претпоставком да се концентрациона зависност  $j_0$  може занемарити (Popov *et al.*, 2002a, 2010; Diggle *et al.*, 1969).

Познато је (Diggle *et al.*, 1969) да електрохемијски процеси на микроелектродама у раствору могу бити под активационом контролом на пренапетостима које одговарају платоу граничне дифузионе густине струје макроелектроде. За стационарну сферичну дифузију, гранична дифузиона густина струје,  $j_{L,sp}$  је дата једначином:

$$j_{L,sp} = \frac{nFDC_0}{r} \quad (2.4)$$

док је за стационарну линеарну дифузију,  $j_L$  дата једначином:

$$j_L = \frac{nFDC_0}{\delta} \quad (2.5)$$

где  $n$  представља број размењених електрона,  $F$  је Фарадејева константа ( $\text{y A s mol}^{-1}$ ),  $D$  је коефицијент дифузије ( $\text{y m}^2 \text{s}^{-1}$ ) и  $C_0$  је почетна концентрација јона метала који се таложи ( $\text{y mol m}^{-3}$ ),  $r$  је полупречник сферичне микроелектроде ( $\text{y m}$ ) и  $\delta$  је дебљина дифузионог слоја макроелектроде ( $\text{y m}$ ). На основу једначина (2.4) и (2.5) следи:

$$\frac{j_{L,sp}}{j_L} = \frac{\delta}{r} \quad (2.6)$$

Димензије електроде око које се може успоставити хидродинамички дифузиони слој су знатно мање од њеног полупречника, и таква електрода се може разматрати као макроелектрода. Електрода, углавном сферичног облика, чији дифузиони слој је једнак њеном полупречнику, задовољава услов:

$$\delta \gg r \quad (2.7)$$

и може да се разматра као микроелектрода (*Barton i Bockris, 1962*).

На основу једначине (2.1) за услове

$$f_c \gg f_a \quad \text{и} \quad \frac{j_0 f_c}{j_L} \gg 1 \quad (2.8)$$

катодни процес на макроелектроди улази у потпуну дифузиону контролу, тј. важи да је:

$$j \cong j_L \quad (2.9)$$

Истовремено, катодна густина струје на сферичној микроелектроди,  $j_{sp}$ , је:

$$j_{sp} = \frac{j_0(f_c - f_a)}{1 + \frac{j_0 f_c}{j_{L,sp}}} \quad (2.10)$$

или ако се узме у обзир једначина (2.6)

$$j_{sp} = \frac{j_0(f_c - f_a)}{1 + \frac{j_0}{j_L} \cdot \frac{r}{\delta} \cdot f_c} \quad (2.11)$$

Ако је услов (2.8) испуњен, и ако је:

$$\frac{r}{\delta} \rightarrow 0 \quad (2.12)$$

тада, једначина (2.11) се може написати у облику:

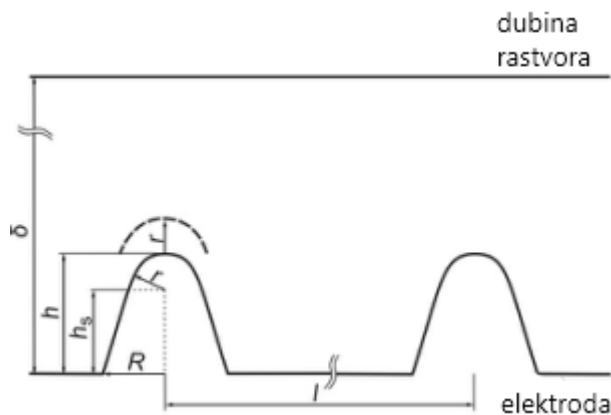
$$j = j_0 f_c \quad (2.13)$$

То значи да процес на микроелектроди смештеној дубоко у раствору може да буде под пуном активационом контролом, док је на истој пренапетости исти тај процес на макроелектроди под пуном дифузионом контролом.

Различито понашање процеса на макроелектродама и микроелектродама под истим условима електрохемијског таложења узрокује настајак игличастих и дендритичних талоба.

### 2.2.3.1. Активне микроелектроде смештене унутар дифузионог слоја активне макроелектроде

На слици 2.8 је дат схематски приказ неправилности или избочине на електродној површини која је дубоко укопана у дифузионом слоју, и за које важе услови линеарне дифузије ка равном делу електродне површине (*Popov i dr., 1996, 2007, 2010, 2012, 2016b*). Избочине или неправилности, а посебно њихови врхови, представљају микроелектроде које су формиране на макроелектроди унутар дифузионог слоја.



Слика 2.8. Схематски приказ параболне површинске избочине;  $h$  је висина избочине у односу на равни део површине електроде,  $h_s$  је одговарајућа висина дела избочине,  $r$  је полупречник врха избочине,  $R$  је полупречник основе избочине,  $\delta$  је дебљина дифузионог слоја, и важи услов да је  $\delta \gg h$  и  $l \gg R$ , где је  $l$  растојање између две избочине (*Popov i dr., 2016b*)

На бочној страни избочине, гранична дифузиона густина струје,  $j_{L,s}$ , је дата једначином:

$$j_{L,s} = \frac{nFDC_0}{\delta - h_s} = j_L \frac{\delta}{\delta - h_s} \quad (2.14)$$

Јасно је да једначина (2.14) важи ако висина избочине не утиче на спољну границу дифузионог слоја, уз услов да се може занемарити могући бочни или латерални дифузиони флуks. На врху избочине, овај флуks се не може занемарити, и важи претпоставка да се формира сферични дифузиони слој око врха избочине. У том случају, сферична дифузиона густина струје око врха избочине,  $j_{L,tip}$  се може представити једначином (*Popov i dr., 1996*):

$$j_{L,tip} = \frac{nFDC^*}{r} \quad (2.15)$$

где је  $C^*$  концентрација метала који се таложи на растојању  $r$  од врха избочине, под претпоставком да се око врха избочине формира сферични дифузиони слој дебљине једнаке полупречнику избочине (*Barton i Bockris, 1962*). Ако је испуњен услов да је  $R > \delta$ , тада се сферични дифузиони слој око врха избочине не може формирати и тада важи једначина (2.16):

$$j_{L,tip} = \frac{nFDC_0}{\delta - h} \quad (2.16)$$

Ако је електрохемијско таложење на макроелектроди под пуном дифузионом контролом, тада је расподела концентрације  $C$  унутар линеарног дифузионог слоја дата једначином (*Diggle i dr., 1969*):

$$C = C_0 \frac{h}{\delta} \quad (2.17)$$

где је  $0 \leq h \leq \delta$ .

Према томе,

$$C^* = C_0 \frac{h+r}{\delta} \quad (2.18)$$

и

$$j_{L,\text{tip}} = j_L \left( 1 + \frac{h}{r} \right) \quad (2.19)$$

на основу једначина (2.5), (2.15) и (2.18).

Полупречник врха параболичне избочине је дат једначином (*Barton i Bockris, 1962; Despić i dr., 1968; Diggle i dr., 1969*):

$$r = \frac{R^2}{2h} \quad (2.20)$$

и заменом  $r$  из једначине (2.20) у једначину (2.19) добија се

$$j_{L,\text{tip}} = j_L \left( 1 + \frac{2h^2}{R^2} \right) \quad (2.21)$$

или

$$j_{L,\text{tip}} = j_L (1 + 2k^2) \quad (2.22)$$

где

$$k = \frac{h}{R} \quad (2.23)$$

Ако је  $h = R$ , тада је  $k = 1$ , и за хемисферичну избочину важи:

$$j_{L,\text{tip}} = 3j_L \quad (2.24)$$

Ако је  $h \ll R$ ,  $k \rightarrow 0$ , и тада је:

$$j_{L,\text{tip}} \rightarrow j_L \quad (2.25)$$

Ако је  $R \ll h$ ,  $k \rightarrow \infty$  и тада је:

$$j_{L,\text{tip}} \rightarrow \infty \quad (2.26)$$

Заменом  $j_{L,\text{tip}}$  из једначине (2.22) уместо  $j_L$  у једначини (2.1) и након сређивања се добија:

$$j_{\text{tip}} = \frac{j_{0,\text{tip}}(f_c - f_a)}{1 + \frac{j_{0,\text{tip}}}{j_L} \cdot \frac{1}{1+2k^2} f_c} \quad (2.27)$$

ако  $j_0$  око врха је  $j_{0,\text{tip}}$  и ако се површинска енергија може занемарити (*Barton i Bockris, 1962; Diggle i dr., 1969*).



Густина струје на врху избочине,  $j_{\text{tip}}$ , је одређена са  $k$ , према томе одређена је обликом избочине. Ако  $k \rightarrow 0$ ,  $j_{\text{tip}} \rightarrow j$  (једначина (2.1)) и ако  $k \rightarrow \infty$ ,  $j_{\text{tip}} \rightarrow j_{0,\text{tip}}$  ( $f_c - f_a \gg j$ ), што значи да електрохемијски процес на врху оштре игличасте избочине може бити под чисто активационом контролом изван дифузионог слоја макроелектроде. Унутар тога, процес на врху избочине је под мешовитом контролом, без обзира што је под пуном дифузионом контролом на равном делу електроде за  $k \rightarrow 0$ . Ако је  $k = 1$ , дакле за хемисферичну избочину,  $j_{\text{tip}}$  ће бити нешто већи од  $j$ , али врста контроле се неће променити. Важно је напоменути да густина струје на врху хемисферичне избочине не зависи од њене величине ако је испуњен услов  $k = 1$ . Ово представља суштинску разлику између сферичних микроелектрода у раствору (Popov i Nikolić, 2012) и микроелектрода унутар дифузионог слоја макроелектроде (Diggle i Despić, 1969). У првом случају гранична дифузиона густина струје строго зависи од полупречника микроелектроде.

### 2.2.3.2. Основи формирања дендритичних талоза

Карактеристике дендритичног раста су:

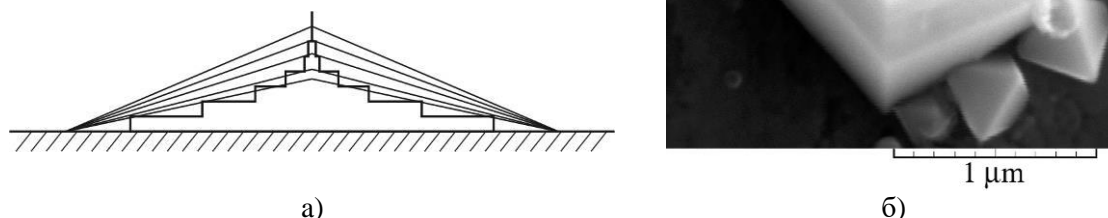
а) постоји извесна добро дефинисана критична пренапетост испод које дендрити не расту,

б) дендрити показују високо уређену структуру, и расту и гранају се у добро дефинисаним правцима. Према Вранглену (Wranglen, 1960), дендрит представља скелет монокристала који се састоји од стабла и грана дајући дендриту изглед дрвета. Гране дендрита које се развијају из стабла се означавају примарним гранама, а сам дендрит као примаран (П). Гране које се развијају из примарних грана се означавају као секундарне, и овај тип дендрита је означен као секундаран (С). Терцијарне гране се развијају из секундарних, дефинишући терцијарни тип дендрита (Т). Под дводимензионалним (2Д) типом дендрита се подразумева дендрит у коме су стабло и гране у истој равни (Liaw i Faust, 1973). Дендрити олова добијени из нитратног електролита (слика 2.3в) и цинка (слике 2.4г-2.4ђ) припадају примарном (П) типу (Nikolić i dr., 2013a), док дендрити олова добијени из хидроксилног електролита (слика 2.3д) припадају секундарном (С) и терцијарном (Т) типу (Nikolić i dr., 2014a).

Такође, постоје и друге различите претпоставке о дендритичном расту које укључују равни двојниковања и раст на завојним дислокацијама (Despić i Popov, 1972; Diggle i dr. 1969). Раст игличастих дендрита са пирамидалним врховима (слика 2.3г) је пример раста на завојним дислокацијама, као што је приказано на слици 2.9 (Diggle i dr., 1969; Nikolić i dr., 2015a).

Са електрохемијске тачке гледишта (на основу теорије дате у поглављу 2.2.3), следи да се дендрит дефинише као избочина на електродној површини која расте под активационом или мешовитом контролом, док се електрохемијско таложење на равном делу електродне површине одиграва под дифузионом контролом (Despić i dr., 1968; Diggle i dr., 1969; Popov i dr., 2002a).

Осим дендрита различитог облика (слике 2.3в, 2.3г и 2.3д), током дифузионо контролисаног електрохемијског таложења олова такође се формирају кристали неправилног облика (слика 2.3б). Премда се они у електрохемијском смислу понашају као дендрити, на њих се не може стриктно применити Врангленова дефиниција дендрита (Wranglen, 1960). Зато је у литератури овај тип дисперзних форми означен као прекурсор дендрита (Nikolić i dr., 2015a).



Слика 2.9. а) Схематска презентација раста на завојним дислокацијама и б) почетна етапа електрохемијског таложења олова из 0,40 М  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  у 2,0 М  $\text{NaNO}_3$  на пренапетости од 100 mV са временом таложења од 0,5625 s (*Diggle i dr., 1969; Nikolić i dr., 2015a; Popov i dr., 2016a*)

Као што је речено, површинске избочине (слика 2.8) су укопане дубоко у дифузионом слоју, који је окарактерисан линеарном дифузијом ка равном делу потпуно активне површине.

Ако избочине не ремете спољну границу дифузионог слоја, тј. ако је  $\delta \gg h$ , гранична дифузиона густина струје на врху избочине са слике 2.8,  $j_{L,\text{tip}}$ , је дата једначином (2.19):

$$j_{L,\text{tip}} = j_L \left( 1 + \frac{h}{r} \right)$$

Замена  $j_{L,\text{tip}}$  из једначине (2.19) у (2.1) даје за  $h/r \gg 1$ :

$$j_{\text{tip}} = j_{0,\text{tip}} (f_c - f_a) \quad (2.28)$$

где је  $j_{0,\text{tip}}$  густина струје измене на врху избочине.

Јасно је да електрохемијско таложење на врху избочине смештене унутар дифузионог слоја представља активационо контролисан процес у односу на околни електролит, док је под мешовито активационо-дифузионом контролом у односу на укупну запремину електролита.

Ако је електрохемијско таложење на равном делу електродне површине дифузионо контролисани процес, и ако се претпостави линеарна концентрациона расподела унутар дифузионог слоја, концентрација на врху избочине  $C_{\text{tip}}$  се може приказати модификованом једначином (2.17) (*Diggle i dr., 1969*):

$$C_{\text{tip}} = C_0 \frac{h}{\delta}$$

Према Њумену (*Newman, 1973*), густина струје измене на врху избочине је дата:

$$j_{0,\text{tip}} = j_0 \left( \frac{C_{\text{tip}}}{C_0} \right)^\xi \quad (2.29)$$

где је:

$$\xi = \frac{d \log j_0}{d \log C_0} \quad (2.30)$$

и  $j_0$  је густина струје измене за површинску концентрацију  $C_0$  једнаку оној у дубини раствора, или

$$j_{0,\text{tip}} = j_0 \left( \frac{h}{\delta} \right)^\xi \quad (2.31)$$

због једначине (2.17).

Тада, узимајући у обзир једначину (2.28), густина струје на врху избочине је дата:

$$j_{\text{tip}} = j_0 \left( \frac{h}{\delta} \right)^\xi (f_c - f_a) \quad (2.32)$$

и процес је под мешовитом контролом због  $(h/\delta)^\xi$  члана, који узима у разматрање концентрациону зависност  $j_{0,\text{tip}}$ , изражавајући на овај начин мешовито контролисани процес електрохемијског таложења.

Изван дифузионог слоја  $h \geq \delta$ , једначина (2.32) постаје:

$$j_{\text{tip}} = j_0 (f_c - f_a) \quad (2.33)$$

указујући на чисту активациону контролу јер нема члана  $(h/\delta)^\xi$ .

Да би избочина расла као дендрит, густина струје на њеном врху треба да буде већа од одговарајуће граничне дифузионе густине струје (Popov *i sar.*, 1981). Према томе, ако је испуњен услов

$$j_L < j_{\text{tip}} \quad (2.34)$$

избочина расте као дендрит.

У складу са једначином (2.34), тренутни раст дендрита је могућ на пренапетостима већим од неке критичне вредности,  $\eta_c$ , која се може извести из једначине (2.32) (Popov *i dr.*, 1996, 2002a), као

$$\eta_c = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_L}{j_0} \left( \frac{\delta}{h} \right)^\xi \quad (2.35)$$

а минимална пренапетост на којој дендритичан раст је још увек могућ  $\eta_i$ , је дата као:

$$\eta_i = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_L}{j_0} \quad (2.36)$$

за  $f_c \gg f_a$ , где су  $h$  и  $\delta$  висина избочине и дебљина дифузионог слоја, респективно. За веома брзе процесе, када је  $j_0/j_L \gg 1$ , и ако је  $f_c \approx f_a$ , али  $f_c > f_a$ , једначина (2.35) постаје:

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \frac{j_L}{j_0} \left( \frac{\delta}{h} \right)^\xi \quad (2.37)$$

а једначина (2.36):

$$\eta_i = \frac{RT}{nF} \frac{j_L}{j_0} \quad (2.38)$$

што значи да је у случају омски контролисаних реакција дендритични раст очекиван на веома малим пренапетостима, тј. ако је  $j_0 \rightarrow \infty$ , тренутни дендритични раст је могућ на свим пренапетостима ако се узму у обзир ограничења преноса масе (Nikolić *et al.*, 2013c). Под тим условима, раст дендрита се одвија под дифузионом контролом и контролом површинске енергије, и  $\eta_c$  се тада може дати у облику (Barton *et al.*, 1962; Popov *et al.*, 1981):

$$\eta_c = \frac{8\sigma V_m}{nFh} \quad (2.39)$$

а минимална пренапетост на којој је дендритичан раст још увек могућ,  $\eta_i$  у облику:

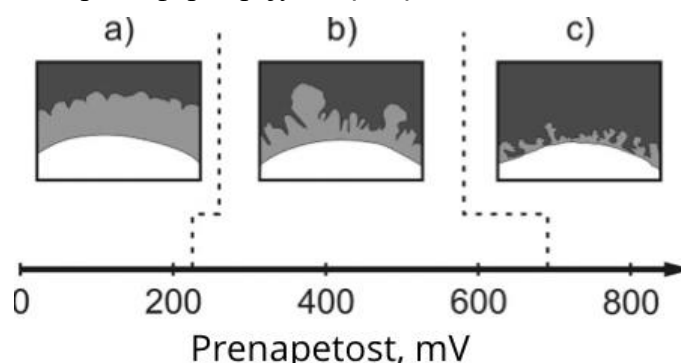
$$\eta_i = \frac{8\sigma V_m}{nF\delta} \quad (2.40)$$

где је  $\sigma$  међуфазна енергија између метала и раствора и  $V_m$  је моларна запремина метала. Према томе, критична пренапетост за иницијацију дендритичног раста се такође очекује у таквим случајевима, и реда је неколико милivolти (Popov *et al.*, 1981, 1996, 2002a).

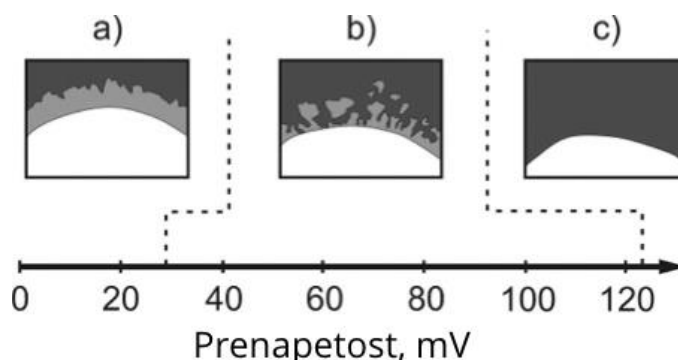
### 2.2.3.3. Одређивање $\eta_i$ и $\eta_c$

Дендритичан раст започиње на пренапетостима већим од оне која одговара почетку платоа граничне дифузионе густине струје (Popov *et al.*, 1996, 2002a). Постоји индукциони период пре иницијације дендритичног раста (Barton *et al.*, 1962), за време кога се формирају прекурсори дендрита који расту и постају довољно велики да се задовољи једначина (2.35) на датој пренапетости. Иницијација дендритичног раста је праћена променом нагиба кривих густина струје – време, што је доказ промене механизма раста талоба (Despić *et al.*, 1972; Popov *et al.*, 1996, 2002a). Нагиби ових зависности су слични једни другима и независни од пренапетости електрохемијског таложења током недендритичног храпављења електродне површине (Popov *et al.*, 2002a). Максимална пренапетост на којој нагиб зависности густина струје – време остаје константан одговара  $\eta_i$ . Минимална пренапетост на којој овај нагиб не може да се забележи одговара  $\eta_c$ .

Схематски прикази попречних пресека талоба бабра и кадмијума добијених на  $\eta < \eta_i$ ,  $\eta_i < \eta < \eta_c$ , и  $\eta > \eta_c$  су приказани на сликама 2.10 и 2.11, респективно. Може се видети да нема формирања дендрита када је  $\eta < \eta_i$ , да се и компактни и дендритични талози формирају када је  $\eta_i < \eta < \eta_c$  док се само дендрити формирају на  $\eta > \eta_c$ .



Слика 2.10. Схематски приказ талоба бабра добијеног потенциостатским режимом електролизе из 0,20 М  $\text{CuSO}_4$  у 0,50 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на електродама од бабра претходно превучених никлом: а) пренапетост: 200 mV, време таложења: 6 сати; б) пренапетост: 300 mV, време таложења: 5 сати и с) пренапетост: 700 mV, време таложења: 2 min (Popov *et al.*, 2016b)



Слика 2.11. Схематски приказ талога кадмијума добијеног потенциостатским режимом електролизе из 0,10 М  $\text{CdSO}_4$  у 0,50 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на електродама од бабра: а) пренапетост: 20 mV, време таложења: 8 сати; б) пренапетост: 40 mV, време таложења: 2 сата и с) пренапетост: 120 mV, време таложења: 9 min (Popov i dr., 2016b).

Параметри електролизе који појачавају формирање дендритичних талога су: смањење концентрације јона који се таложи, повећање концентрације помоћног електролита, повећање вискозности електролита, смањење температуре и смањење брзине мешања електролита (Popov i Pavlović, 1993, Ibl, 1962). Све горе наведене чињенице се могу објаснити једначинама (2.36) и (2.38), под претпоставком да смањење  $\eta_i$  значи повећано формирање дендрита услед нижег електричног рада потребног за њихово формирање. Формирање дендрита олова (Popov i dr., 1985) и калаја (Popov i dr. 1989) из водених електролита на нижим пренапетостима од оних неопходних за формирање дендрита сребра из водених електролита се објашњава много нижим тачкама топљења ових метала, тј. нижом површинском енергијом у односу на сребро (једначина (2.40)). Дендрити сребра могу да се добију из растопа соли на пренапетостима од неколико милivolти (Barton i Bokris, 1962), као што је случај са дендритима олова и калаја који се таложе из водених електролита (Popov i dr., 1985, 1989), зато што се разлика између тачке топљења сребра и радне температуре за електрохемијско таложење из растопа соли не разликује много од разлике између тачке топљења олова или калаја од собне температуре. Са друге стране, дендрити расту на завојним дислокацијама, од нуклеуса виших индекса или на равнима двојниковања (Despić i Popov, 1972; Popov i dr., 1996, 2002a). Вероватноћа формирања таквих нуклеуса се повећава са повећањем пренапетости (Pangarov, 1967), и пренапетост на којој се они формирају се може дефинисати као  $\eta_i$ . Без обзира на све то, једначине (2.36), (2.38) и (2.40) добро илуструју утицај различитих параметара на иницијацију дендритичног раста. Јасно је да услови електролизе, као и кристалографске карактеристике, под којима се формирају дендритични талози могу прецизно да се одреде.

## 2.2.4. Формирање структура налик пчелињем саћу

### 2.2.4.1. Основне поставке

Тродимензионалне (3Д) пенасте структуре или структуре налик пчелињем саћу припадају групи дисперзних или прашкастих талога чије истраживање је започето у скорије време (Shin i dr., 2003). Ове структуре се формирају у условима интензивног издвајања водоника, као паралелне реакције у процесима електролизе, у области формирања прахова. Типична структура налик пчелињем саћу је показана на слици 2.5д. Главне карактеристике структура налик пчелињем саћу су рупе или поре макро величине које се формирају од водоничних мехурова развијених у процесима електролизе и окружених карфиоластим структурама сачињених од агломерата металних зрна или дендритима (Nikolić i dr., 2006; Nikolić i Popov, 2010; Shin i dr., 2003). Због своје веома отворене структуре, 3Д пенасте

структуре или структуре налик пчелињем саћу су веома погодне за употребу као електрода у многим електрохемијским уређајима, као што су гориве ћелије, батерије и сензори (*Kim i dr., 2010; Shin i dr., 2003; Shin i Liu, 2005*), и у каталитичке сврхе (*Yin i dr., 2008*). Метод производње ових талога је познат као *динамички шаблон настао од водоничних мехурова*, где мехурови водоника развијени у процесу електролизе служе као динамички шаблон око којих се одиграва процес електрохемијског таложења метала (*Shin i Liu, 2005; Plowman i dr., 2015*).

Издвајање водоника које доводи до формирања 3Д пенастих структура или структура налик пчелињем саћу је довољно интензивно да доводи до снажног мешања електролита у прикатодном слоју праћено смањењем дебљине дифузионог слоја и повећањем граничне дифузионе густине струје. Као резултат ових процеса, одиграва се промена хидродинамичких услова у прикатодном слоју. У поређењу са тврдим шаблонима, као што су порозне поликарбонатне мембране, анодне алуминијумске мембране и колоидни кристали, метод синтезе шаблона у присуству водоника има неколико предности: ниска цена производње, могућност контроле структуре и једноставан једностепени процес припреме који укључује припрему шаблона, процес електрохемијског таложења метала и уклањање шаблона (*Li i dr., 2007*).

У потенциостатском режиму електролизе, структуре налик пчелињем саћу су формиране на пренапетостима вишим од оне која одговара крају платоа граничне дифузионе густине струје, у зони брзог пораста густине струје са повећањем пренапетости након краја платоа (*Nikolić i Popov, 2010; Popov i dr., 2016a*). У галваностатском режиму електролизе, структуре налик пчелињем саћу су формиране на густинама струје вишеструко већим од граничне дифузионе густине струје (*Popov i dr., 2016a*). Не постоји нека разлика у морфолошким карактеристикама између структура пчелињег саћа добијених потенциостатским и галваностатским режимима електролизе (*Nikolić i dr., 2009a, 2011a; Nikolić, 2012; Popov i dr., 2016a*).

Број, величина и расподела рупа у структурама налик пчелињем саћу се могу лако контролисати избором параметара и режима електролизе, као што су примена константних или периодично променљивих режима, концентрација метала који се таложи и помоћног електролита, температура електролизе, тип радне електроде, време електролизе, примена адитива као додатака у електролите за електрохемијско таложење (*Nikolić i Popov, 2010; Nikolić, 2012; Popov i dr., 2016a*). Бакар је највише истраживан систем (*Singh i dr., 2017; Zhang i dr., 2015; Nikolić i dr., 2006, 2007a, 2007b, 2008, 2009a, 2009b, 2010, 2011a, 2011b, 2012a; Li i dr., 2007; Shin i Liu, 2004; Kim i dr., 2008, 2010; Wang i dr., 2017; Plowman i dr., 2015; Nikolić i Branković, 2010, 2012*). Остали технолошко важни метали који се могу формирати у облику структура налик пчелињем саћу или 3Д пенастих структура су: Ag (*Cherevko i dr., 2010; Cherevko i Chung, 2010*), Au (*Plowman i dr., 2010; Cherevko i Chung, 2011a*), Pt (*Ott i dr., 2011*), Pb (*Cherevko i dr., 2011b*), Sn (*Shin i dr., 2003*), Ni (*Marozzi i Chialvo, 2000; Yu i dr., 2016; Sengupta, i dr., 2018*), Pd (*Cherevko i dr., 2012*) и Ru (*Oppedisano i dr., 2014*).

#### **2.2.4.2. Механизам формирања структуре сличне пчелињем саћу - концепт "ефективне пренапетости"**

Као што је већ наглашено, интензивно издвајање водоника на катоди утиче на хидродинамичке услове у електрохемијској ћелији (*Ibl, 1961, 1963; Jenssen i Hoogland, 1970*). Интензивно издвајање водоника доводи до смањења дебљине дифузионог слоја, и до повећања граничне дифузионе густине струје електродних процеса. Према Иблу (*Ibl, 1961, 1963*), ако је брзина развијања гаса на електроди већа од  $100 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \text{ min}$  ( $> 5 \text{ A cm}^{-2}$ ),

дифузиони слој је дебљине само неколико микрометара, док покривеност површине електроде са гасним мехурићима може да достигне око 30 %. Ако је дебљина дифузионог слоја у условима природне конвекције  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$  cm и при јаком мешању електролита  $\sim 5 \cdot 10^{-3}$  cm (Bockris i dr., 2000), јасно је да је издвајање гаса најефикаснији начин смањења ограничења преноса масе за електрохемијске процесе у мешовитој активационо-дифузионој контроли.

За електрохемијски процес у мешовитој активационо-дифузионој контроли, пренапетост  $\eta$  и густина струје  $j$  су повезани једначином (2.41): (Nikolić i dr., 2006; Popov i Nikolić, 2012).

$$\eta = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j}{j_0} + \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j}{j_L}} \quad (2.41)$$

Први члан у једначини (2.41) одговара активационом делу пренапетости електрохемијског таложења, док се други део односи на ограничење преноса масе. Ако се један те исти процес одиграва под два различита хидродинамичка услова, окарактерисаних двама различитим вредностима граничне дифузионе густине струје,  $j_{L,1}$  и  $j_{L,2}$ , једначина (2.41) се може се написати у следећим облицима:

$$\eta_1 = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_1}{j_0} + \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j_1}{j_{L,1}}} \quad (2.42)$$

и:

$$\eta_2 = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_2}{j_0} + \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j_2}{j_{L,2}}} \quad (2.43)$$

где су  $\eta_1$  и  $\eta_2$  и  $j_1$  и  $j_2$  одговарајуће вредности пренапетости и густина струје. Исти степен дифузионе контроле се добија ако:

$$\frac{j_1}{j_{L,1}} = \frac{j_2}{j_{L,2}} \quad (2.44)$$

или:

$$j_2 = j_1 \frac{j_{L,2}}{j_{L,1}} \quad (2.45)$$

и замена  $j_2$  из једначине (2.45) у једначину (2.43) са даљим преуређењем даје:

$$\eta_2 = \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_1}{j_0} + \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{1}{1 - \frac{j_1}{j_{L,1}}} + \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_{L,2}}{j_{L,1}} \quad (2.46)$$

и ако се узме једначина (2.42), добије се

$$\eta_2 = \eta_1 + \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_{L,2}}{j_{L,1}} \quad (2.47)$$

Према томе, ако је:

$$j_{L,2} > j_{L,1} \quad (2.48)$$

да би добили исти степен дифузионе контроле у два хидродинамичка услова, мора да се испуни услов да је:

$$\eta_2 > \eta_1 \quad (2.49)$$

У одсуству снажног издвајања водоника, дифузиони слој је последица природне конвекције и не зависи од пренапетости електрохемијског таложења. Интензивно издвајање водоника мења хидродинамичке услове у прикатодном слоју и смањује степен дифузионе контроле. Према томе, једначина (2.47) треба да се напише у облику:

$$\eta_1 = \eta_2 - \frac{b_c}{2.3} \ln \frac{j_{L,2}}{j_{L,1}} \quad (2.50)$$

где  $\eta_1$  постаје ефективна пренапетост,  $\eta_1 = \eta_{\text{eff}}$ , повезана са условима природне конвекције при којој постоји исти степен дифузионе контроле као на пренапетости  $\eta_2$  са издвајањем водоника. Као последица снажног издвајања водоника, дендритичан раст може да буде у потпуности инхибиран.

Концепт „ефективна пренапетост“ је предложен да се објасни формирање структуре налик пчелињем саћу у условима интензивног издвајања водоника. Према овом концепту, када је издвајање водоника довољно интензивно, процес електрохемијског таложења се одиграва на пренапетости која је ефективно нижа од задате, и ова пренапетост је означена као „ефективна“ у процесу таложења. Интензивно издвајање водоника проузрокује снажно мешање електролита у прикатодном слоју, доводећи до смањења дебљине дифузионог слоја, повећања граничне дифузионе густине струје, и смањења степена дифузионе контроле процеса електрохемијског таложења. Са морфолошке тачке гледишта, ово значи да морфологије талоба метала постају сличне онима добијеним на неким нижим пренапетостима на којима се издвајање водоника не дешава или је веома мало.

Концепт „ефективне пренапетости“ је оригинално предложен за таложење метала у потенциостатском режиму електролизе (*Nikolić i dr., 2006*). Касније, овај концепт је прилагођен да важи и за таложење метала у галваностатском и у периодично променљивим условима електролизе (*Nikolić i dr., 2012a*) дајући му универзални карактер.

### 2.2.5. Поређење потенциостатског и галваностатског режима електролизе у области формирања металних прахова

Сви метали који могу да се талоче електрохемијским путем показују тенденцију да се јаве у прашкастом облику на густинама струје већим од извесне критичне вредности,  $j_c$ . Ова вредност је једнака граничној дифузионој густини струје у галваностатском режиму електролизе (*Ibl, 1954, 1962*). Истовремено, Кудра и Гитман (*Kudra i Gitman, 1952*) су показали да је производ радне густине струје и квадратног корена времена формирања праха константна величина. Према Иблу и Шадегу (*Ibl i Schadegg, 1967*), прашкасти талози могу да буду добијени на свим пренапетостима који одговарају платоу граничне дифузионе густине струје са довољно дугим временима електролизе. У потенциостатском режиму електролизе постоје две критичне пренапетости одговорне за формирање праха: критична пренапетост за иницијацију дендритичног раста,  $\eta_i$ , и критична пренапетост за тренутни дендритични раст,  $\eta_c$  (једначине 2.35–2.40) (*Popov i dr. 1981; Nikolić i Popov, 2012*). Истовремено, дендритични талози могу да буду добијени на свим пренапетостима између  $\eta_i$  и  $\eta_c$  после довољно дугог индукционог времена, што је у складу са оним што су показали Ибл и Шадег (*Ibl i Schadegg, 1967*). Такође, током потенциостатске електролизе са довољно дугим временима, дендритични и прашкасти талози могу да се добију на густинама струје нижим од граничне



дифузионе густине струје, што није случај у галваностатском режиму електролизе (*Calusaru, 1979*).

Када се говори о поређењу потенциостатског и галваностатског режима електролизе, не би смела да се изостави чињеница о могућем утицају водоника као паралелне реакције на формирање металних прахова. У галваностатском режиму електролизе, услед повећања реалне електродне површине, радна густина струје требала би бити много пута већа од граничне дифузионе густине струје (*Popov i dr., 1982*). На тај начин, избегава се смањење густине струје испод граничне дифузионе густине струје, и тада утицај издвајања водоника постаје неизбежан у процесу формирања прахова галваностатским режимом електролизе. Ситуација је донекле различита током примене потенциостатског режима електролизе. У овом режиму, у одсуству интензивног издвајања водоника на пренапетостима које припадају платоу граничне дифузионе густине струје али и на оним ван платоа (*Nikolić i dr., 2007a; Nikolić i Popov, 2010; Nikolić, 2012*), формирају се дендрити. У условима интензивног издвајања водоника, услови формирања праха постају слични онима у галваностатским условима.

### 2.3. ДОБИЈАЊЕ ПРАХОВА ХЕМИЈСКИМ ПОСТУПЦИМА

Добијање металних прахова без екстерног извора струје има многе предности у односу на електролитичке методе синтезе. Уопштено говорећи, сви прахови који се могу електролитички произвести из водених раствора, такође се могу добити хемијским методама, тј. без спољњег извора струје. На пример, прахови никла и бакра су класични примери металних прахова произведених из водених раствора хемијским методама, на индустријском нивоу такозваним хидрометалуршким путем.

Хидрометалуршка производња металних прахова заснована је на редукацији металних јона водоником из њихових водених раствора под притиском и на повишеним температурама.

Метални прахови се такође могу успешно произвести без екстерног извора струје из водених раствора такозваним поступком таложења у одсуству електричне струје. Постоје два јасно дефинисана типа овог таложења:

- (а) таложење галванском изменом, и
- (б) аутокаталитичко таложење (*Djokić, 2002*).

Код таложења галванском изменом, јони племенитијих метала су редуковани мање племенитим металом. На тај начин се таложење прахова племенитијег метала одвија на површини мање племенитог метала, који се затим раствара.

Код аутокаталитичког таложења из хомогених раствора, формирање праха у раствору обично се одвија када је концентрација редуционог средства сувише висока или се одвија на повишеним температурама (*Djokić, 2002*). Док се таложење танких глатких филмова одвија само на каталитичким или претходно активираним металним или неметалним површинама, формирање прахова се уочава и на активираним површинама и у дубини раствора. У овом поступку, раст честица је катализован од стране метала који се таложи.

### 2.3.1. Добијање прахова у одсуству електричне струје

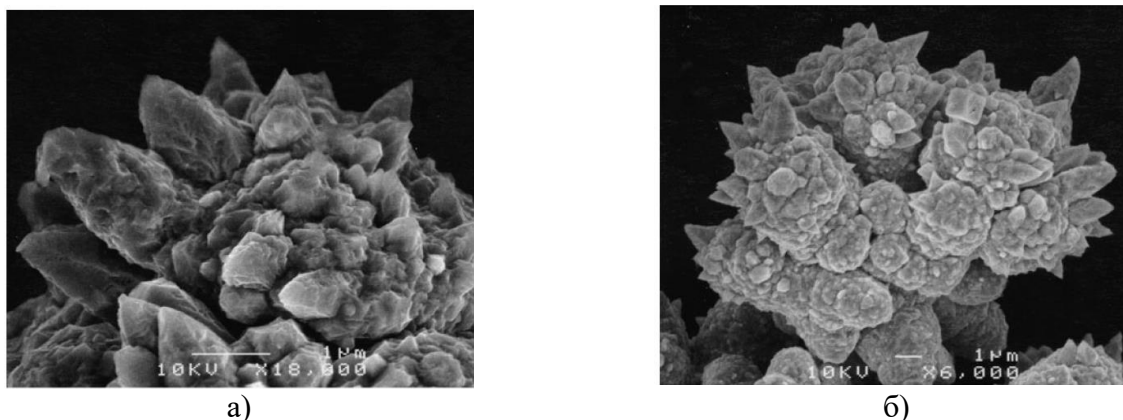
Осим хидрометалуршких поступака, где се редукција јона постиже водоником под притиском и на повишеним температурама, метални прахови се могу успешно произвести из водених раствора без примене спољашње струје поступком галванске измене (цементација) или применом одговарајућег редукционог средства.

Производња металних прахова хидрометалуршким путем се интензивно проучавала током прошлог века. Уочено је да до формирања металних прахова током таложења у одсуству електричне струје долази у условима тзв. нестабилности раствора (*Djokić, 1997; 2002; Djokić i Cavallotti, 2010*). Нестабилност раствора се обично дешава када се експерименти изводе на повишеним температурама или када је концентрација редукционог средства сувише висока.

### 2.3.2. Формирање металних прахова употребом различитих редукционих средстава

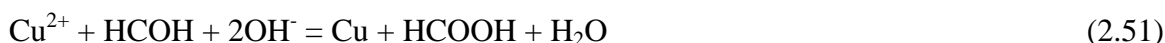
Многи метални прахови могу се успешно формирати из водених раствора употребом редукционих средстава као што су формалдехид, хипофосфит, борхидрид и диметиламин-боран (ДМАБ). Сви поменути редукциони агенси се користе у формирању танких металних филмова процесима таложења у одсуству електричне струје (*Djokić S. i Djokić N., 2011*).

На слици 2.12 су приказане морфологије бакарног праха добијеног редукцијом са формалдехидом као редукционим средством.



Слика 2.12. Морфологије бакарних прахова добијених из алкалног раствора  $\text{CuSO}_4$  који садржи натријум-калијум-тартарат као средство за комплексирање  $\text{Cu(II)}$  јона и формалдехид као редукциони агенс (*Djokić S. i Djokić N., 2011*)

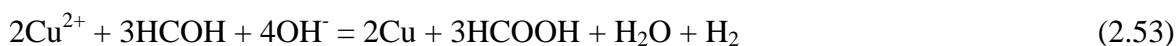
Овај бакарни прах произведен је из алкалног  $\text{CuSO}_4$  раствора који садржи натријум-калијум-тартарат као комплексирајући агенс  $\text{Cu(II)}$  јона. Редукција  $\text{Cu(II)}$  комплексних јона са формалдехидом описана је реакцијом (2.51):



Формирање бакра прати истовремено издвајање водоника, као што следи из реакције:

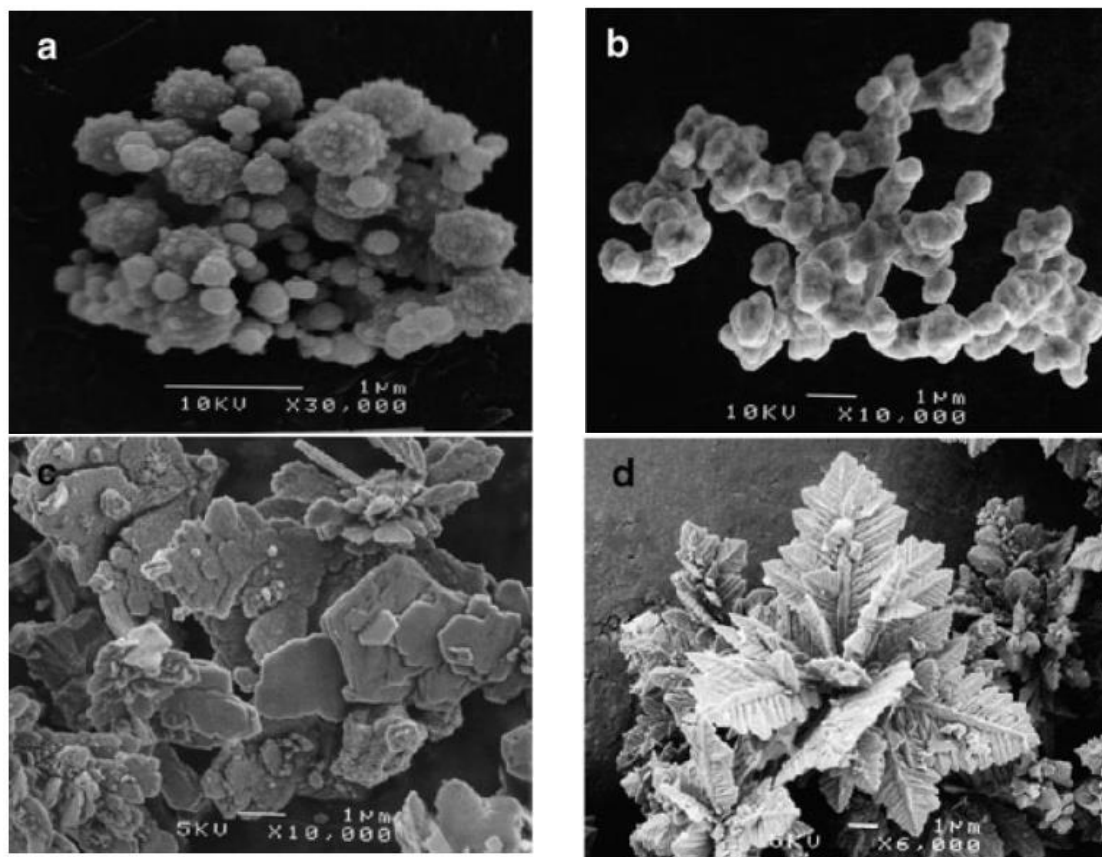


Комбинацијом једначина (2.51) и (2.52) долази се до реакције:



Са слике 2.12 се јасно види да су честице бакарног праха агломерисане. Индивидуалне честице су преобладајуће веће од 1  $\mu\text{m}$ , и имају веома грубу морфологију.

На слици 2.13 је приказано неколико примера прашкастих честица, и то прах никла добијен са хидразином (слика 2.13a), прах сребра добијен са формалдехидом као редукционим средством (слика 2.13b) и прахови кобалта добијени са хипофосфитом (слика 2.13 c) и хидразином као редукционим средствима (слика 2.13 d).



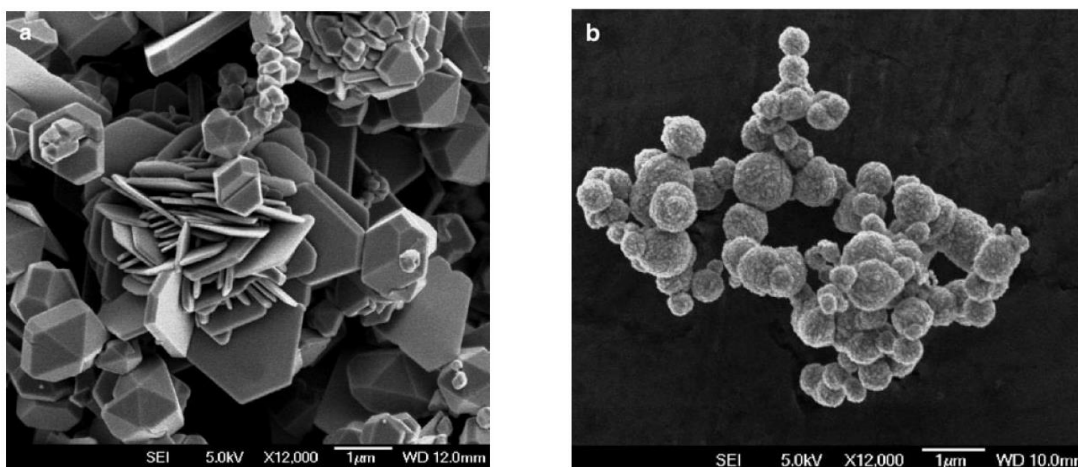
Слика 2.13. Морфологије прашкастих честица различитих метала: а) никал добијен са хидразином, б) сребро добијено са формалдехидом, с) кобалт добијен са хипофосфитом и д) кобалт добијен са хидразином (*Djokić S. i Djokić N., 2011*)

Са слике 2.13a се види да су честице никла у форми агломерисаних глобула са грубом површином. Величина ових честица је у опсегу између 100 и 300 nm. Сребрни прахови добијени из алкалног раствора који садржи  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  и формалдехид као редукционо средство представљају агломерате састављене од глобуларних честица сребра величине мање од 1  $\mu\text{m}$ , као што се може видети са слике 2.13b. Облици Co честица произведених редукцијом са хипофосфитом (слика 2.13c) и хидразином (слика 2.13d) су веома различити. 3Д дендрити кобалта су добијени редукцијом са хидразином (слика 2.13d), а честице кобалта у облику плочица применом хипофосфита као редукционог средства (слика 2.13c). У оба случаја процењена величина већине индивидуалних честица је била већа од 1  $\mu\text{m}$ . Разлика у облику честица кобалта се може приписати њиховим различитим хемијским саставима. Познато је да редукција Co(II) јона са хипофосфитом доводи до уградње фосфора и формирања аморфних талоба (*Djokić, 2002*), док редукција са хидразином даје чист Co (*Djokić, 1997*).

Са слика 2.12 и 2.13 јасно се види да врста редукционог средства, као и сама врста метала, значајно утичу на облик, величину и морфологију прашкастих честица.

Аскорбинска киселина, као еколошки прихватљиво редукционо средство различитих металних јона (нпр. сребра, злата и бабра), привлачи велику пажњу у формирању металних прахова (*Djokić, 2002*). Употребом овог редукционог средства, прахови Ag, Cu, Au, Pd, итд. су били формиран из алкалних или киселих раствора (*Djokić S. i Djokić N., 2011*).

На слици 2.14 приказане су морфологије праха сребра добијеног из киселог раствора  $\text{AgNO}_3$  (слика 2.14a) и из алкалног  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  раствора (слика 2.14b) са аскорбинском киселином као редукционим средством. Са слике 2.14 се види јасна разлика у морфологији честица добијених из киселог и алкалног раствора са истим редукционим средством.

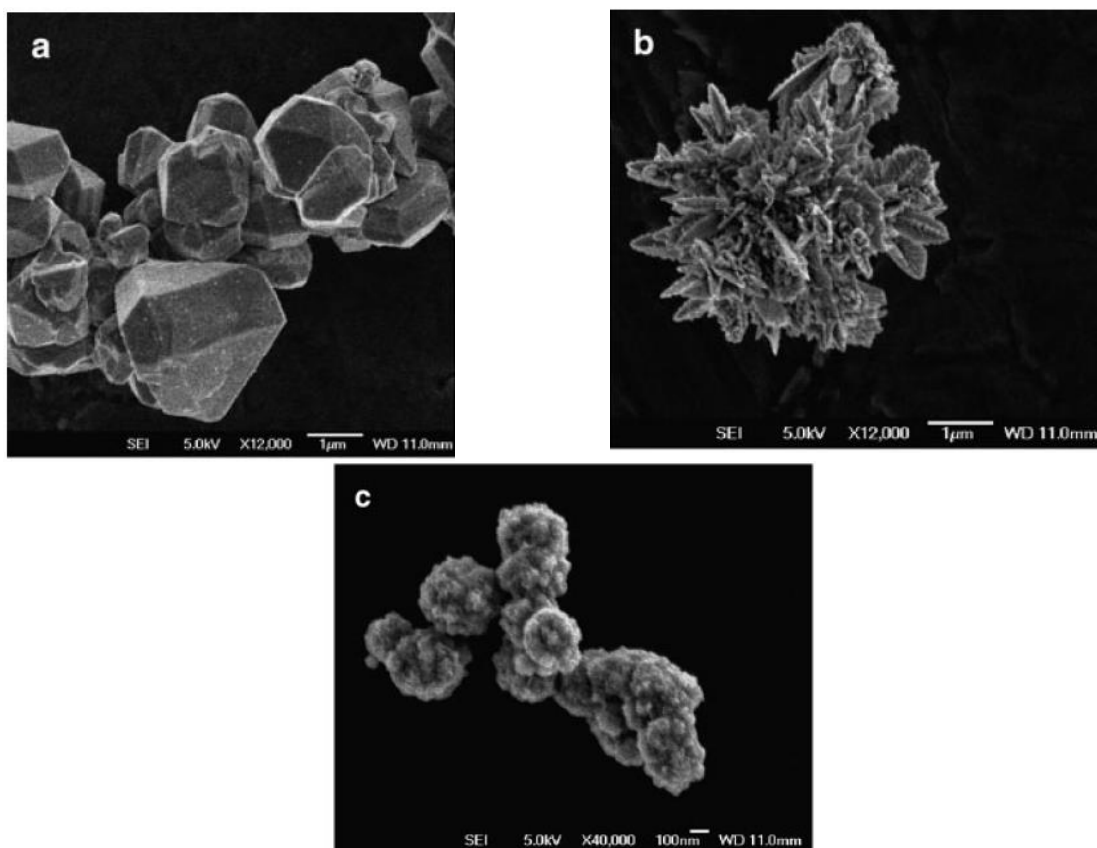


Слика 2.14. Честице сребра добијене из: а) киселог раствора  $\text{AgNO}_3$  и б) алкалног  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  раствора, са аскорбинском киселином као редукционим средством (*Djokić S. i Djokić N., 2011*)

И у киселом (слика 2.14a) и алкалном (слика 2.14b) раствору добијене су агломерисане честице праха сребра. У киселом раствору, формиране су плочице или геометријски кристали индивидуалних честица сребра које су углавном биле веће од 1  $\mu\text{m}$ . На другој страни, честице сферичног облика са грубом површином биле су формиране у алкалном раствору. Величина сферичних честица је била мања од 1  $\mu\text{m}$ , и већина честица је била у опсегу између 300 и 500 nm. Разлика у облику честица се може приписати различитим реакционим механизмима у киселој и базној средини.

На слици 2.15 су приказане морфологије прахова бабра (слика 2.15a), злата (слика 2.15b) и паладијума (слика 2.15c) добијених редукцијом са аскорбинском киселином. Бакарни прах се састоји од агломерисаних геометријских кристала (слика 2.15a) чија се величина креће у распону од 500 nm до 2–3  $\mu\text{m}$ . Прах злата (слика 2.15b) представља агломерат састављен од 3Д дендрита мањих од 500 nm. Облик добијених честица се разликовао од претходно добијених честица злата које су биле налик звездама (*Djokić, 2000*), што се може приписати различитим условима синтезе. Паладијумов прах (слика 2.15c) се састоји од агломерата сферичних честица грубе површине. Величина индивидуалних честица се процењује на око 300–600 nm. Морфологија паладијумових честица се разликује од оне добијене редукцијом Pd(II) јона са хипофосфитом када су добијене глатке сферичне честице (*Djokić, 1999*). Ова разлика се може приписати различитим редукционим агенсима.

На основу до сада изнетог (слике 2.12–2.15) може се закључити да су добијене морфологије веома различите и да зависе од природе коришћеног редукционог средства.



Слика 2.15. Морфологије честица праха: а) бабра, б) злата и с) паладијума добијених из  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $\text{AuCl}_3$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  раствора, респективно, употребом аскорбинске киселине као редукционог средства (*Djokić S. i Djokić N., 2011*)

Као што је већ речено за прах кобалта, разлика у морфологијама честица праха се приписује различитим хемијским саставима самог праха. На другој страни, састав праха је одређен природом редукционог средства (хидразин или хипофосфит). Користећи исти редукциони агенс, али различите јоне метала, на пример  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Ni}^{2+}$ , добијају се различити облици праха, као што је приказано на сликама 2.13а и 2.13d. Ово указује да не само редукциони агенс, већ и природа метала ( $\text{Ni}$  или  $\text{Co}$ ) утиче на морфологију прашкастих честица. Осим тога, као што је приказано на слици 2.14 на примеру сребра, рН вредност има значајан утицај на морфологију праха пошто су добијени различити облици честица и ако је коришћен исти редукциони агенс (аскорбинска киселина).

#### 2.4. КАРАКТЕРИСТИКЕ КОЈЕ ДЕФИНИШУ ПОНАШАЊЕ МЕТАЛНИХ ПРАХОВА

Као што је у уводу већ наглашено, понашање прахова као скупа појединачних честица је дефинисано следећим карактеристикама (*German, 1994; Pavlović i Popov, 2005*):

- а) специфична површина
- б) насипна маса
- в) течљивост и
- г) расподела величине честица.

**Специфична површина** праха је дефинисана као површина по јединици масе праха.

**Насипна маса** праха је дефинисана као маса по јединици масе праха (*German, 1994*). Прахови окарактерисани високим вредностима специфичне површине показују малу насипну масу. Уколико су честице праха дисперзније, утолико је мања насипна маса праха и већа његова специфична површина.

Чињеница да се метални прах скоро никада не састоји од честица идентичне величине, а врло често и морфологије, изискује потребу за анализом **расподеле величине честица**. Експериментално добијене криве расподеле величине честица показују максимум који дефинише величину честице са максималним запреминским уделом, или даје величину честица која је формирана у највећем броју. Сви параметри и режими електролизе који утичу на облик и величину честица, као што су састав и тип електролита, температура и време електролизе, тип радне електроде, присуство адитива, хидродинамички режим, итд. утичу и на облик криве **расподеле величине честица**. На пример, повећање пренапетости доводи до формирања мањих честица и ужих кривих **расподеле величине честица** (*Popov i dr., 2016a*). Утицај повећања густине струје у галваностатском режиму електролизе је квалитативно исти као повећање пренапетости у потенциостатском режиму електролизе, и основа формирања кривих расподеле величине честица је иста.

Чињеница да повећана пренапетост доводи до формирања дисперзнијих честица окарактерисаних мањом величином честица, и сагласно томе, ужим кривама **расподеле величине честица**, може да се објасни на следећи начин: повећана пренапетост доводи до смањења висине избочине на којој дендрити почињу да расту тренутно. Према томе, повећана пренапетост значи већи број места на електродној површини погодних за раст дендрита. На другој страни, брзина раста дендрита показује максимум за неку оптималну вредност полупречника врха дендрита (*Barton i Bockris, 1962*). Оптимални полупречник врха се смањује са повећањем пренапетости. Са полупречником врха дендрита већим од оптималне вредности, разлика између максималне и стварне брзине раста дендрита се повећава са повећањем пренапетости. Према томе, мање честице и уже криве **расподеле величине честица** су очекиване са повећаном пренапетости у области формирања праха електролизом (*Popov i dr. 1978, 2002b*). Наравно, ово важи у одсуству интензивног издвајања водоника као паралелне реакције.

**Течљивост** праха зависи од међучестичног трења, које је одређено површином, обликом и храпавошћу честица. Када се површина, облик и храпавост честица повећавају, количина трења у маси праха се повећава и прах показује мање ефикасан ток. Уколико је облик честице неправилнији, утолико је мање ефикасан ток праха. Отпорност току је главна карактеристика трења, и ова отпорност се смањује када се облик честице приближава глатком сферичном облику.

Утицај **расподеле величине честица** на течљивост праха се може сагледати на следећи начин: ако се прах састоји од честица исте величине, које су више или мање у тачкастом контакту правећи контактну површину што је могуће мањом, тада ће прах моћи да тече. Ако се прах састоји од честица различите величине, међупросторне празнине већих честица могу да се испуне мањим честицама повећавајући контактну површину, и тада ток праха постаје мање ефикасан (*German, 1994; Pavlović i Popov 2005*). Према томе, најбољи услови за слободан ток праха су испуњени ако се прах састоји од честица исте величине сферичног облика са површинском структуром која се приближава структури глатке металне површине.

## 2.5. КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРАХОВА СРЕБРА ДОБИЈЕНИХ ЕЛЕКТРОЛИТИЧКИМ И НЕ-ЕЛЕКТРОЛИТИЧКИМ ПОСТУПЦИМА

Захваљујући својим јединственим електричним, хемијским и оптичким карактеристикама, сребро у форми праха је нашло широку примену у многим индустријским гранама. Користи се у бојама, проводним пастама и смолама, као чврста мазива, у електроници за штампане плоче и контакте, као компонента батерија, као катализатор за бројне хомогене хемијске реакције у индустријским условима, итд. (*Kuhn i dr., 1982; Estrada-Ruiz i dr., 2016; Talijan i dr., 2007*). Такође, сребро у праху се користи као електродни материјал у керамичким кондензаторима и силиконским соларним ћелијама (*Arita i dr., 2017; Tsai i Lin, 2013; Moudir i dr., 2013*), оптици, сензорима (*Amiri i dr., 2015; Fu i dr., 2014; Sivasubramanian i Sangaranarayanan, 2015*) итд.

Примена у наведеним технологијама у највећој мери зависи од морфологије прашкастих честица. Истовремено, морфологија прашкастих честица зависи од методе њихове синтезе. Иако се сви постојећи процеси за синтезу сребра у праху могу сврстати у неку од метода датих у поглављу 2.1, неке од специфичних метода су: метода заснована на семену које посредује расту честица (*Yi i dr., 2012*), влажна хемијска метода (*Zhai i dr., 2012, 2014*), сонохемијска (*Cai i dr., 2017*), фотохемијска (*Cai i dr., 2017*), синтеза у микроталасним условима (*Fu i dr., 2014*), помоћу шаблона (*Fu i dr., 2014; Cai i dr., 2017*), као и електролитичка метода (*Amiri i dr., 2015; Fu i dr., 2014; Sivasubramanian i Sangaranarayanan, 2015; Cai i dr., 2017; Popov i dr., 2012, 2016a; Jović i dr., 2012*).

Све наведене методе се могу третирати или као електролитичке или као не-електролитичке методе. Као што је већ наведено у поглављу 2.2.1, морфологија електролитички синтетизованих честица сребра зависи од параметара и режима електролизе. Игличасти дендрити и дводимензионални дендрити налик папрати се формирају електролизом из нитратних, док се тродимензионални дендрити налик стаблу бора или јелке формирају из амонијачног електролита (*Popov i dr., 2009, 2016a; Jović i dr., 2012*). Фино расподељене честице су добијене електролизом из цијанидног електролита, и њихова морфологија се битно разликовала од оне добијене из нитратних електролита (*Kuhn i dr. 1982*). Електролиза из сулфатног електролита даје честице средње величине од око 200–500  $\mu\text{m}$ , са тенденцијом њиховог смањења са додатком титанијумових јона (*Tuleshova i Baeshov, 2015*). Осим електролизе из водених електролита, процеси електролизе из растопа се такође користе за синтезу прашкастог сребра (*Murashova i dr., 2003; Xiao i Haarberg, 2013*).

Када је реч о морфологији честица добијених не-електролитичким методама синтезе, прахови сребра састављени од неправилних честица у опсегу 2–30  $\mu\text{m}$  су добијени процесима механичког разлагања и механохемијске редуције сребро-оксида (*Khayati i Janghorban, 2013*). Прахови сребра добијени процесом распршивања водом су представљали мешавину сферичних и неправилних честица (*Arita i dr., 2017*). Честице добијене влажном хемијском методом су биле микро величине униформног сферичног облика са грубом површином (*An i dr., 2010*). Ова метода је такође омогућила да се добију честице нано димензија (*Sopousek i dr., 2012*).

Осим методе која се користи за синтезу прашкастог сребра, морфологија честица зависи од типа раствора, температуре, рН, комплексних и пуферских додатака, врсте и концентрације редуционог средства, стабилизатора, типа субстрата, итд. (*Popov i dr., 2016a; Djokić S. i Djokić N., 2011; Djokić, 2012; Djokić i dr., 2013*). На пример, поступком галванског таложења прахови састављени од глобуларних честица су добијени на равном алуминијумским субстрату у алкалном раствору (рН 10), док су прахови састављени од

дендритичних честица добијени под истим условима у киселом раствору (pH 2) (*Djokić S. i Djokić N., 2011; Djokić, 2012*). Исти облици честица су добијени на бакарном субстрату, указујући да рН раствора игра значајнију улогу на морфологију честица од природе металног субстрата (*Djokić, 2012*). Различити редукциони агенси, као што су хидразин-хидрат (*Ghosh i Dasgupta, 2008; Rane i dr., 2004*), формалдехид (*Moudir i dr., 2013; Djokić, 2012; Djokić S. i Djokić N., 2011*) и аскорбинска киселина (*Lu i dr., 2014*) су коришћени за синтезу прахова сребра са величином честица на субмикро и микро нивоу. Агломерати сферичних честица са грубом површином су добијени у алкалном раствору са аскорбинском киселином као редукционим средством (*Djokić, 2012; Djokić S. i Djokić N., 2011*). На другој страни, агломерати састављени од глобуларних честица сребра су добијени са формалдехидом као редукционим средством.

Различити механизми су предложени да објасне формирање прашкастих честица сребра дендритичне форме. Формирање дендритичних честица сребра електролитичким путем се може објаснити на начин описан у поглављу 2.2.3. Од осталих предложених механизма могу се издвојити следећи: механизам дифузионо ограничене агрегације (DLA) (*Xiao i dr., 2001; He i dr., 2003*), механизам оријентисаног прилога (*Fang i dr., 2007*), кристализација само-везујућих агрегационих честица нановеличине (*Zhang i dr., 2011*), и анизотропски кристални раст (*Ding i dr., 2010*).

## 2.6. КАРАКТЕРИСТИКЕ ПРАХОВА БАКРА ДОБИЈЕНИХ ЕЛЕКТРОЛИТИЧКИМ И НЕ-ЕЛЕКТРОЛИТИЧКИМ ПОСТУПЦИМА

Захваљујући својим одличним електричним и термичким карактеристикама, бакар у облику праха налази широку примену у многим индустријским гранама, а превасходно у електронској индустрији ([https://www.copper.org/resources/properties/129\\_6](https://www.copper.org/resources/properties/129_6)). Међу многобројним применама бакарног праха, посебно се истиче његова примена у процесима лемљења, хладног лемљења, изради медаља и медаљона, метал-пластичних декоративних производа, као и за различите хемијске и медицинске сврхе.

Бакарни прах се производи електролитичким и не-електролитичким поступцима синтезе. Иако се постојеће методе за синтезу бакра у облику праха могу сврстати у неку од метода датих у поглављу 2.1., специфичне методе производње бакарног праха (осим поступка електролизе) су: пиролиза ултразвучног распршивања праха (*Stopić i dr., 2005*), солвотермална синтеза (*Meshram i dr., 2013*), цементација (*Jhajharia i dr., 2016*), хемијске редукционе методе (*Wu, 2007; Sinha i dr., 1999; Wu i Meng, 2006; Wu i Ding, 2007*), атомизација (*Neikov i dr., 2009*), пиролиза (*Rosenband i Gany, 2004*), полиол процеси (*Chokratanasombat i Nisaratanaporn, 2012; Amit i Sharma, 2002; Chow i dr., 1995*), хидрометалуршки процеси (*Djokić, 2012*), итд. У литератури су методе засноване на поступцима хемијске редукције такође познате као таложење у одсуству електричне струје (*Djokić, 2012; Djokić S. i Djokić N., 2011*). Различити редукциони агенси се користе у поступцима хемијске синтезе, и то: аскорбинска киселина (*Wu, 2007; Wu i Ding, 2007*) хидразин-хидрат (*Wu i Meng, 2006*), натријум-борохидрид (*Sinha i dr., 1999*) и формалдехид.

Када је реч о процесима електролизе, за производњу бакарног праха се користе и константни, и то потенциостатски (*Nikolić i dr., 2008*), и галваностатски (*Orhan i Harpci, 2010; Orhan i Gezgin 2012; Ostanina i dr., 2015*) режими електролизе, али и периодично променљиви режими електролизе, и то: пулсирајућа пренапетост (*Popov i dr., 2016a; Nikolić i dr., 2012b*), и реверсна струја (*Popov i dr., 2002b, 2016a; Nekouei i dr., 2013a*). Осим сулфатних електролита који се најчешће користе (*Nikolić i Popov, 2012*), неки други типови



електролита као што је нитратни се такође користи у електролитичкој производњи бакарног праха (*Nekouei i dr., 2013b*). На морфологију електролитички произведених честица такође утиче додаток адитива, као што су поливинил-пиролидон (ПВП), натријум-додецил сулфат (СДС), полиетилен-гликол (ПЕГ), целулоза, тиоуреа (*Nekouei i dr., 2013a*), калијум-гвожђе(II)-цијанид и 2,2'-дипиридин (*Lou i dr., 2018*). Утицај катодног материјала се огледа кроз формирање мањих честица са униформнијом расподелом на платинској него на алуминијумској катоди (*Popov i dr., 2016a*). Од других релевантних параметара електролизе, на морфологију електролитички произведених честица утиче температура електролизе, брзина циркулације електролита, распоред електрода у ћелији за електролизу (*Nekouei i dr., 2013c; Wang i dr., 2019; Popov i Pavlović, 1993; Nikolić i Popov, 2012; Pavlović i dr., 2010*), итд. Појава водоника као паралелне реакције током електролизе бакра на густинама струје и пренапетостима у зони формирања праха, такође утиче на облик електролитички произведених бакарних честица (*Nikolić i dr., 2008, 2012b; Popov i dr., 2016a*).

Облик бакарних честица зависи и од методе синтезе. Сви облици бакарних честица се могу сврстати у једну од следећих категорија: скоро идеалне микро сфере, неправилне грубе честице, дисперзне честице карфиолостог облика и дендрити. Дендрити су најчешћи облик честица и они се могу добити и електролизом и неком од хемијских метода као што је реакција галванске измене (*Bakthavatsalam i dr., 2016*). Веома дисперзне честице карфиолостог облика се формирају електролизом у условима снажног издвајања водоника као паралелне реакције (*Popov i dr., 2016a; Nikolić i dr., 2008*). Неправилне честице се добијају атомизацијом водом (<http://www.cnpcpowder.com/products/copper>), док се честице сферичног облика добијају атомизацијом гасом (<http://www.cnpcpowder.com/products/copper>). Агрегати неуниформних неправилних честица, али и скоро идеалне сфере бакра се добијају полиол процесом (*Chokratanasombat i Nisaratanaporn, 2012*). Полиедарске, неагломерисане монодисперзне честице се добијају употребом аскорбинске киселине као редуccionог средства (*Wu, 2007*). Неагломерисане скоро сферичне честице добијене су методом пиролизе ултразвучног распршивања праха (*Stopić i dr., 2005*). Процесима електролизе из основних електролита се добијају или дендрити (у одсуству интензивног издвајања водоника) или карфиоласте честице (са интензивним издвајањем водоника као паралелном реакцијом) (*Popov i dr., 2016a*), док се честице сферичног облика добијају у присуству адитива као што је 2,2'-дипиридин (*Lou i dr., 2018*).

У облику наночестица, бакар се може добити у етиленгликолу коришћењем бакар-сулфата као прекурсора, и ванадијум-сулфата као атипичног редуccionог средства (*Reverberi, 2016*). Наночестице се могу добити и биосинтезом коришћењем микроорганизама са јасним предностима у односу на методе хемијске синтезе (*Park i dr., 2016*). Предност поступка биосинтезе се огледа у томе што овај поступак припада еколошки прихватљивим поступцима, и што се њиме могу добити честице одређених карактеристика које се не могу добити другим поступцима.

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

#### 3.1. ДОБИЈАЊЕ ПРАХОВА СРЕБРА И БАКРА ЕЛЕКТРОЛИТИЧКИМ И НЕ-ЕЛЕКТРОЛИТИЧКИМ ПОСТУПЦИМА

##### 3.1.1. Добијање прахова сребра и бакра електролизом

Сребрни прах произведен је галваностатским и потенциостатским режимом електролизе из следећих електролита:

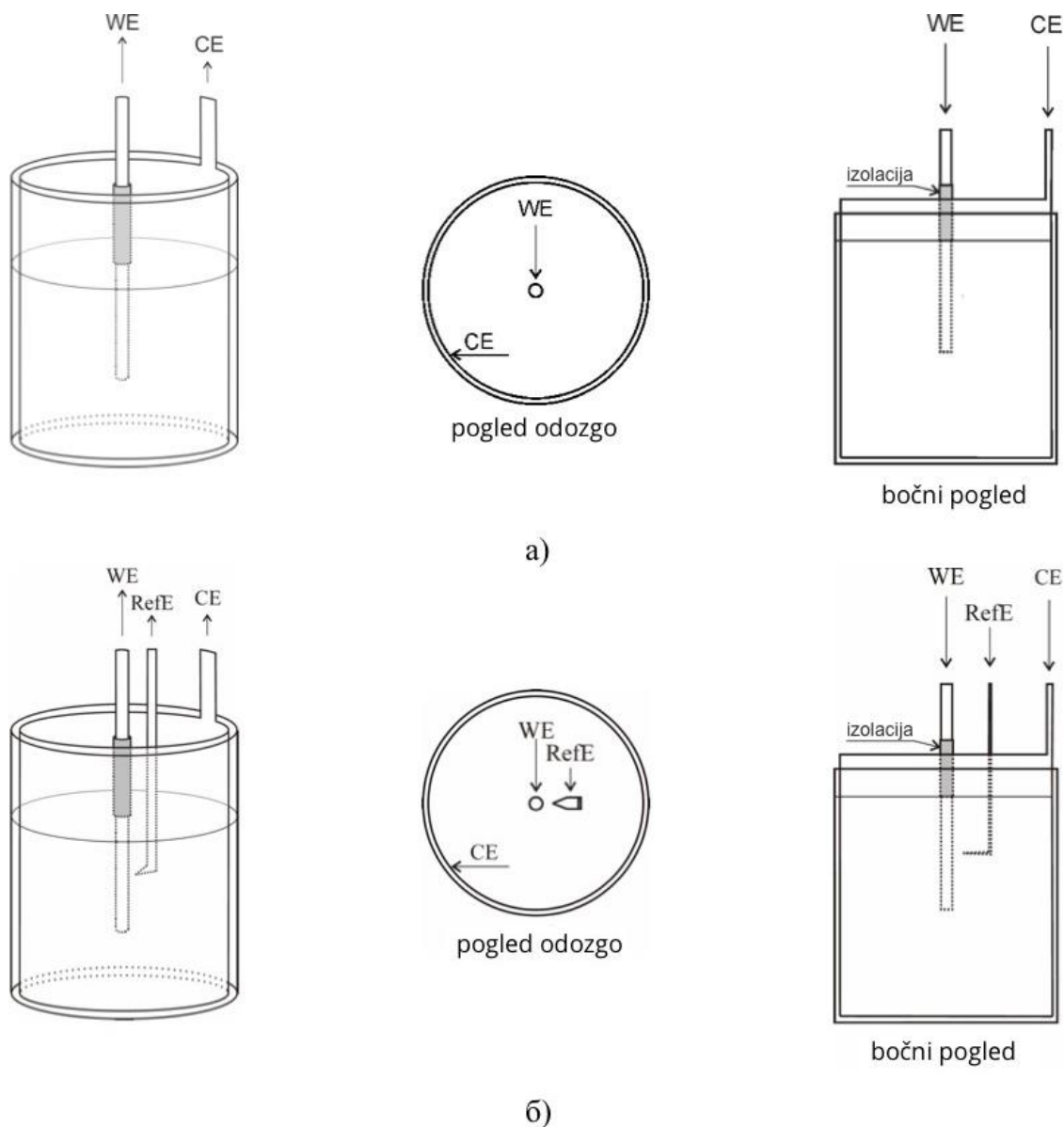
- (а) 0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 2,0 М  $\text{NaNO}_3$  (нитратни електролит), и
- (б) 0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 0,50 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  уз додатак  $\text{NH}_3$  да раствори талог сребро-сулфата (амонијачни електролит).

У потенциостатском режиму електролизе,  $\text{Ag}$  прахови су произведени на пренапетостима које припадају платоима граничне дифузионе густине струје од 90 mV (нитратни електролит) и 625 mV (амонијачни електролит) и на пренапетостима ван платоа граничне дифузионе густине струје од 150 mV (нитратни електролит) и 925 mV (амонијачни електролит). У галваностатском режиму,  $\text{Ag}$  прахови су произведени при густинама струје које су биле 1,5 пута веће од граничне дифузионе густине струје, и то: 14,4 mA cm<sup>-2</sup> (нитратни електролит) и 13,05 mA cm<sup>-2</sup> (амонијачни електролит). Без обзира на режим електролизе и врсту електролита, електрохемијско таложење сребра је вршено са количином пропуштеног наелектрисуња од 1 mA h cm<sup>-2</sup>.

За електролитичку производњу  $\text{Cu}$  прахова коришћен је електролит који је припремљен растварањем 0,10 М  $\text{CuSO}_4$  у 0,50 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{Cu}$  прах је произведен потенциостатским режимом електролизе на пренапетости која припада платоу граничне дифузионе густине струје од 625 mV, и на пренапетостима ван платоа од 925 и 1000 mV. У галваностатском режиму електролизе, бакарни прах је произведен при густинама струје које су биле 1,5 пута ( $j = 14,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) и 40 пута ( $j = 384 \text{ mA cm}^{-2}$ ) веће од вредности граничне дифузионе густине струје. Електрохемијско таложење бакра је вршено са количином пропуштеног наелектрисуња од 10 mA h cm<sup>-2</sup>.

Сви процеси електролизе изведени су на собној температури у отвореној ћелији цилиндричног облика. У зависности од типа експеримената, за процесе електролизе су коришћени потенциостати/галваностати WENKING 7103 GIRH potentiostat (Germany) и AUTOLAB potentiostat/galvanostat PGStat 128N (ECO Chemie, The Netherlands). При електролитичкој производњи праха сребра, радна електрода (WE) је била платинска жица површине 1,0048 cm<sup>2</sup> (дужина: 4,0 cm и пречник: 0,8 mm), док су контра (CE) у оба и референтна (RefE) електрода у потенциостатском режиму биле од сребра. Контра електрода је била фолија цилиндричног облика површине 144 cm<sup>2</sup> смештена уз зид ћелије, док је радна електрода била смештена у средини ћелије. У потенциостатском режиму електролизе, врх референтне електроде се налазио на око 2 mm од површине радне електроде. На слици 3.1 је приказана конфигурација електрода у електрохемијској ћелији и то за галваностатски режим на слици 3.1а и потенциостатски режим на слици 3.1б.

Код испитивања процеса електролизе бакра све три електроде су биле од електролитичког бакра, истог облика и димензија као код електролизе сребра.



Слика 3.1. Конфигурација електрода у електрохемијској ћелији: а) галваностатски режим и б) потенциостатски режим. WE – радна електрода; CE – контра електрода; RefE – референтна електрода

За припрему електролита коришћени су аналитички реагенси и бидестилисана вода.

### 3.1.2. Добијање прахова сребра и бакра не-електролитичким поступцима

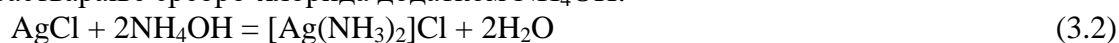
#### 3.1.2.1. Добијање праха сребра поступком хемијске синтезе

За хемијску синтезу Ag праха, коришћен је хидразин као редукциони агенс. Механизам формирања Ag честица са хидразином као редукционим средством може се приказати следећим реакцијама:

- таложење сребро-хлорида:



- растварање сребро-хлорида додатком  $\text{NH}_4\text{OH}$ :





### 3.1.2.2. Прах бакра добијен не-електролитичким поступком

Коришћен је комерцијални прах бакра испоручен из компаније Aldrich (Product Number 326453), чија спецификација (powder (spheroidal), 14–25  $\mu\text{m}$ , 99 %) је указала да је добијен вероватно хемијским поступком синтезе.

Прахови сребра и бакра добијени и електрохемијским и хемијским путем су испирани дестилованом водом да се уклоне трагови раствора и осушени у цевастој пећи у контролисаној атмосфери азота на температури од 110–120°C у времену од 16 h до константне масе.

## 3.2. КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ЧЕСТИЦА МЕТАЛНИХ ПРАХОВА

а) *Морфолошка карактеризација* честица праха је рађена техником скенирајуће електронске микроскопије, коришћењем TESCAN scanning electron microscope (SEM, model VEGA3, Brno, Czech Republic),

б) *Кристална структура (преференцијална оријентација)* добијених прахова је испитивана рентгенско-дифракционом методом користећи Rigaku Ultima IV дифрактометар (Rigaku Co. Ltd., Tokio, Japan), са  $\text{CuK}\alpha$  зрачењем (0,154178 nm) у  $2\theta$  опсегу од 30 до 95° за бакар, и од 25 до 80 ° за сребро.

Преференцијална оријентација добијених честица је процењивана одређивањем “Текстурног коефицијента” ( $TC(hkl)$ ) и “Релативног текстурног коефицијента” ( $RTC(hkl)$ ) према методологији Берубеа и Есперанце (*Berube i Esperance, 1989*), заснованој на анализи дифракционих максимума у снимљеним рентгенограмима на следећи начин: за сваку снимљену ( $hkl$ ) раван рефлексије, следећи удели у процентима су били срачунати:

$$R(hkl) = \frac{I(hkl)}{\sum_i^4 I(h_i k_i l_i)} \times 100 \quad (3.4)$$

где је  $I(hkl)$  интензитет ( $hkl$ ) рефлексије, у  $\text{imp s}^{-1}$ , где је  $\sum_i^4 I(h_i k_i l_i)$  збир интензитета свих снимљених рефлексија, у  $\text{imp s}^{-1}$ . У нашем случају, за сребро и бакар снимане су четири главне рефлексије (111), (200), (220) и (311) и зато је овај збир 4.

“Текстурни коефицијент” ( $TC(hkl)$ ) за ( $hkl$ ) рефлексију је дефинисан једначином (3.5):

$$TC(hkl) = \frac{R(hkl)}{R_s(hkl)} \quad (3.5)$$

где је  $R_s(hkl)$  дефинисан на исти начин као што је дато у једначини (3.4), али се односи на стандард за сребро (04-0783) или бакар (04-0836).

Иако “Текстурни коефицијент” ( $TC(hkl)$ ) дате рефлексије даје тачне квантитативне информације о апсолутном интензитету рефлексије, интензитет рефлексије у односу на друге

рефлексије такође даје вредне информације. На тај начин, дефинисан је “Релативни текстурни коефицијент” ( $RTC(hkl)$ ) једначином (3.6):

$$RTC(hkl) = \frac{TC(hkl)}{\sum_i^4 TC(h_i k_i l_i)} \times 100 \quad (3.6)$$

$RTC(hkl)$  коефицијент изражава интензитет дате ( $hkl$ ) оријентације према стандарду (укључен у  $TC(hkl)$  вредности).

в) **Специфичне површине прахова и расподеле величине честица** су одређиване коришћењем уређаја MASTERSIZER 2000 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK). Вредности специфичних површина (СП) су одређиване коришћењем Malvern софтвера који контролише рад апарата и обрађује добијене податке.

### 3.3. ОДРЕЂИВАЊЕ СРЕДЊЕГ ИСКОРИШЋЕЊА СТРУЈЕ ЗА РЕАКЦИЈУ ИЗДВАЈАЊА ВОДОНИКА ( $\eta_{l,sr}(H_2)$ )

У оба режима електролизе, метод одређивања средњег искоришћења струје за реакцију издвајања водоника,  $\eta_{l,sr}(H_2)$  се заснива на мерењу запремине издвојеног водоника током процеса електролизе. На слици 3.2 је приказана схема апаратуре за мерење запремине издвојеног водоника коришћена у галваностатском (слика 3.2а) и потенциостатском (слика 3.2б) режиму. Радна и контра електрода, као и референтна електрода у потенциостатском режиму електролизе су биле смештене у бирети окренутој ка дну ћелије (слика 3.2), тако да је целокупна запремина издвојеног водоника остајала у њој.

Тада, средња искоришћења струје за реакцију издвајања водоника су одређивана према следећим прорачунима:

- **галваностатски режим електролизе** (*Nikolić i Branković, 2010*)

Искоришћење струје за реакцију издвајања водоника у времену  $t_i$ ,  $\eta_{l,i}(H_2)$ , у %, је дато једначином (3.7):

$$\eta_{l,i}(H_2) = \frac{V(H_2)}{\mu(H_2) S_0 j t_i} \times 100 \quad (3.7)$$

где је:

$$\mu(H_2) = \frac{V}{nF} = \frac{24120 \text{ cm}^3}{2 \times 26,8 \text{ Ah}} = 450 \frac{\text{cm}^3}{\text{Ah}} \quad (3.8)$$

и  $V(H_2)$  је запремина издвојеног водоника током процеса електролизе,  $n$  је број размењених електрона,  $F$  је Фарадејева константа,  $V$  је моларна запремина гаса при температури од 21,0 °C (тј. 24120 cm<sup>3</sup>),  $S_0$  је површина радне електроде, и  $j$  је густина струје. Средње вредности искоришћења струје за реакцију издвајања водоника,  $\eta_{l,sr}(H_2)$  су одређене графичком

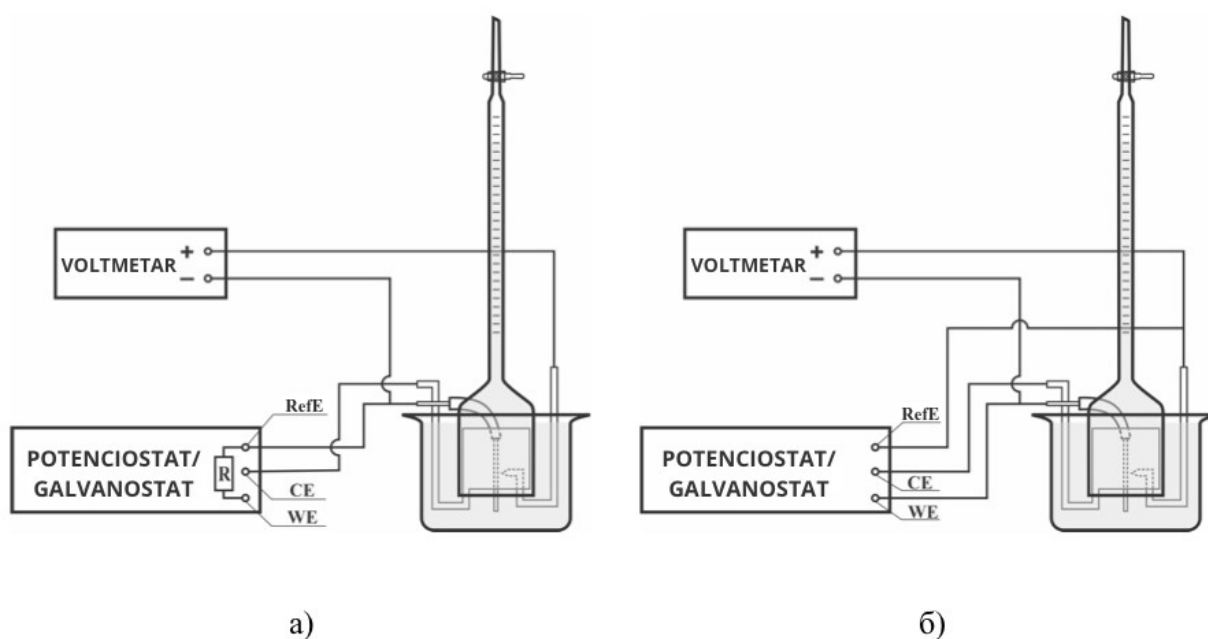
интеграцијом као  $\eta_{l,sr}(H_2) = (1/t) \int_0^t \eta_{l,i}(H_2) dt$  где је  $t$  време електролизе.

- **потенциостатски режим електролизе** (Nikolić i dr., 2006)

Током процеса електролизе, снимане су зависности запремине издвојеног водоника и струје од времена електролизе. После графичке интеграције  $I - t$ , искоришћење струје за реакцију издвајања водоника  $\eta_I(\text{H}_2)$  у времену  $t$  се одређује према једначини (3.6):

$$\eta_I(\text{H}_2) = \frac{V(\text{H}_2)}{\mu(\text{H}_2) \int_0^t I dt} \quad (3.9)$$

На сличан начин као у галваностатском режиму електролизе, средње вредности искоришћења струје за реакцију издвајања водоника,  $\eta_{I, sr}(\text{H}_2)$  су одређене графичком интеграцијом као  $\eta_{I, sr}(\text{H}_2) = (1/t) \int_0^t \eta_I(\text{H}_2) dt$ .



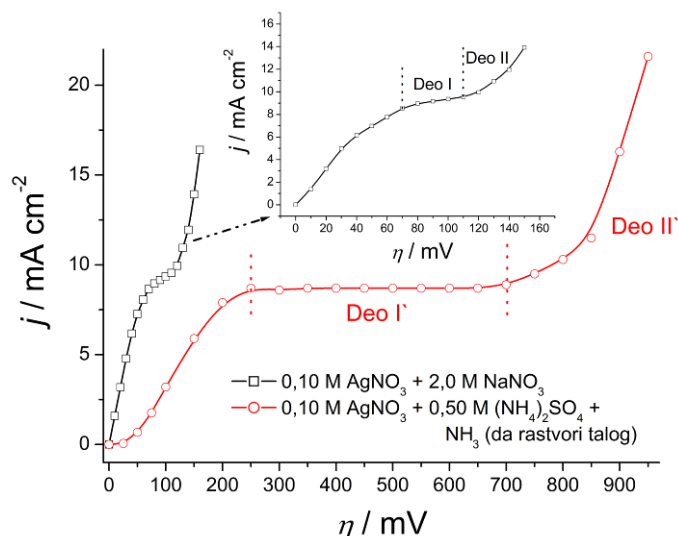
Слика 3.2. Схема апаратуре за одређивање средњег искоришћења струје за реакцију издвајања водоника: а) галваностатски режим и б) потенциостатски режим електролизе. WE – радна електрода; CE – контра електрода; RefE – референтна електрода

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 4.1. СРЕБРО

#### 4.1.1. Електрохемијска карактеризација процеса електрохемијског таложења сребра

На слици 4.1 су приказане поларизационе криве за електрохемијско таложење сребра из нитратног (0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 2,0 М  $\text{NaNO}_3$ ) и амонијачног (0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 0,50 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  са додатком  $\text{NH}_3$  у вишку да раствори формирани талог сребро-сулфата) електролита.



Слика 4.1. Поларизационе криве за електрохемијско таложење сребра из нитратног (0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 2,0 М  $\text{NaNO}_3$ ) и амонијачног (0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 0,50 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  са додатком  $\text{NH}_3$  у вишку да раствори формирани талог сребро-сулфата) електролита

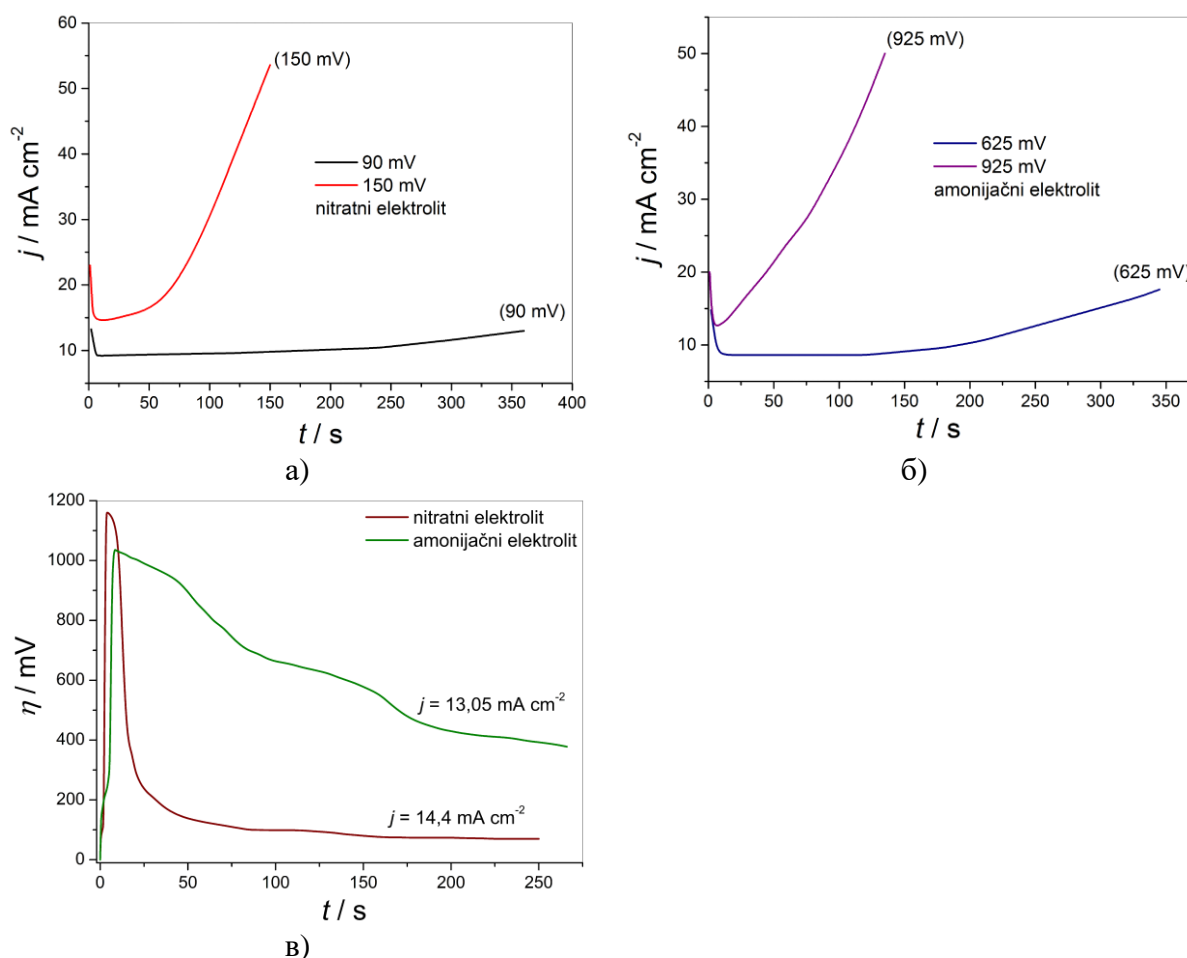
Са слике 4.1 може се видети јасна разлика у облику поларизационих кривих добијених из ова два електролита. На датој слици су вертикалним линијама означени платои граничне дифузионе густине струје. Нитратни електролит карактерише релативно кратак плато у опсегу пренапетости између 70 и 110 mV са нагибом према оси пренапетости (део (I) на слици 4.1). На другој страни, амонијачни електролит је окарактерисан широким и добро дефинисаним платоом граничне дифузионе густине струје (са густином струје независном од пренапетости) у опсегу пренапетости између 250 и 700 mV (део (I') на слици 4.1). За оба електролита, снажан раст густине струје се дешава са повећањем пренапетости након краја платоа граничне дифузионе густине струје (делови (II) и (II') на слици 4.1). Пренапетост која означава крај платоа граничне дифузионе густине струје и раздваја делове (I) од (II), и (I') од (II') одговара превојној тачки на поларизационој кривој.

Без обзира о ком електролиту је реч, до формирања дендрита као најчешћег облика прашкастих честица сребра долази у дифузионо контролисаном процесу електрохемијског таложења, почевши од пренапетости која припада платоу граничне дифузионе густине струје (Popov *et al.*, 2016a).

На слици 4.2а су приказане криве зависности густине струје од времена електрохемијског таложења добијене из нитратног електролита на пренапетостима од 90 и 150 mV. Исте зависности, али за амонијачни електролит, добијене на пренапетостима од 625 и 925 mV су приказане на слици 4.2б. Код оба типа електролита, на пренапетостима које

припадају платоима граничне дифузионе густине струје (90 и 625 mV), до пораста густине струје долази након извесног времена, и то након 240 s на 90 mV из нитратног и након 120 s на 625 mV из амонијачног електролита. На пренапетостима ван платоа граничне дифузионе густине струје (150 и 925 mV), присутан је континуалан пораст густине струје са временом електролизе.

На слици 4.2в су приказане хронопотенциометријске зависности добијене из истих електролита на густинама струје од  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$  (нитратни електролит) и  $13,05 \text{ mA cm}^{-2}$  (амонијачни електролит). Након почетног пораста пренапетости, иста се смањују са временом електролизе. Уочено је да су вредности пренапетости након пропуштене количине електрицитета од  $1 \text{ mA h cm}^{-2}$  остале у зони пренапетости у оквиру којих се сребро електрохемијски таложи у прашкастом облику.



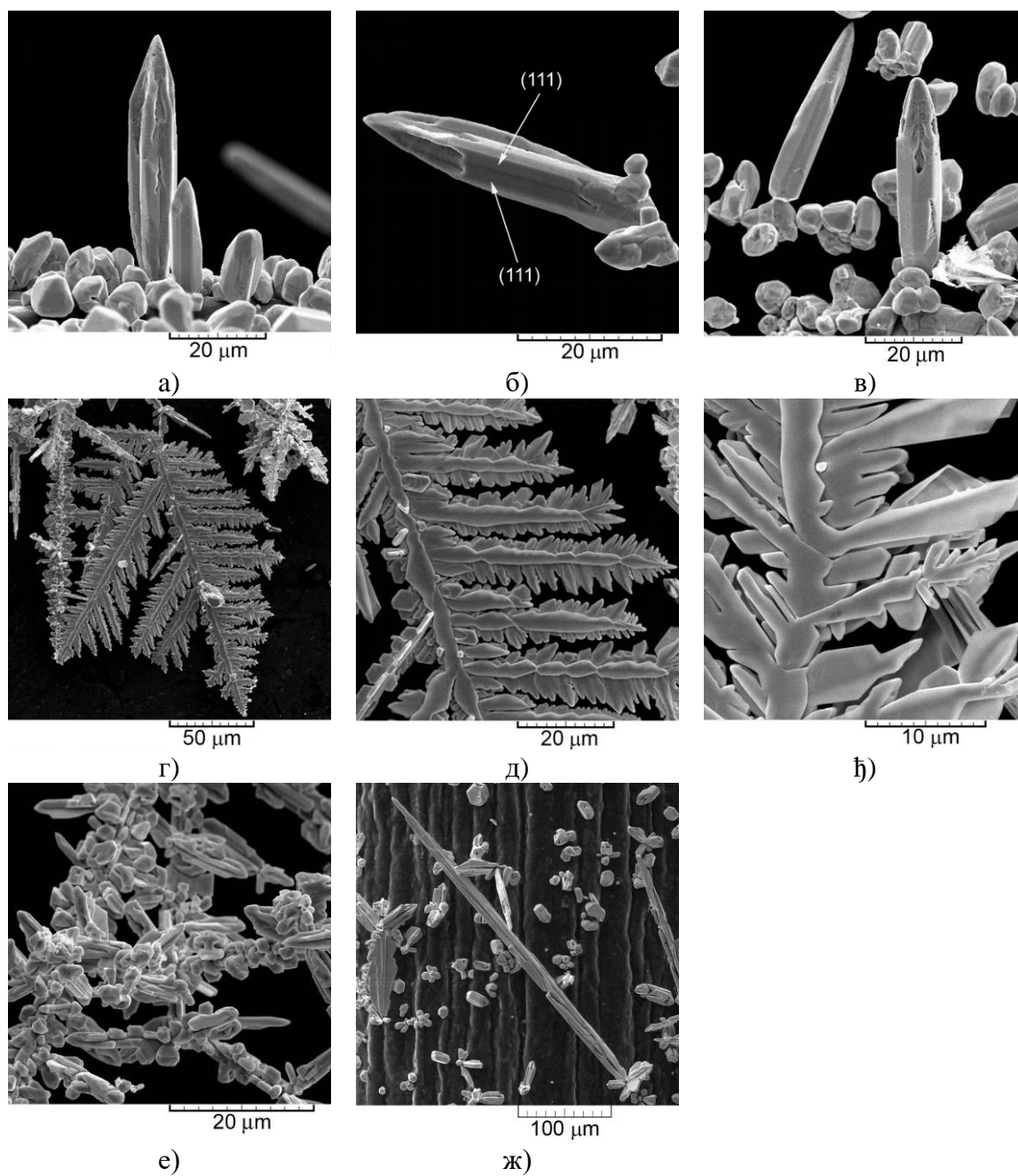
Слика 4.2. Хроноамперометријске криве добијене из: а) нитратног електролита на пренапетостима од 90 и 150 mV, б) амонијачног електролита на 625 и 925 mV и в) хронопотенциометријске криве добијене на густинама струје од  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$  (нитратни електролит) и  $13,05 \text{ mA cm}^{-2}$  (амонијачни електролит). Количина електрицитета је била  $1 \text{ mA h cm}^{-2}$



## 4.1.2. Морфологије честица сребрног праха добијеног процесима електролизе и хемијске синтезе

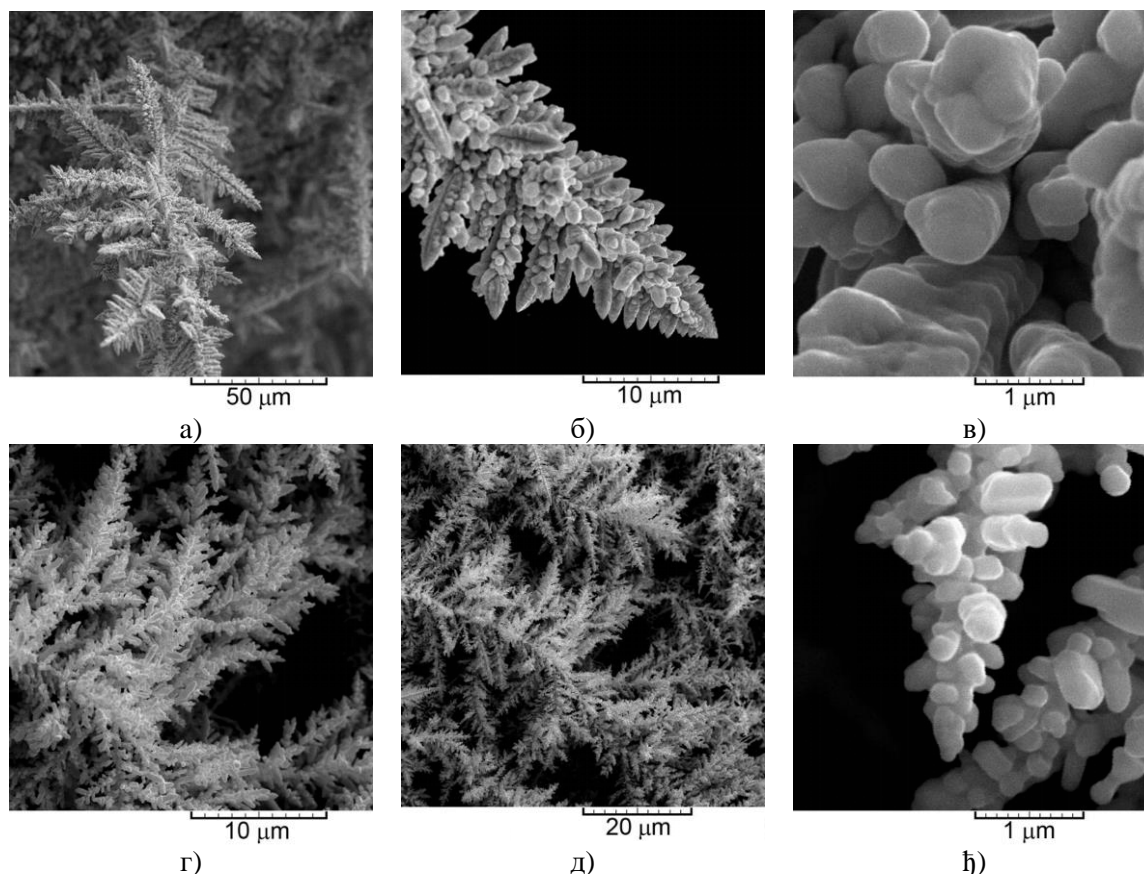
### 4.1.2.1. Електролиза: потенциостатски режим

На слици 4.3 су приказане морфологије прашкастих честица сребра добијених потенциостатским режимом електролизе из нитратног електролита на пренапетостима од 90 (Слика 4.3а–4.3в) и 150 mV (Слика 4.3г–4.3ж). Игличasti дендрити су формирани на пренапетости од 90 mV која припада средини платоа граничне дифузионе густине струје (Слике 4.1 и 4.3а–4.3в). Као што се може приметити са дате слике, игличasti дендрити су оријентисани својим врхом ка дубини раствора. Поред игличастих дендрита, грануле различитог облика су биле такође формиране потенциостатским режимом електролизе на пренапетости од 90 mV (слике 4.3а и 4.3в). Потпуно различите форме дендрита су биле формиране на пренапетости од 150 mV, у зони брзог раста густине струје са повећањем пренапетости након превојне тачке на поларизационој криви (слике 4.3г–4.3ж). 2Д (двoдимензионални) високо разгранати дендрити налик папрати са стаблом и добро дефинисаним гранама су били формирани електрохемијским таложењем на овој пренапетости. Осим 2Д дендрита налик папрати који су представљали најдоминантнију форму формирану на овој пренапетости, маса агломерисаних честица (слика 4.3е) и веома дуги игличasti дендрити (слика 4.3ж) су такође били формирани на пренапетости од 150 mV.



Слика 4.3. Морфологије Ag дендрита добијених потенциостатским режимом електролизе из 0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 2,0 М  $\text{NaNO}_3$  на пренапетостима од: а)–в) 90 mV и г)–ж) 150 mV

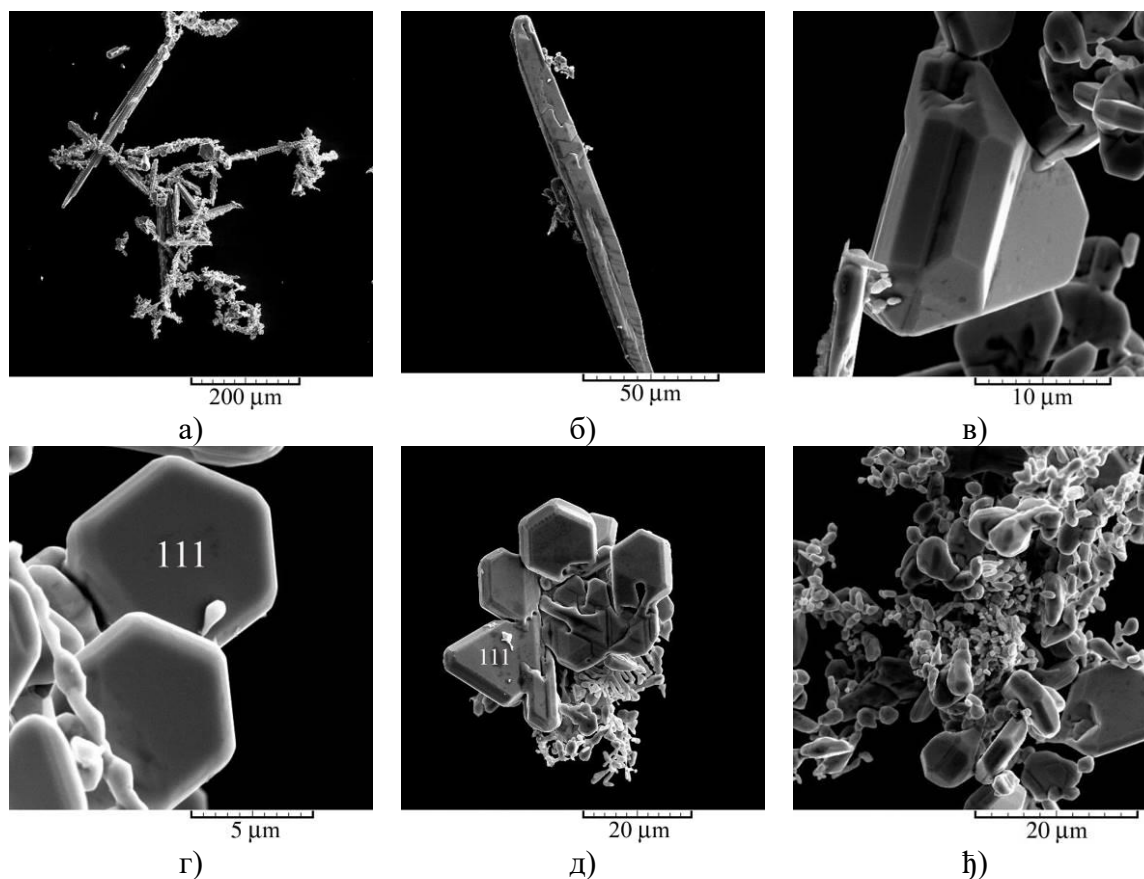
На слици 4.4 су приказани талози сребра добијени електрохемијским таложењем сребра из амонијачног електролита на пренапетостима од 625 mV (унутар платоа граничне дифузионе густине струје; слика 4.4а–4.4в) и 925 mV (ван платоа граничне дифузионе густине струје; слика 4.4г–4.4ђ). На обе пренапетости, веома разгранати 3Д (тродимензионални) дендрити налик стаблу бора су били формирани. Неопходно је напоменути да су 3Д дендрити формирани на 925 mV (слике 4.4г и 4.4д) били разгранатије структуре од оних формираних на 625 mV (слике 4.4а и 4.4б). Дендритичне честице су биле изграђене од приближно сферичних зрна као основног елемента (слика 4.4в и 4.4ђ). Величина зрна се смањивала са повећањем пренапетости електрохемијског таложења; од 650 nm у дендритима формираним на 625 mV, до 280 nm у дендритима формираним на 925 mV.



Слика 4.4. Морфологије Ag дендрита добијени потенциостатским режимом електролизе из 0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 0,50 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  са додатком  $\text{NH}_3$  у вишку да раствори талог формираног сребро-сулфата, на пренапетостима од: а)–в) 625 mV и г)–ђ) 925 mV

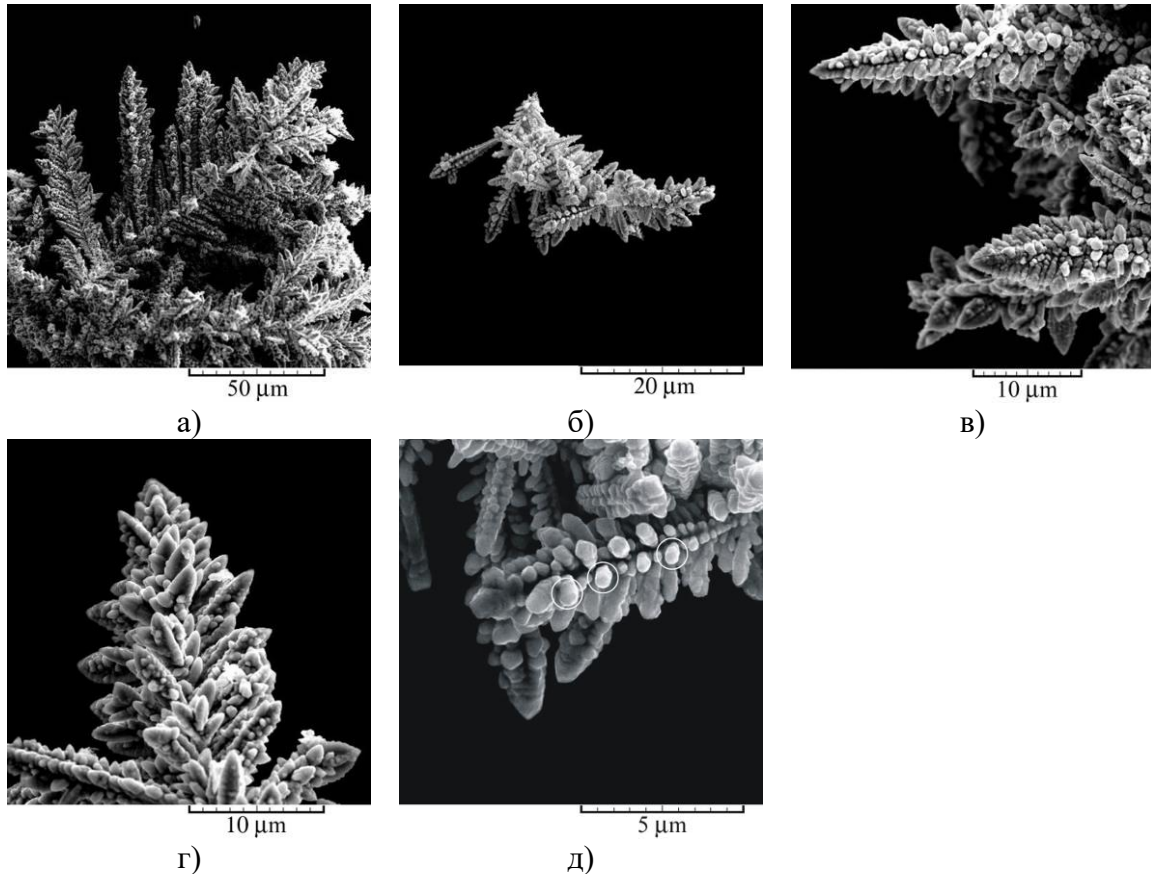
#### 4.1.2.2. Електролиза: галваностатски режим

На слици 4.5 и 4.6 су приказане прашкасте честице сребра добијене галваностатским режимом електролизе из нитратног електролита на густини струје од  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$  (слика 4.5) и амонијачног електролита на густини струје од  $13,05 \text{ mA cm}^{-2}$  (слика 4.6). Обе густине струје су биле 1,5 пута веће од одговарајућих граничних дифузионих густина струје, које су  $j_L = 9,6 \text{ mA cm}^{-2}$  за нитратни електролит и  $j_L = 8,7 \text{ mA cm}^{-2}$  за амонијачни електролит. Морфологије прашкастих честица сребра су биле међусобно веома различите. Типичне форме добијене из нитратног електролита су биле: правилне кристалне форме са добро дефинисаним кристалним равнима, неправилне кристалне форме и игличасти дендрити (слика 4.5).



Слика 4.5. Честице праха сребра добијене галваностатским режимом електролизе из 0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 2,0 М  $\text{NaNO}_3$  на густини струје од  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$ : а) скуп добијених честица, б) игличасти дендрит, в–д) правилне кристалне форме и ђ) скуп углавном неправилних кристалних форми

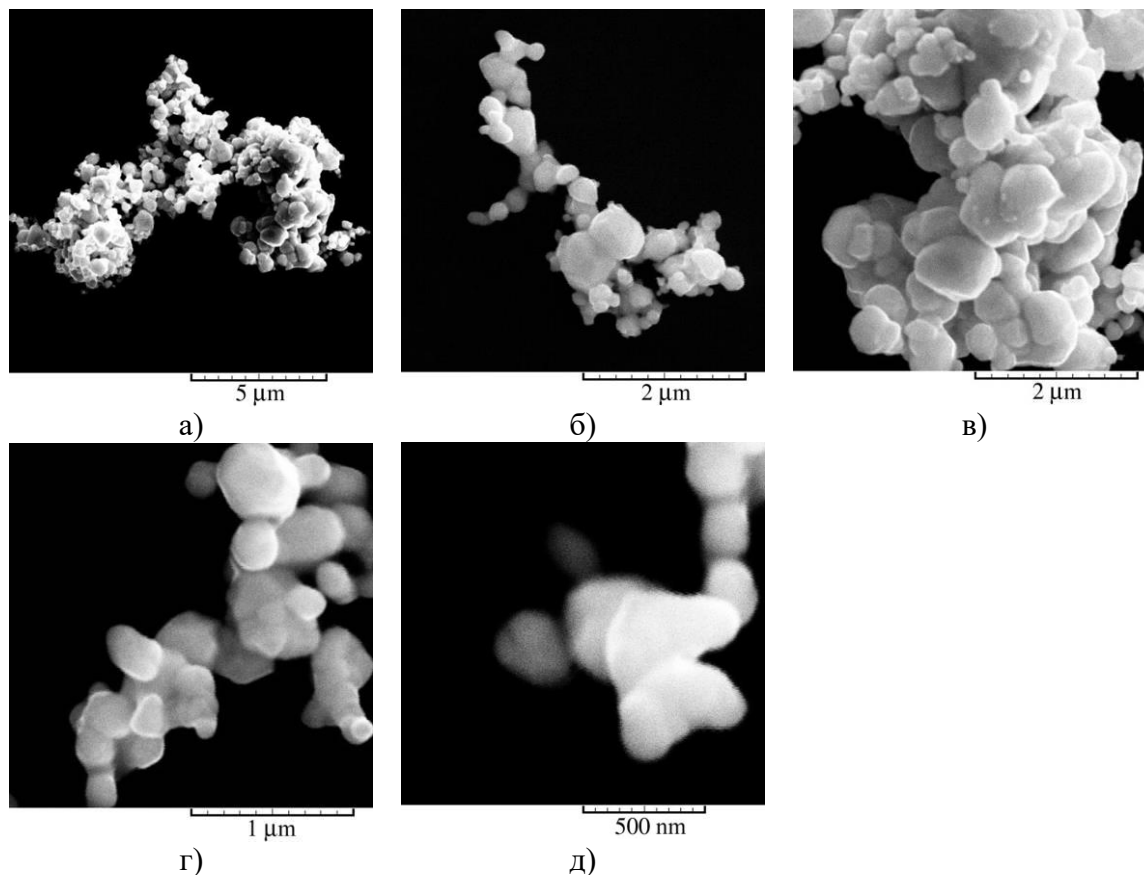
Веома разгранати 3Д дендрити налик стаблу бора без јасно дефинисаних кристалних равни су били добијени галваностатским режимом електролизе из амонијачног електролита (слика 4.6). Уочено је да су гране дендрита биле међусобно паралелне и оријентисане под приближним углом од око  $60^\circ$  у односу на стабло дендрита указујући на преференцијални раст кристала сребра. Дендрити налик стаблу бора су били изграђени од приближно сферичних зрна средње величине од око 500 nm.



Слика 4.6. Честице праха сребра добијене галваностатским режимом електролизе из 0,10 М  $\text{AgNO}_3$  у 0,50 М  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  са додатком  $\text{NH}_3$  у вишку да раствори талог формираног сребро-сулфата, на густини струје од  $13,05 \text{ mA cm}^{-2}$ : а) и б) честице налик стаблу бора и в–д) детаљи честица приказаних под а) и б)

### 4.1.2.3. Формирање праха хемијском синтезом

На слици 4.7 су показане морфологије хемијски синтетизованих честица сребра. Са дате слике се види да честице представљају агломерате приближно сферичних зрна, са просечном величином од око 500 nm и мање.



Слика 4.7. Честице праха сребра добијене хемијском реакцијом са хидразином као редукционим средством: а) и б) агломерати приближно сферичних честица и в–д) детаљи честица приказаних под а) и б)

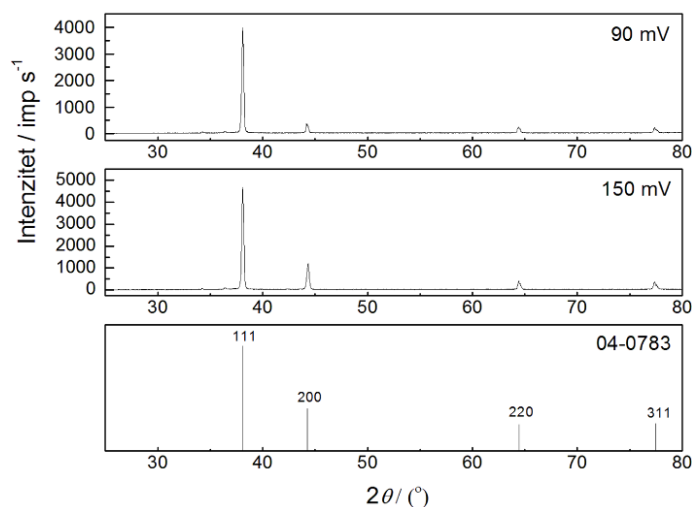
### 4.1.3. Рентгенско-дифракциона анализа прахова сребра добијених процесима електролизе и хемијске синтезе

#### 4.1.3.1. Електролиза: потенциостатски режим

На слици 4.8 су приказани резултати рентгенско-дифракционе анализе за честице сребра добијене потенциостатском електролизом из нитратног електролита на пренапетостима од 90 mV (плато граничне дифузионе густине струје) и 150 mV (изван платоа граничне дифузионе густине струје), заједно са стандардом за сребро (04-0783).

Резултати рентгенско-дифракционе анализе су показали присуство рефлексија на  $2\theta$  угловима од  $38,1^\circ$ ,  $44,3^\circ$ ,  $64,4^\circ$  и  $77,5^\circ$ , што одговара (111), (200), (220) и (311) кристалним равнима, респективно. Појава рефлексија на овим угловима потврђује површински центрирану кубну решетку сребра. Кристалити сребра су били доминантно оријентисани у (111) равни, што се може приписати нижој површинској енергији ове равни у односу на остале равни, пошто вредности површинских енергија следе тренд:  $\gamma_{111} < \gamma_{100} < \gamma_{110}$

(Sivasubramanian i Sangaranarayanan, 2013; Xia i dr., 2009). Упркос доминантној оријентацији кристалита у (111) равни, примећено је да су честице синтетизоване на 150 mV имале већи удео кристалита оријентисаних у (200), (220) и (311) равнима од оних синтетизованих на 90 mV.



Слика 4.8. Дифрактограми прахова сребра добијених потенциостатским режимом електролизе из нитратног електролита на пренапетостима од 90 и 150 mV, и стандард за сребро (04-0783)

Преференцијална оријентација кристалита сребра у овим честицама се може одредити на два начина. Први начин се заснива на одређивању односа интензитета рефлексија или дифракционих максимума (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311), и њиховим упоређењем са онима за стандард. Други, прецизнији начин, се заснива на одређивању “Текстурног коефицијента” ( $TC(hkl)$ ) и “Релативног текстурног коефицијента” ( $RTC(hkl)$ ) према методологији Берубеа и Есперанце на начин описан у експерименталном делу ове дисертације (Berube i Esperance, 1989).

У Табели 4.1 су дати односи интензитета рефлексија или дифракционих максимума (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311) за потенциостатски синтетизоване честице из нитратног електролита на 90 и 150 mV, заједно са стандардом за сребро. Имајући у виду чињеницу да је стандард за сребро дефинисан случајно расподељеним сферичним зрнима поликристалног сребра (Mandke i dr., 2012) вишеструко веће вредности од оних за стандард указују на одсуство сферичне морфологије у овим честицама (слика 4.3). Мањи односи ових интензитета рефлексија за честице добијене на 150 mV у односу на оне добијене на 90 mV потврђују повећан удео кристалита оријентисаних у (200), (220) и (311) равнима у овим честицама.

Табела 4.1. Однос интензитета рефлексије или дифракционих максимума за потенциостатски синтетизоване прахове сребра из нитратног електролита (NIT) на пренапетостима од 90 и 150 mV и за стандард за сребро (04-0783)

Пренапетост / mV	Однос интензитета		
	(111)/(200)	(111)/(220)	(111)/(311)
90 (NIT)	11,3	16,4	18,3
150 (NIT)	3,9	11,4	13,3
Ag стандард (04-0783)	2,5	4	3,8

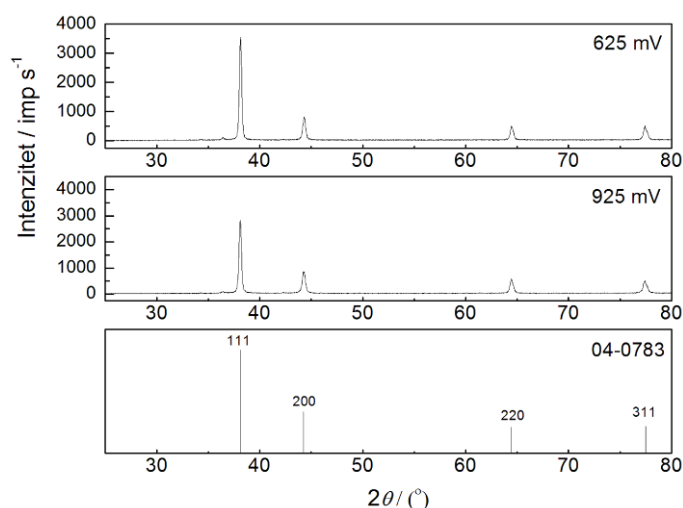
У табели 4.2 су дате вредности  $TC(hkl)$  и  $RTC(hkl)$  коефицијената за потенциостатски синтетизоване прахове на 90 и 150 mV. Вредности  $TC(hkl)$  коефицијента веће од 1, и  $RTC(hkl)$  коефицијента веће од 25 % (анализиране су четири главне рефлексије сребра у опсегу од 25 до 80°) указују на присуство преференцијалне оријентације у испитиваним честицама (*Berube i Esperance, 1989*).

Табела 4.2. Вредности  $R$ ,  $TC$  и  $RTC$  коефицијената за честице сребра добијене потенциостатским режимом електролизе из нитратног електролита на пренапетостима од 90 и 150 mV; пренапетости електрохемијског таложења: 90 mV – 90, 150 mV – 150, s – Ag стандард

Раван ( $hkl$ )	$R$ (%)		$R_s$ (%)	$TC$		$RTC$ (%)	
	$R_{90}$	$R_{150}$		$TC_{90}$	$TC_{150}$	$RTC_{90}$	$RTC_{150}$
(111)	82,2	70,1	52,4	1,57	1,34	58,1	43,4
(200)	7,7	18,1	20,9	0,37	0,87	13,7	28,1
(220)	5,2	6,3	13,1	0,40	0,48	14,8	15,6
(311)	4,9	5,5	13,6	0,36	0,40	13,4	12,9

Анализом вредности датих у табели 4.2 јасно се може закључити да постоји строга преференцијална оријентација кристалита сребра у (111) равни у честицама формираним на 90 mV. Што се тиче честица формираних на 150 mV, осим доминантне оријентације кристалита у (111) равни, слаба (200) преференцијална оријентација се може идентификовати у овим честицама. Добијени резултати рентгенско-дифракционе анализе су у слагању са морфологијама синтетизованих честица на овим пренапетостима (слика 4.3). Наиме, несферична морфологија честица сребра, предоминантно одређена формирањем игличастих и 2Д дендрита налик папратима, је карактеристика процеса електрохемијског таложења на пренапетостима од 90 и 150 mV.

На слици 4.9 су приказани резултати рентгенско-дифракционе анализе дендритичних честица налик стаблу бора добијених потенциостатским режимом електролизе из амонијачног електролита на пренапетостима од 625 и 925 mV, заједно са стандардом за сребро (04-0783).



Слика 4.9. Дифрактограми прахова сребра добијених потенциостатским режимом електролизе из амонијачног електролита на пренапетостима од 625 и 925 mV, и стандард за сребро (04-0783)



Може се уочити да су добијени дифрактограми задржали карактеристичну форму типичну за сребро, а то су рефлексије на угловима од  $38,1^\circ$ ,  $44,3^\circ$ ,  $64,4^\circ$  и  $77,5^\circ$ , и преобладајну оријентацију кристалита сребра у (111) равни. Са слике 4.9 се такође може лако уочити даље повећање удела кристалита оријентисаних у (200), (220) и (311) равнима у односу на (111) раван. У Табели 4.3 су дати односи интензитета рефлексија (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311) за потенциостатски синтетизоване честице из амонијачног електролита на 625 и 925 mV, заједно са стандардом за сребро. Из дате табеле се може уочити да су добијени удели, изузев удела (111)/(200) за честице сребра добијене на 625 mV, били мањи од оних добијених из нитратног електролита применом истог режима електролизе. Такође, са повећањем пренапетости електрохемијског таложења добијени удели се приближавају онима за стандард.

Табела 4.3. Однос интензитета рефлексије или дифракционих максимума за потенциостатски синтетизоване прахове сребра из амонијачног електролита (АМ) на пренапетостима од 625 и 925 mV, и за стандард за сребро (04-0783)

Пренапетост / mV	Однос интензитета		
	(111)/(200)	(111)/(220)	(111)/(311)
625 (АМ)	4,4	7,0	6,8
925 (АМ)	3,3	4,9	5,5
Ag стандард (04-0783)	2,5	4	3,8

У табели 4.4 су дате вредности  $TC(hkl)$  и  $RTC(hkl)$  коефицијената за потенциостатски синтетизоване прахове на 625 и 925 mV.

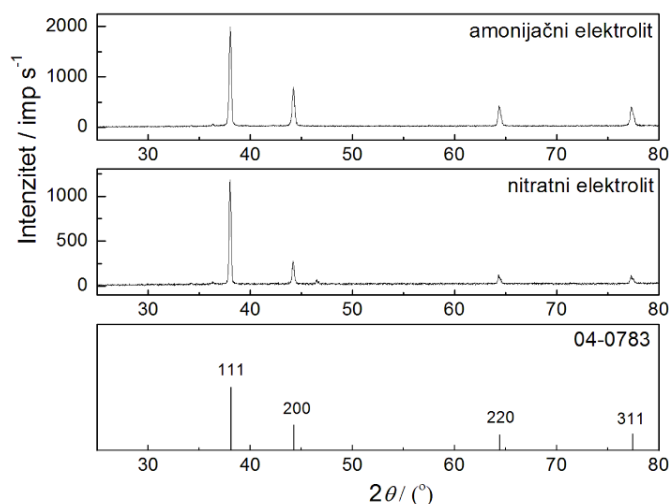
Табела 4.4. Вредности  $R$ ,  $TC$  и  $RTC$  коефицијената за честице сребра добијене потенциостатским режимом електролизе из амонијачног електролита на пренапетостима од 625 и 925 mV; пренапетости електрохемијског таложења: 625 mV – 625, 925 mV – 925, s – Ag стандард

Раван (hkl)	$R$ (%)		$R_s$ (%)	$TC$		$RTC$ (%)	
	$R_{625}$	$R_{925}$		$TC_{625}$	$TC_{925}$	$RTC_{625}$	$RTC_{925}$
(111)	65,9	59,2	52,4	1,26	1,13	37,0	30,5
(200)	15,1	17,8	20,9	0,72	0,85	21,1	23,0
(220)	9,4	12,2	13,1	0,72	0,93	21,1	25,1
(311)	9,6	10,8	13,6	0,71	0,79	20,8	21,4

На основу података датих у табели 4.4, може се закључити да честице добијене на 625 mV показују (111) преференцијалну оријентацију. Вредности ових коефицијената за честице добијене на 925 mV су били релативно близу 1 ( $TC$  коефицијент) и око 25 % ( $RTC$  коефицијент), указујући на случајну оријентацију кристалита сребра у њима.

#### 4.1.3.2. Електролиза: галваностатски режим

На слици 4.10 су приказани резултати рентгенско-дифракционе анализе добијени за галваностатски синтетизоване прахове сребра из нитратног и амонијачног електролита. На истој слици је укључен и стандард за сребро (04-0783).



Слика 4.10. Дифрактограми прахова сребра добијени галваностатским режимом електролизе из нитратног и амонијачног електролита, и стандард за сребро (04-0783)

Четири типичне рефлексије посматране на угловима од  $38,1^\circ$ ,  $44,3^\circ$ ,  $64,4^\circ$ ,  $77,5^\circ$  потврђују површински центрирану кубну решетку сребра. Слично потенциостатски синтетизованим честицама сребра из истог електролита, кристалити сребра су преобладајно оријентисани у (111) равни услед ниже површинске енергије ове равни у односу на остале равни. Упркос преобладајној оријентацији кристалита сребра у (111) равни код оба типа честица сребра, примећено је да су честице сребра добијене из амонијачног електролита имале већи удео кристалита сребра оријентисаних у (200), (220) и (311) равнима од оних добијених из нитратног електролита.

У табели 4.5 су дати односи интензитета рефлексије (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311) за честице праха сребра добијених из нитратног и амонијачног електролита галваностатским режимом електролизе, као и исти односи за стандард за сребро.

Табела 4.5. Однос интензитета рефлексије или дифракционих максимума за галваностатски синтетизоване прахове сребра из нитратног и амонијачног електролита, за хемијски синтетизовани прах сребра и за стандард за сребро

Врста честица праха	Однос интензитета		
	(111)/(200)	(111)/(220)	(111)/(311)
Нитратни електролит	4,2	9,3	9,9
Амонијачни електролит	2,5	4,8	4,9
Редукција са хидразином	3,0	4,7	4,8
Стандард за Ag (04-0783)	2,5	4	3,8

Из табеле 4.5 се јасно може видети да су удели за прах сребра добијеног из нитратног електролита били приближно двостуко већи од оних који карактеришу стандард за сребро. Као што је већ наведено да је стандард за сребро дефинисан случајно расподељеним сферичним зрнима поликристалног сребра (*Mandke i dr., 2012*), добијене двостуко веће вредности за галваностатски синтетизоване честице из нитратног електролита потврђују одсуство сферичне морфологије у њима (слика 4.5). У сваком случају, јасно је да вишеструко већи удели од оних које предвиђа стандард указују на постојање (111) преференцијалне оријентације у честицама. На другој страни, вредности односа интензитета рефлексија или дифракционих максимума за честице сребра добијене из амонијачног електролита су биле веома близу онима за стандард, што се може приписати постојању сферичних зрна у 3Д

дендритима сличним стаблу бора (слика 4.6; нека од приближно сферичних зрна су дата у кругу на слици 4.6д).

У табели 4.6 су дате вредности “Текстурног коефицијента” ( $TC(hkl)$ ) и “Релативног текстурног коефицијента” ( $RTC(hkl)$ ) за добијене прахове сребра.

Табела 4.6. Вредности  $R$ ,  $TC$  и  $RTC$  коефицијената за честице сребра добијене за прахове синтетизоване галваностатским режимом електролизе из нитратног (NIT) и амонијачног електролита (AM) и за хемијски синтетизован прах (HID),  $s$  – стандард за сребро

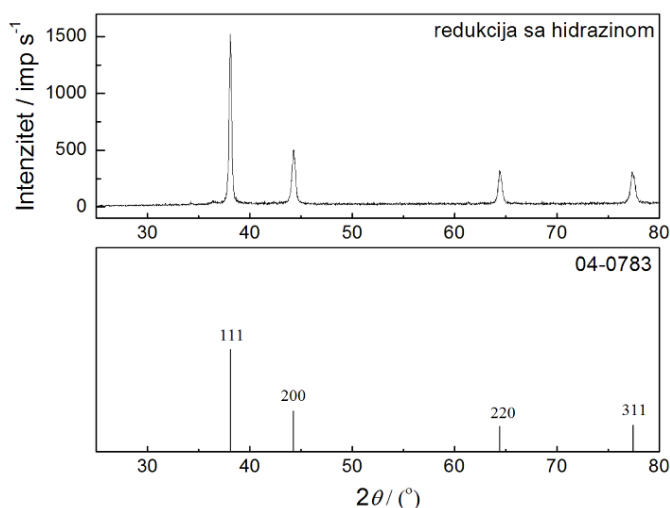
Раван ( $hkl$ )	$R$ (%)			$R_s$ (%)	$TC$			$RTC$ (%)		
	$R_{NIT}$	$R_{AM}$	$R_{HID}$		$TC_{NIT}$	$TC_{AM}$	$TC_{HID}$	$RTC_{NIT}$	$RTC_{AM}$	$RTC_{HID}$
(111)	69,4	54,9	57,2	52,4	1,32	1,05	1,09	41,6	27,2	28,8
(200)	16,3	21,9	18,9	20,9	0,78	1,05	0,90	24,6	27,2	23,8
(220)	7,4	11,9	12,2	13,1	0,56	0,93	0,93	17,7	24,1	24,6
(311)	6,9	11,3	11,7	13,6	0,51	0,83	0,86	16,1	21,5	22,8

На основу срачунатих коефицијената, може се закључити да честице сребра добијене из нитратног електролита показују строгу (111) преференцијалну оријентацију, док оне добијене из амонијачног електролита поседују слабу (111) и (200) преференцијалну оријентацију. Међутим, како су за честице галваностатски синтетизоване из амонијачног електролита,  $TC(hkl)$  и  $RTC(hkl)$  коефицијенти веома близу 1 и 25 %, може се рећи да су кристалити сребра у њима случајно оријентисани.

#### 4.1.3.3. Формирање праха хемијском синтезом

На слици 4.11 је показан, заједно са стандардом за сребро, дифрактограм хемијски синтетизованог праха сребра. Према очекивању, кристалити сребра су доминантно оријентисани у (111) равни, са рефлексијама при  $2\theta$  вредностима од  $38,1^\circ$ ,  $44,3^\circ$ ,  $64,4^\circ$  и  $77,5^\circ$ . На први поглед, јасно је да је добијени дифрактограм сличан онима добијеним за честице произведене из амонијачног електролита (слике 4.9 и 4.10), него онима из нитратног електролита (слике 4.8 и 4.10). То је потврђено анализом односа интензитета рефлексије (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311) добијених за овај прах и чије су вредности дате у табели 4.5.

То је разумљиво јер оба типа честица имају сличну микроструктуру. Наиме, и 3Д дендрити налик стаблу бора и агломерати хемијски синтетизованих честица сребра су изграђени од приближно сферичних зрна (слике 4.4, 4.6 и 4.7). До сличног закључка се може доћи и анализом и  $TC$  и  $RTC$  коефицијената (вредности за овај прах су укључене у табелу 4.6). Иако добијене вредности могу да укажу на слабу (111) преференцијалну оријентацију, оне су веома блиске онима за стандард, што потврђује случајну оријентацију кристалита сребра у хемијски синтетизованим честицама.



Слика 4.11. Дифрактограм хемијски синтетизованих честица сребра са хидразином као редукционим средством, и стандард за сребро (04-0783)

#### 4.1.3.4. Анализа кристалне структуре дендрита сребра

Различите полигоналне структуре, као и игличасти дендрити, су добијени из нитратног електролита на пренапетости од 90 mV (слика 4.3а–4.3в). Игличасти дендрити су порозни са шупљим празним простором на врху (слика 4.3а и 4.3б). Ове шупље структуре се формирају ако ивице расту приоритетно, уместо углова. Дендрит приказан на слици 4.3б има једну границу двојниковања, формирану појавом равни двојниковања (111) на површини кристала (означено белим стрелицама).

Дендрити налик папрати су дводимензионални јер расту и гранају се у једној равни. Гранање само у једној равни директно је повезано са појавом двојника, с тим што се најмање једна граница двојниковања протеже кроз дендрит и паралелна је равни дендрита (*Smit i dr., 1968*). Две или више равни двојниковања обезбеђују присуство најмање једног увученог угла који је резултат појаве равни двојниковања на кристалној површини, која се може поновити као дефект раста у фасетираним кристалима. Увучени углови који настају појавом двојника у нуклеусима су места ниже енергије за даљу нуклеацију и раст него на фасетама (*Hamilton i Seidensticker, 1960*). Они нису само места приоритетне нуклеације, већ овај тип нуклеације одржава редослед слагања. Увучени углови се репродукују у сваком новом слоју и тако могу да делују као “само-обнављајућа” места раста. Брзина нуклеације на њима је много већа него на фасетираним површинама или оштрим угловима што резултира брзим растом дуж кристалографског правца паралелног са равни двојниковања. Раван двојниковања у површински центрираном кубном кристалу је (111), а стабло и све гране паралелне су  $\langle 112 \rangle$  правцима раста (слика 4.3г–4.3ђ) (*Ivanović i dr., 2015*). Стабло и гране дендрита се формирају слагањем октаедара углавном у издуженом облику, а карактеристични “назубљени” изглед уређења (111) равни је видљив на слици 4.3г–4.3ђ. Латерални раст који потиче из увучених углова на пресеку (111) равни се не дешава.

Исти механизам раста који је описан за дендрите налик папрати може се применити и на дендрите налик стаблу бора, али у овом случају дендрити такође расту по дебљини, механизмом раста слојева. Неке од (111) фасета на главној површини, које шире и повећавају дебљину дендрита, могу да настану тако што пролазе кроз стабло дендрита. На тај начин изгледа као да се дендрит грана у  $\langle 111 \rangle$  правцу, тако да главно стабло и примарне гране заклапају угао од приближно 90°. Због тога, површинска нуклеација може бити механизам за иницирање слојева на овим завршним (111) пљоснима. Према томе, тродимензионални дендрити се гранају у  $\langle 112 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  правцима, као што се види на слици 4.4.

#### 4.1.4. Анализа специфичне површине и расподеле величине честица прахова сребра

##### 4.1.4.1. Анализа специфичне површине добијених прахова сребра

У табели 4.7 су дате вредности специфичне површине разматраних прахова сребра.

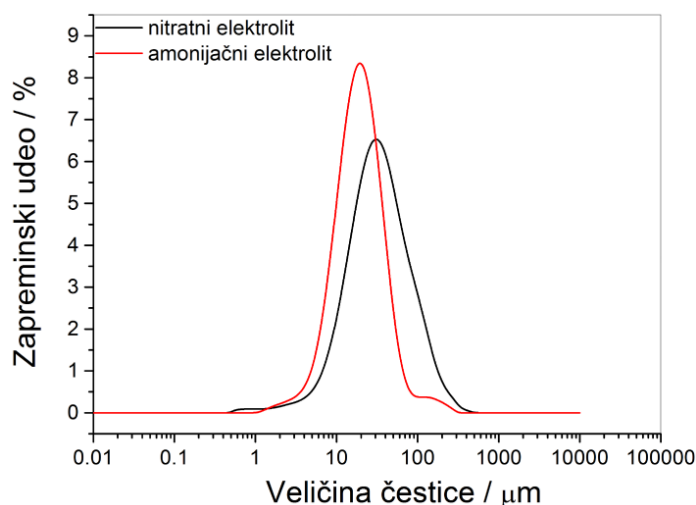
Табела 4.7. Вредности специфичних површина (СП) за хемијски синтетизован прах, и прахове сребра добијених галваностатским и потенциостатским режимом електролизе (HID – хемијски синтетизован прах са хидразином; GAL(NIT) – галваностатски синтетизован прах из нитратног електролита; GAL(AM) – галваностатски синтетизован прах из амонијачног електролита; NIT(90) – потенциостатски синтетизован прах из нитратног електролита на 90 mV; NIT(150) – потенциостатски синтетизован прах из нитратног електролита на 150 mV; AM(625) – потенциостатски синтетизован прах из амонијачног електролита на 625 mV; AM(925) – потенциостатски синтетизован прах из амонијачног електролита на 925 mV)

Врста праха	HID	GAL(NIT)	GAL(AM)	NIT(90)	NIT(150)	AM(625)	AM(925)
СП / $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	0,0298	0,0329	0,0433	0,00694	0,013	0,0208	0,0373

Из табеле 4.7 се јасно може видети да је тренд раста специфичне површине следећи: NIT(90) < NIT(150) < AM(625) < HID < GAL(NIT) < AM(925) < GAL(AM). Највеће вредности имају електролитички произведени прахови из амонијачног електролита (прахови сребра добијени галваностатским режимом и потенциостатским режимом електролизе на пренапетости ван платоа граничне дифузионе густине струје). Мања вредност специфичне површине за хемијски синтетизован прах од галваностатски синтетизованог праха се вероватно може приписати склоности ка агрегацији зрна код хемијски синтетизованих прахова (Lu i dr., 2014). На другој страни, на вредност специфичне површине галваностатски синтетизованог праха из нитратног електролита је снажно утицало формирање многобројних правилних и неправилних кристалних форми.

##### 4.1.4.2. Анализа расподеле величине честица прахова сребра добијених различитим методама синтезе и условима електролизе

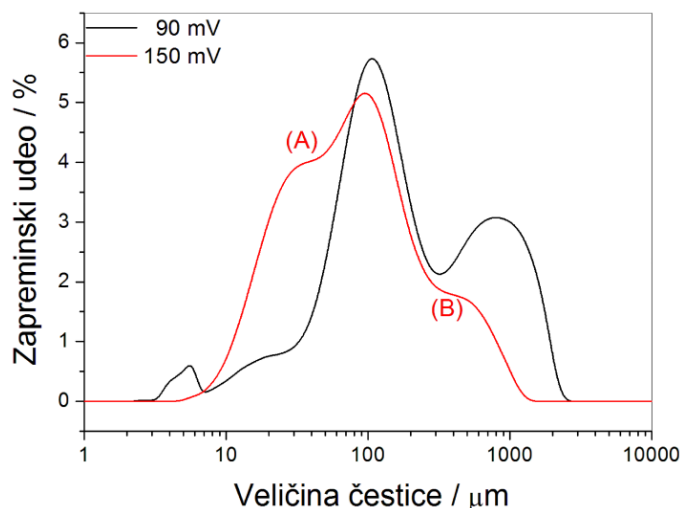
На слици 4.12 су показане криве расподеле величине честица за прахове сребра добијених галваностатским режимом електролизе из нитратног и амонијачног електролита.



Слика 4.12. Крива расподеле величине честица прахова сребра синтетизованих галваностатским режимом електролизе из нитратног и амонијачног електролита

Са дате слике се јасно види да оба електролита дају униформну расподелу величине честица, али са различитим положајем и вредностима које одговарају максимумима на кривама. У случају нитратног електролита, највећи запремински удео имају честице средње величине од 31,3  $\mu\text{m}$ . На другој страни, честице добијене у амонијачном електролиту имају максимум који одговара средњој величини честица од око 19,7  $\mu\text{m}$ . Као што је већ дато у одељку 4.1.2.2, морфологије честица сребра синтетизоване галваностатским режимом електролизе из нитратног и амонијачног електролита су међусобно биле веома различите.

На слици 4.13 су показане криве расподеле величине честица добијених потенциостатским режимом електролизе из нитратног електролита на пренапетостима од 90 и 150 mV.

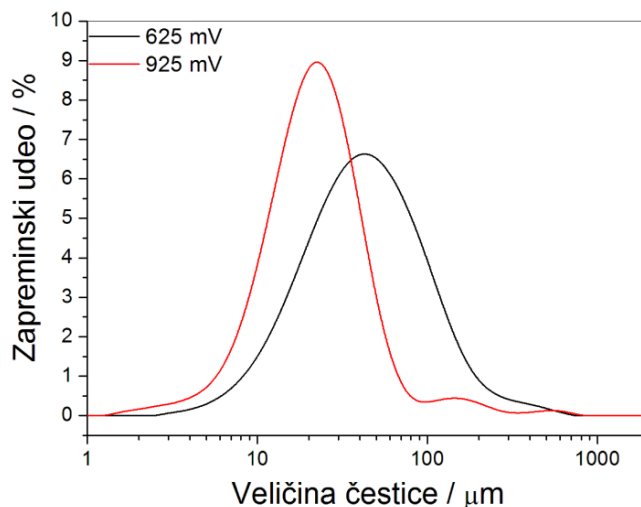


Слика 4.13. Крива расподеле величине честица прахова сребра синтетизованих потенциостатским режимом електролизе из нитратног електролита на пренапетостима од 90 и 150 mV

Облик добијених кривих расподеле величине честица се донекле разликује од оних приказаних на сликама 4.12. Два максимума се могу лако идентификовати на кривој добијеној анализом праха сребра синтетизованом на пренапетости од 90 mV: први већи максимум одговара величини честица од 108  $\mu\text{m}$ , док други мањи и шири максимум одговара величини честица од око 780  $\mu\text{m}$ . Што се тиче праха синтетизованог на пренапетости од 150 mV, максимум криве расподеле величине честица одговара величини честица од 90  $\mu\text{m}$ .

Међутим, постоје значајни запремински удели са мањим и већим величинама честица од оног који одговара максимуму (положаји означени са (A) и (B) на слици 4.13). Облик добијених кривих се може објаснити ако се пажљиво анализирају морфологије честица сребра добијених под овим условима електролизе. Максимум криве код праха добијеног на 90 mV се може приписати формирању игличастих дендрита као доминантног облика честица на овој пренапетости. Мањи и шири максимум на овој кривој се вероватно може приписати формирању агломерата честица различитог облика, као што се може видети са слике 4.3а и 4.3в (видети зрна око игличастих дендрита). Премда облик честица формиран на пренапетости од 150 mV који одговара максимуму на кривој расподеле величине честица не може да се јасно идентификује, анализа честица добијених одмах након завршеног процеса електролизе, а пре њиховог уклањања са електродне површине, указује да се максимум криве може приписати формирању високо разгранатих 2Д дендрита налик папрати као доминантној форми добијеној на 150 mV (слика 4.3г–4.3ђ). Тада, позиције (A) и (B) на кривој расподеле величине честица се могу приписати формирању масе агломерисаних честица различитог облика (слика 4.3е) и веома дугих игличастих дендрита (слика 4.3ж).

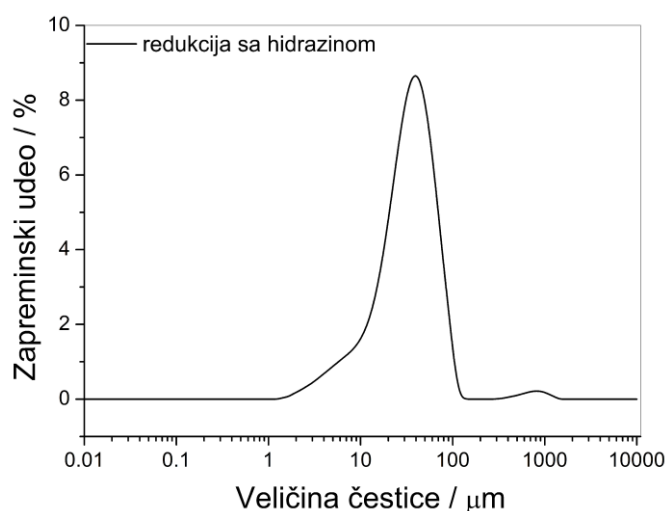
На слици 4.14 су приказане криве расподеле величине честица добијених из амонијачног електролита на пренапетостима од 625 и 925 mV.



Слика 4.14. Криве расподеле величине честица добијених из амонијачног електролита потенциостатским режимом електролизе на пренапетостима од 625 и 925 mV

Са дате слике се види да су униформне расподеле величине честица добијених на обе пренапетости, и да је повећање пренапетости довело до померања максимума ка мањој величини честица. Као што је већ показано у поглављу 4.1.2.1, на обе пренапетости су формиран 3Д дендрити налик стаблу бора, при чему су дендрити формиран на 925 mV били разгранатије структуре од оних формиран на 625 mV. Максимум криве расподеле величине честице за потенциостатски синтетизован прах на 625 mV одговара величини честице од 42,4  $\mu\text{m}$ , док за онај добијен на 925 mV одговара величини честице од 23  $\mu\text{m}$ .

На слици 4.15 је приказана крива расподеле величине честица за хемијски синтетизован прах.



Слика 4.15. Крива расподеле величине честица за хемијски синтетизовани прах сребра

Максимум криве, тј. највећи запремински удео одговара величини честице од 39,3  $\mu\text{m}$ . Као што је показано у одељку 4.1.2.3, хемијски синтетизован прах сребра се састоји од агломерата приближно сферичних зрна сребра.

У табели 4.8 су дате вредности величине честица са највећим запреминским уделом, као и сами запремински удели који одговарају максимумима на кривама расподеле величине честица.

Табела 4.8. Вредности величине честица са највећим запреминским уделима и сами запремински удели који одговарају максимумима на кривама расподеле величине честица, за прахове сребра добијених хемијском синтезом и различитим условима електролизе (ознаке за прахове су исте као у табели 4.7.)

Тип Ag честица	Група (I)			Група (II)		Група (III)	
	НID	GAL(AM)	AM(925)	GAL(NIT)	AM(625)	NIT(90)	NIT(150)
Величина честица / $\mu\text{m}$	39,3	19,7	23	31,3	42,4	108	90
Запремински удео / %	8,6	8,4	8,9	6,5	6,6	5,7	5,2

Из табеле 4.8 се јасно може закључити да се на основу вредности запреминских удела који одговарају максимумима на кривама расподеле величине честица, добијени прахови сребра могу груписати у три групе. У првој групи су прахови сребра формирани галваностатским режимом електролизе из амонијачног електролита (GAL(AM)), потенциостатским режимом електролизе из истог електролита на 925 mV (AM(925)) и хемијском синтезом са хидразином (НID). Заједничка карактеристика ових прахова је сличност њихове микро структуре окарактерисане формирањем приближно сферичних зрна, и потпуно различита макро структура (агломерати зрна или 3Д дендрити налик стаблу бора). Запремински удели који одговарају максимумима на кривама расподеле величине честица су били у распону између 8,4 и 8,9 %. Већа величина честица за хемијски синтетизован прах од електрохемијски синтетизованих прахова се може приписати процесу агрегације честица.

У другој групи се налазе прахови добијени галваностатском електролизом из нитратног електролита (GAL(NIT)) и потенциостатском електролизом из амонијачног електролита на 625 mV (AM(625)). Заједничка карактеристика ових прахова је приближно исти максимални запремински удео (6,5–6,6 %), али и потпуно различите форме честица и на микро и на макро нивоу. Као што је већ показано, добијени су игличасти дендрити и мешавина правилних и неправилних форми галваностатском електролизом из нитратног електролита. На другој страни, 3Д дендрити налик стаблу бора су били добијени потенциостатском електролизом из амонијачног електролита на пренапетости од 625 mV.

Најзад, у трећој групи се налазе прахови сребра добијени потенциостатском електролизом из нитратног електролита на пренапетостима од 90 и 150 mV. Различите облици дендрита (игличасти и 2Д дендрити налик папрати), и мешавина правилних и неправилних кристалних форми чине ову групу прахова.

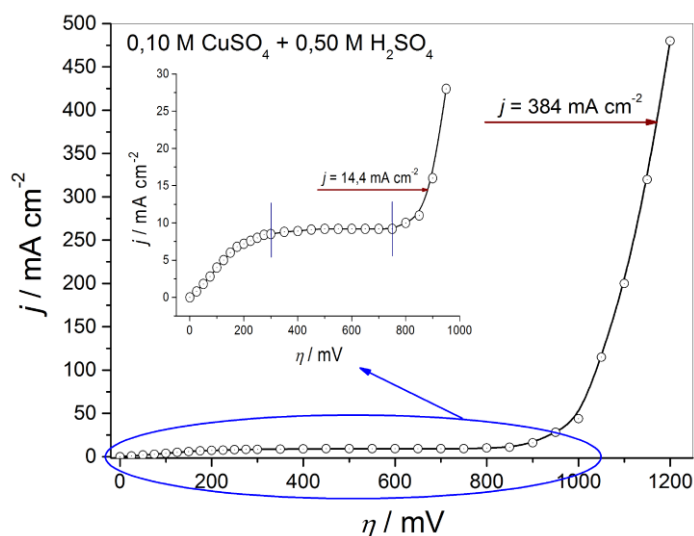
## 4.2. БАКАР

### 4.2.1. Електрохемијска карактеризација процеса електрохемијског таложења бакра

Поларизациона крива за процес електрохемијског таложења бакра из раствора 0,10 М  $\text{CuSO}_4$  у 0,50 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  је приказана на слици 4.16. Са дате слике се види да плато граничне дифузионе густине струје одговара опсегу пренапетости између 300 и 750 mV (део између вертикалних линија на датој слици), са вредношћу граничне дифузионе густине струје ( $j_L$ )



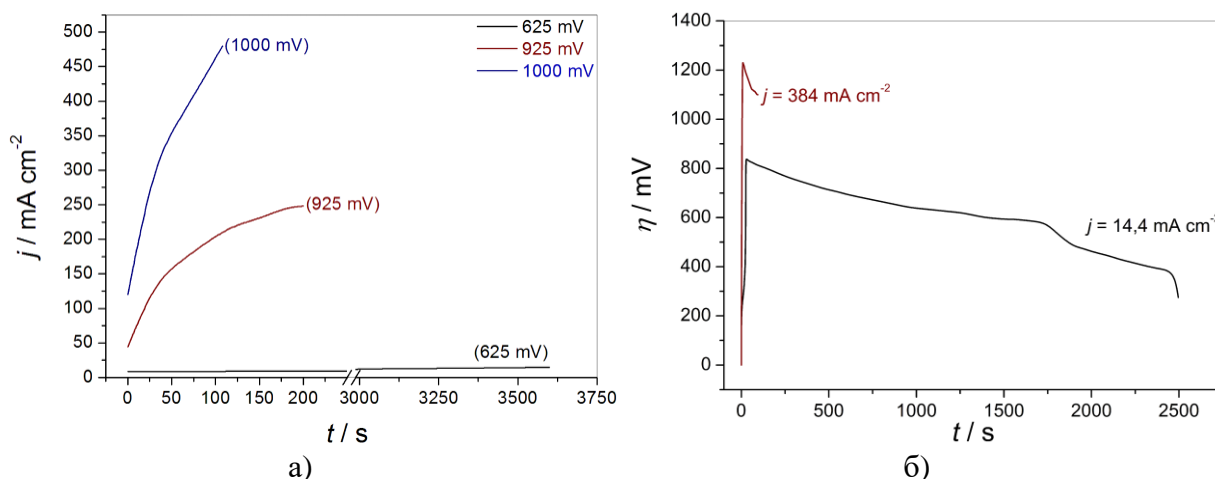
од  $9,6 \text{ mA cm}^{-2}$ . Након пренапетости од  $750 \text{ mV}$ , густина струје брзо расте са даљим повећањем пренапетости.



Слика 4.16. Поларизациона крива за процес електрохемијског таложења  $\text{Cu}$  из раствора  $0,10 \text{ M CuSO}_4$  у  $0,50 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

На слици 4.17а су приказане криве зависности густине струје од времена електрохемијског таложења бабра добијене из сулфатног електролита на пренапетостима од  $625$ ,  $925$  и  $1000 \text{ mV}$ . Раст густине струје после времена електролизе од  $900 \text{ s}$  ( $15$  минута) се дешавао на пренапетости од  $625 \text{ mV}$  која припада платоу граничне дифузионе густине струје. На пренапетостима од  $925$  и  $1000 \text{ mV}$  које су ван платоа граничне дифузионе густине струје, посматран је континуалан раст густине струје са временом електролизе.

На слици 4.17б су приказане хронопотенциометријске зависности добијене из сулфатног електролита на густинама струје од  $14,4$  и  $384 \text{ mA cm}^{-2}$ . После почетног раста пренапетости, вредности пренапетости су се смањивале достижући вредност од око  $275 \text{ mV}$  на густини струје од  $14,4$  и око  $1100 \text{ mV}$  на густини струје од  $384 \text{ mA cm}^{-2}$ .

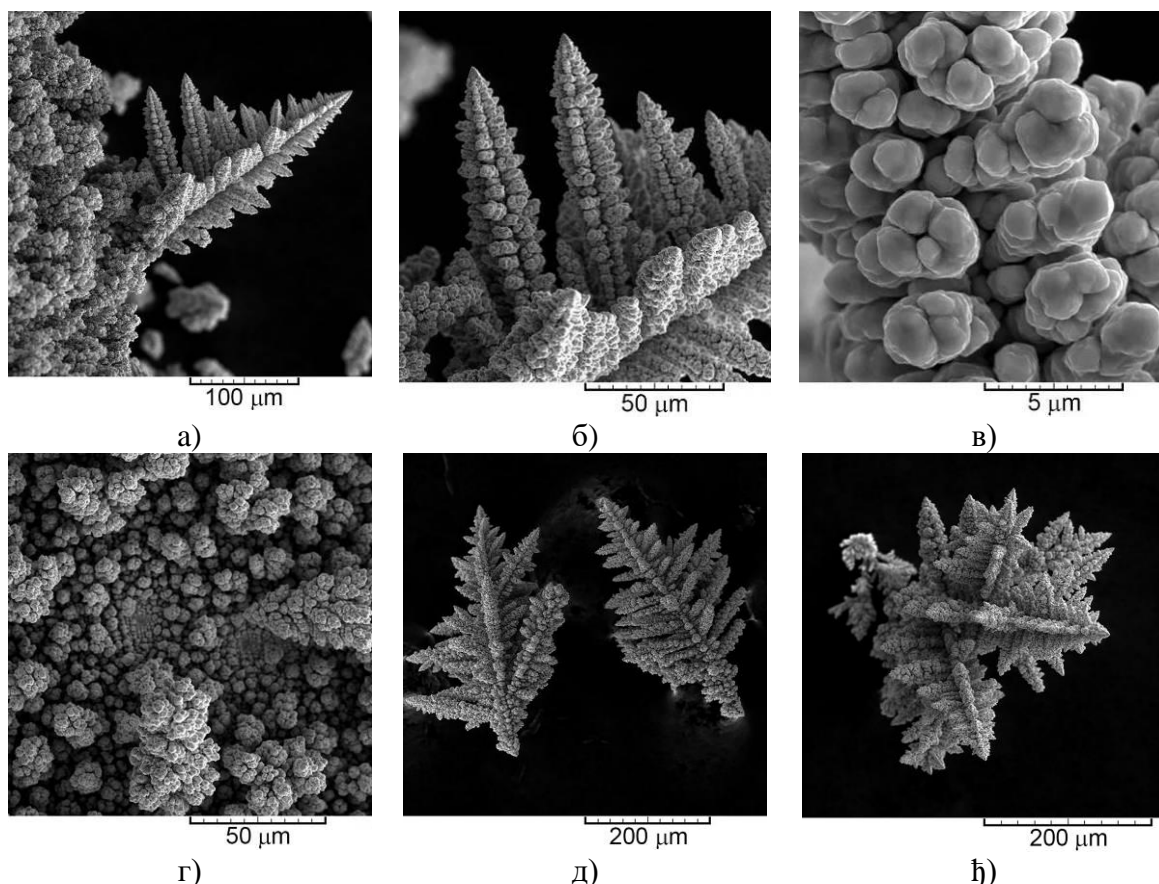


Слика 4.17. а) Хроноамперометријске криве добијене из сулфатног електролита на пренапетостима од  $625$ ,  $925$  и  $1000 \text{ mV}$  и б) хронопотенциометријске криве добијене на густинама струје од  $14,4$  и  $384 \text{ mA cm}^{-2}$ . У свим случајевима, количина електрицитета је била  $10 \text{ mA h cm}^{-2}$

## 4.2.2. Морфологије честица бакарног праха добијеног електролитичким и не-електролитичким методама синтезе

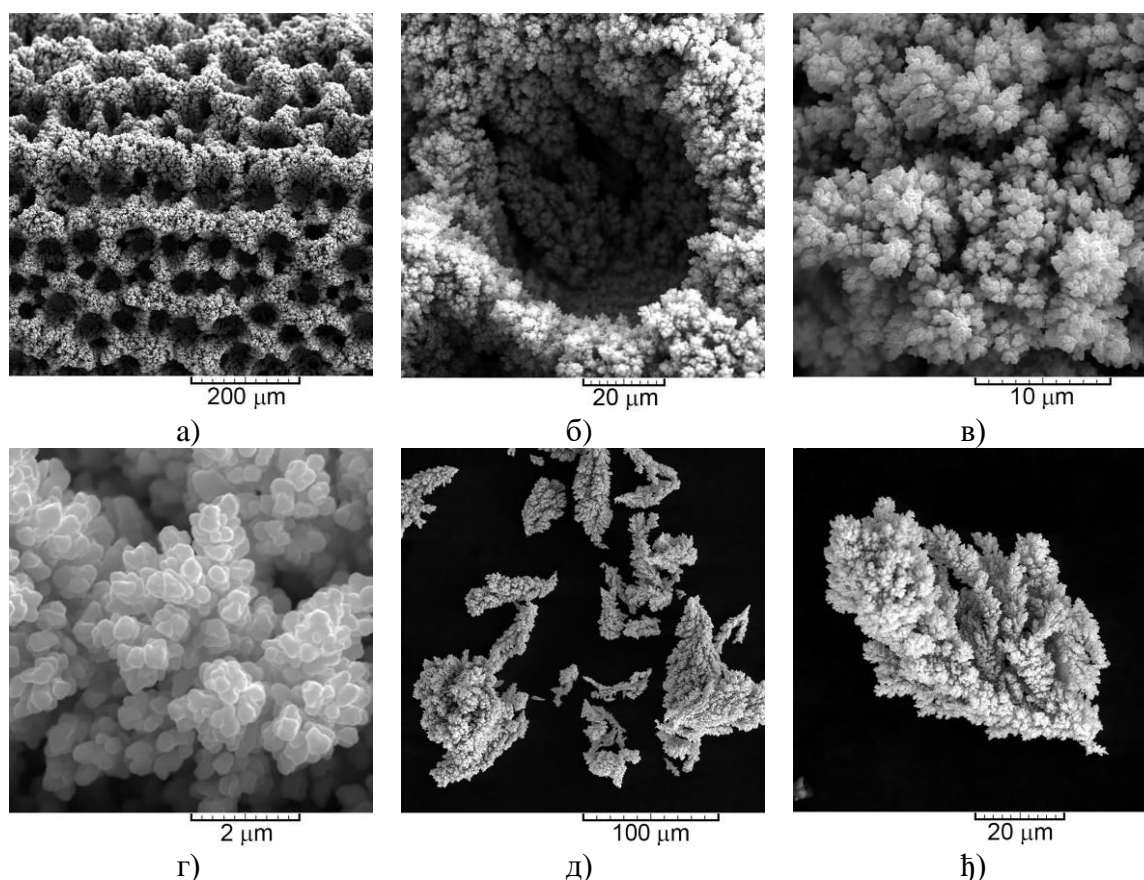
### 4.2.2.1. Електролиза: потенциостатски режим

Слично сребру, у потенциостатском режиму електролизе бакар у облику праха се добија при пренапетостима које припадају платоу граничне дифузионе густине струје и на вишим вредностима. На слици 4.18 су приказане прашкасте форме бакра добијене на пренапетости од 625 mV која припада платоу граничне дифузионе густине струје. 3Д дендрити налик стаблу бора су били доминантана форма формирана на овој пренапетости (слика 4.18а). 3Д дендрити бакра су изграђени од елемената сличних кукурузном клипу (слика 4.18б), који представљају гране дендрита. Елементи слични кукурузном клипу су били изграђени од малих агломерата приближно сферичних зрна (слика 4.18в). Величина зрна у овим агломератима је била око 1  $\mu\text{m}$ . Осим веома развијених 3Д дендрита налик стаблу бора, карфиоласте честице изграђене од агломерата приближно сферичних зрна и рупе чије порекло указује да је њихово формирање резултат реакције издвајања водоника као паралелне реакције током електролизе бакра на високим пренапетостима и густинама струје, су биле такође формиране (слика 4.18д). Са слика 4.18д и 4.18ђ се јасно види да нема разлике у облику дендритичних честица добијених процесом електролизе и након њиховог уклањања са електродне површине (слика 4.18д и 4.18ђ).

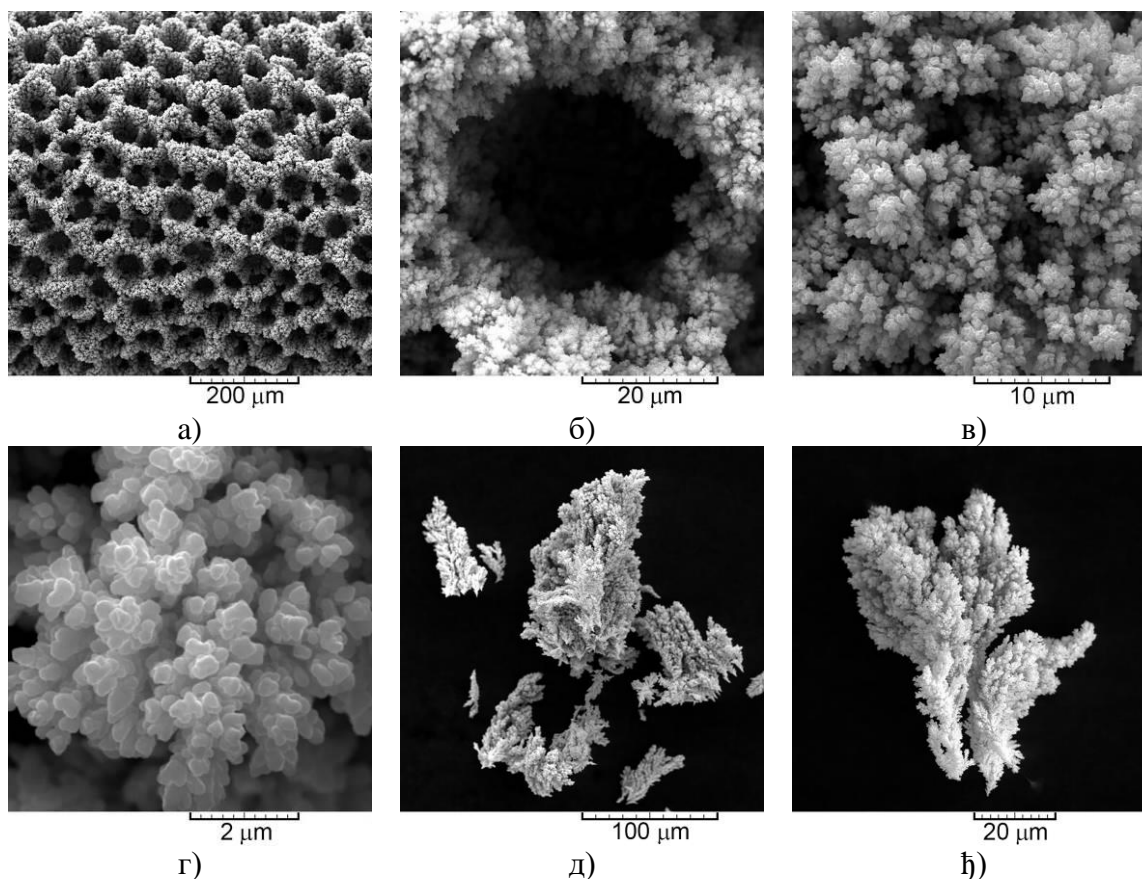


Слика 4.18. Морфологије Си праха добијеног потенциостатским режимом електролизе на пренапетости од 625 mV: а) дендрит, и његови елементи: б) форме налик кукурузном клипу и в) агломерати приближно сферичних зрна, г) карфиоласте честице изграђене од агломерата приближно сферичних зрна и прекурсори рупа формирану од издвојених мехурова водоника, д) и ђ) дендритичне честице

На сликама 4.19 и 4.20 су приказане морфологије талога бакра добијеног на пренапетостима од 925 и 1000 mV, које припадају зони брзог пораста густине струје са повећањем пренапетости након краја платоа граничне дифузионе густине струје. На први поглед, уочава се јасна разлика добијених морфологија прашкастог бакра у односу на ону добијену на пренапетости од 625 mV. Дендритични раст је у потпуности инхибиран, и карфиоласте честице састављене од агломерата приближно сферичних зрна и рупе формиране од одвојених мехурова водоника су добијене на обе пренапетости. Оба ова талога представљају типичне структуре налик пчелињем саћу формиране у условима интензивног издвајања водоника као паралелне реакције током електролизе бакра у зони формирања праха (Popov *i dr.*, 2016a; Nikolić *i dr.*, 2006). Величина зрна који изграђују агломерате у карфиоластим честицама је била око 200 nm. Агломерати зрна бакра су били међусобно одвојени неправилним каналима чије формирање је такође последица интензивног издвајања водоника као паралелне реакције. Честице бакра добијене уклањањем талога са структура налик пчелињем саћу су такође имале карфиоласту структуру.



Слика 4.19. Морфологија бакарног праха добијеног потенциостатским режимом електролизе на пренапетости од 925 mV: а) структура налик пчелињем саћу и њени основни елементи; б) рупа формирана од издвојеног мехура водоника, в) и г) карфиоласте честице изграђене од агломерата приближно сферичних зрна, д) и е) карфиоласте честице добијене након уклањања талога са структура налик пчелињем саћу



Слика 4.20. Морфологија бакарног праха добијеног потенциостатским режимом електролизе на пренапетости од 1000 mV: а) структура налик пчелињем саћу и њени основни елементи: б) рупа формирана од издвојеног мехура водоника, в) и г) карфиоласте честице изграђене од агломерата приближно сферичних зрна, д) и е) карфиоласте честице добијене након уклањања талога са структура налик пчелињем саћу

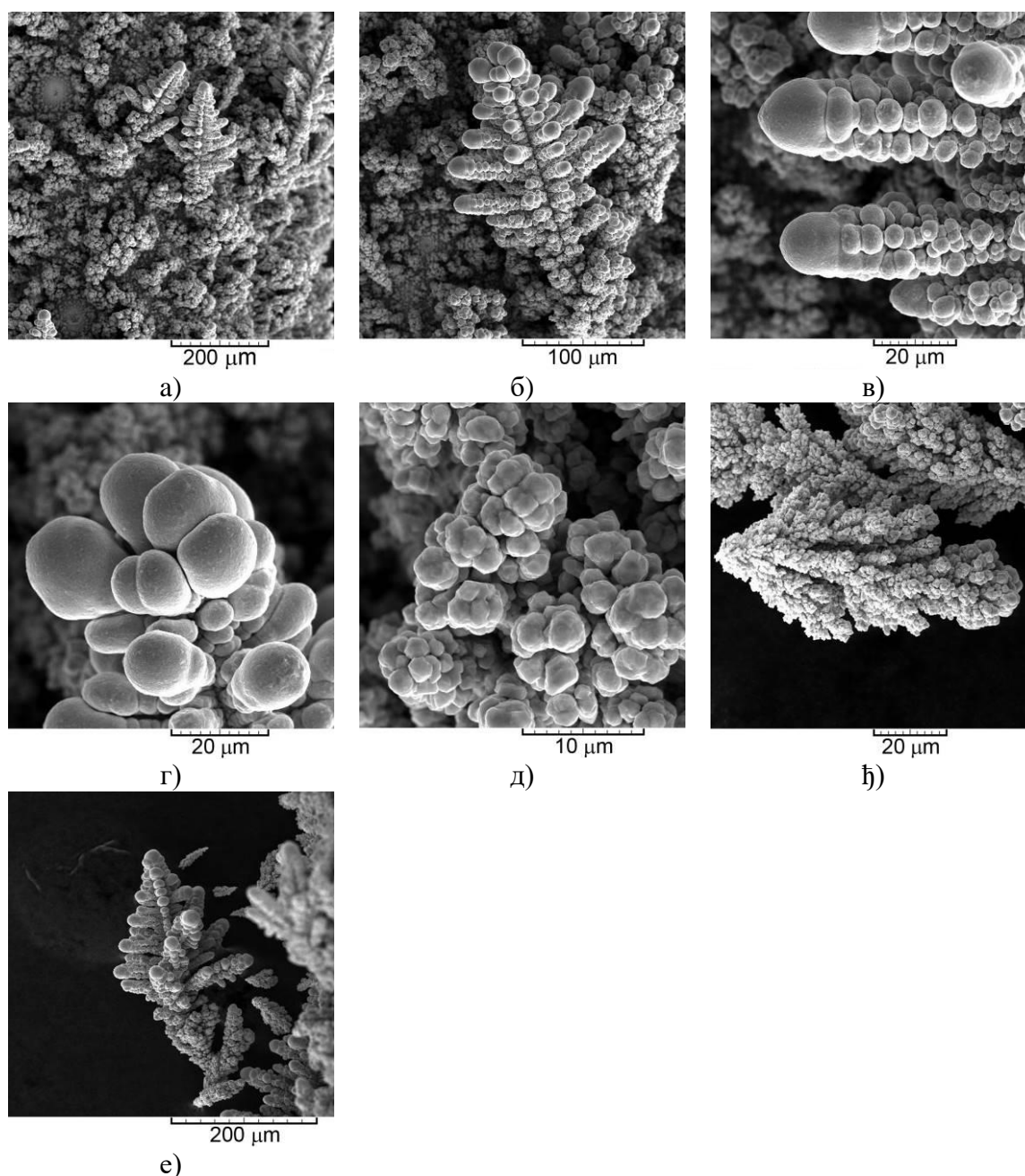
#### 4.2.2.2. Електролиза: галваностатски режим

На сликама 4.21 и 4.22 су приказане морфологије прашкастог бакара добијеног при густинама струје које су биле 1,5 пута ( $j = 14,4 \text{ mA cm}^{-2}$ ) и 40 пута ( $j = 384 \text{ mA cm}^{-2}$ ) веће од вредности граничне дифузионе густине струје.

Тродимензионалне честице дендритичног облика су биле преобладајуће формиране на густини струје од  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$  (Слика 4.21а и 4.21б). Осим њих, рупе које потичу од издвојених мехурова водоника и мали карфиоласти агломерати зрна бакара су били такође формирану (слика 4.21а). На први поглед, може се приметити да се облик добијених дендритичних честица бакара разликује од оних добијених потенциостатским режимом електролизе и уобичајено реферисаних у литератури ([Popov i dr., 2016a](#); [Nikolić i Popov, 2012](#)). Уместо релативно оштрих врхова којима су се завршавали дендрити бакара добијени потенциостатским режимом електролизе, у добијеним дендритичним честицама, и врхови и форме налик кукурузним клиповима су биле глобуле (или сфере) (слика 4.21в и 4.21г). Величина глобула или сфера је била у опсегу између 3 и 5  $\mu\text{m}$  у гранама, и око 10  $\mu\text{m}$  на врховима грана и стабала. У сваком случају, дендрити са глобулама на врховима и у гранама су представљали потпуно нови тип дендрита бакара који је по први пут синтетизован у овом истраживању. Карфиоласте честице, смештене између дендритичних честица и рупа формирану од издвојених мехурова водоника, су се састојале од малих агломерата зрна

бабра. Величина зрна у овим агломератима је била око  $1\ \mu\text{m}$  (слика 4.21д). Величина рупа формираних од издвојених мехурова водоника је била око  $100\ \mu\text{m}$ .

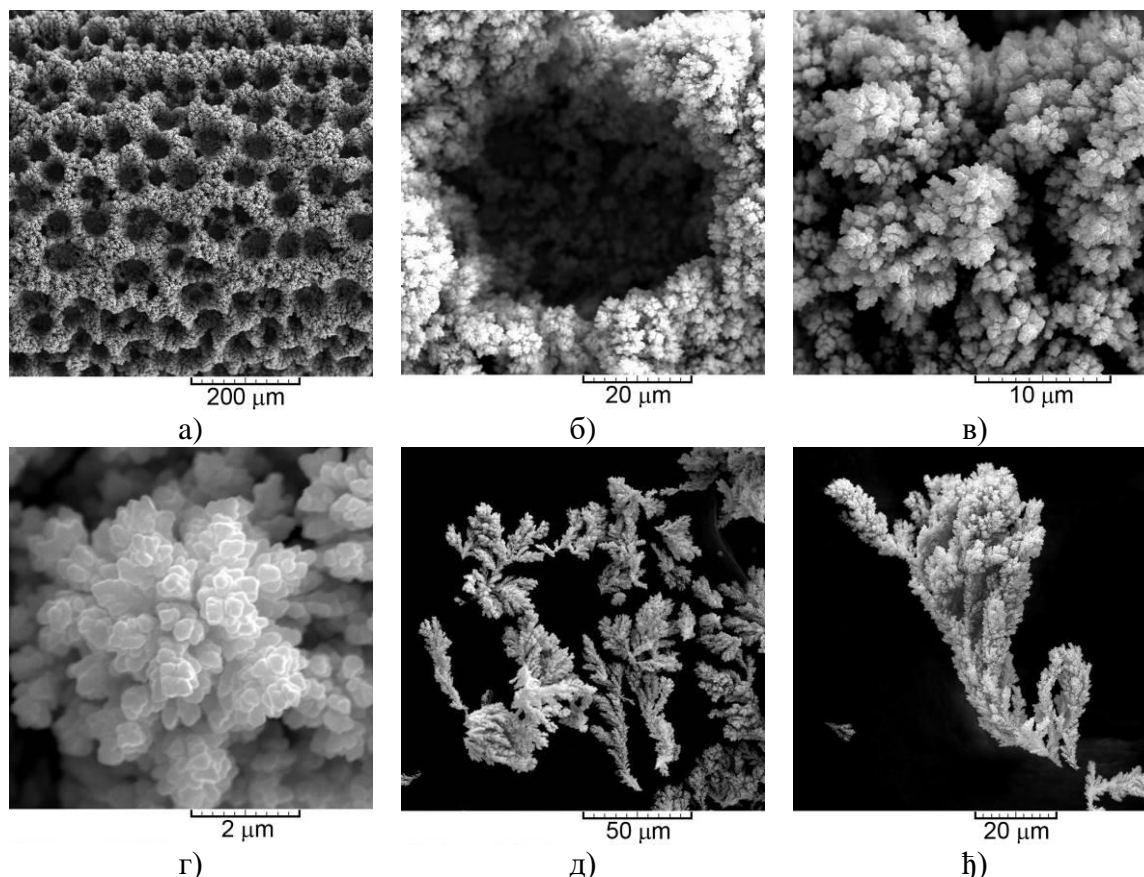
На сликама 4.21ђ и 4.21е су приказане честице добијене након уклањања талога са површине електроде после завршеног процеса електролизе. Слично дендритима добијеним потенциостатским режимом електролизе (слика 4.18), не уочава се разлика у облику честица формираних у процесу електролизе и након њиховог уклањања са електродне површине. Карфиоласта честица бабра је приказана на слици 4.21ђ, и присуство канала од издвојених мехурова водоника унутар честице је јасно уочљиво.



Слика 4.21. Морфологије прашкастог бабра добијеног при густини струје електролизе од  $14,4\ \text{mA cm}^{-2}$ : а) изглед површине електроде након завршеног процеса електролизе, б) дендрит, в) врхови грана дендрита, г) врх стабла дендрита, д) карфиоласти агломерати састављени од приближно сферичних зрна, ђ) карфиоласта честица и е) дендрит

На слици 4.22 је приказана морфологија прашкастог талога бабра добијеног на густини струје од  $384\ \text{mA cm}^{-2}$ . Са дате слике се види да је при овој густини струје формирана

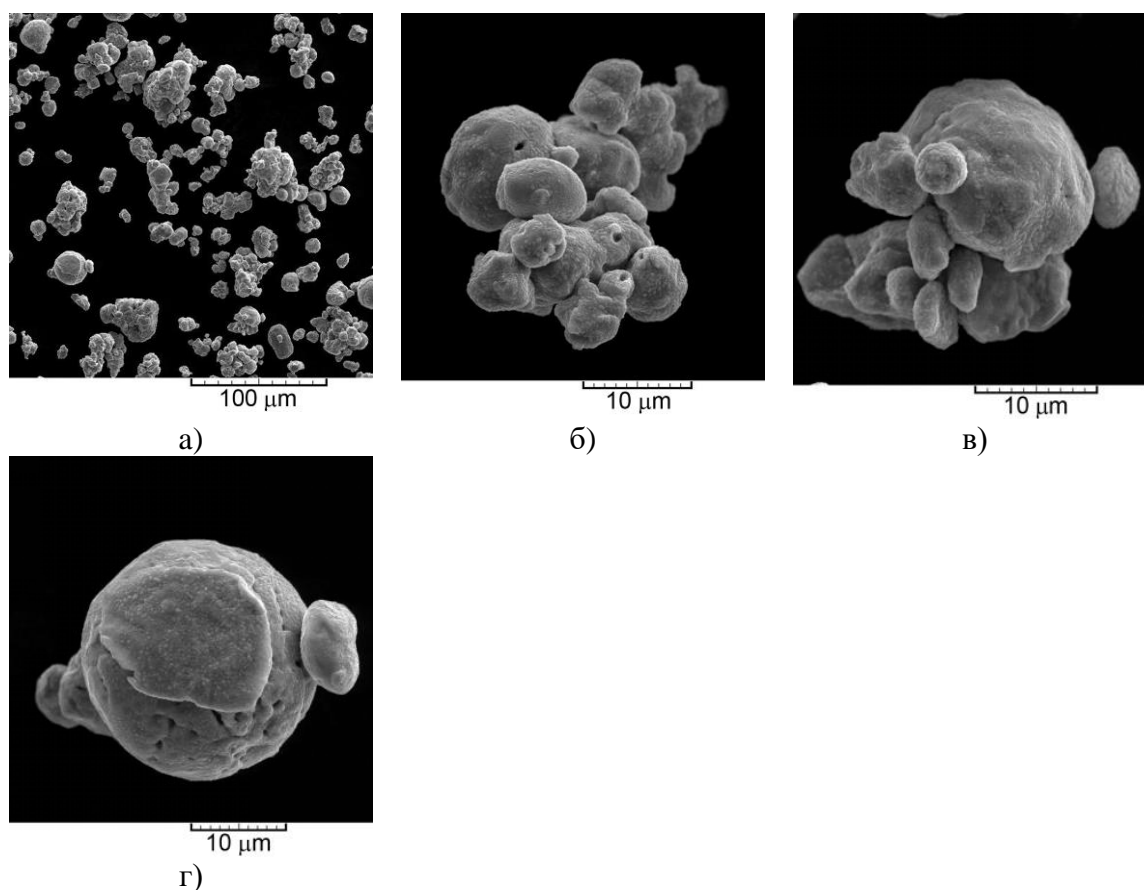
структура налик пчелињем саћу (слика 4.22а). Не постоји разлика у структурним карактеристикама у односу на исте структуре добијене потенциостатским режимом електролизе. На сликама 4.22б–4.22г су приказани главни елементи ове структуре: рупе формиране од одвојених мехурова водоника (слика 4.22б) и карфиоласти агломерати приближно сферичних зрна формирана око њих (слике 4.22в и 4.22г). Величина рупа је износила око  $70 \mu\text{m}$ , док је величина зрна у агломератима око  $200 \text{ nm}$ , што је приближно пет пута мање од величине зрна формираних на  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Карфиоласти карактер формираних честица је јасно уочљив са слика 4.22д и 4.22ђ, са којих се јасно види да је дендритични раст у потпуности инхибиран.



Слика 4.22. Морфологије прашкастог бакра добијеног при густини струје електролизе од  $384 \text{ mA cm}^{-2}$ : а) изглед површине електроде након завршеног процеса електролизе (структура налик пчелињем саћу), б) рупа формирана од издвојеног мехура водоника, в) и г) карфиоласти агломерати изграђени од приближно сферичних зрна, д) и е) карфиоласте честице добијене након уклањања талога са структура налик пчелињем саћу

#### 4.2.2.3. Морфологија бакарног праха добијеног не-електролитичком методом синтезе

На слици 4.23 је приказана морфологија комерцијалног праха чија спецификација је дата у експерименталном делу ове тезе. Прах се састојао од агломерата приближно сферичних зрна различите величине. За разлику од дисперзних агломерата формираних процесима електролизе, ови агломерати су имали релативно компактну структуру. Величина агломерата је била већа од  $10 \mu\text{m}$ , док је величина зрна у њима била у распону од 1 до  $10 \mu\text{m}$ . Неки од њих су имали неправилне облике. Имајући у виду чињеницу да овакве неправилне и релативно компактне форме изграђене од приближно сферичних зрна у широком распону њихове величине нису никада биле примећене код електролитички синтетизованих честица, закључено је да су ове честице биле синтетизоване неким неелектрохемијским начином синтезе.

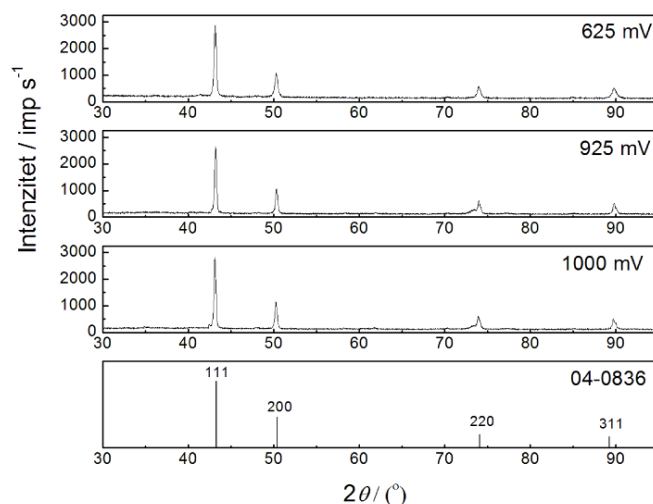


Слика 4.23. Типичне честице бакарног праха добијеног не-електролитичком методом синтезе

#### 4.2.3. Рентгенско-дифракциона анализа прахова бакра добијених електролитичким и не-електролитичким методама синтезе

##### 4.2.3.1. Електролиза: потенциостатски режим

На слици 4.24 су приказани резултати рентгенско-дифракционе анализе прахова бакра добијених потенциостатским режимом електролизе на пренапетостима од 625, 925 и 1000 mV, и стандард за Cu прах (04-0836). Рефлексије на  $2\theta$  угловима од  $43,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$ ,  $74,1^\circ$  и  $89,9^\circ$  одговарају (111), (200), (220) и (311) кристалним равнима бакра, које истовремено потврђују површински центрирану кубну решетку бакра. Кристалити бакра у честицама синтетизованим на све три пренапетости (дендрити или карфиоласте честице) су били преобладајуће оријентисани у (111) равни, што се приписује нижој површинској енергији ове равни у односу на остале равни (*Sivasubramanian i Sangaranarayanan, 2013; Xia i dr., 2009*).



Слика 4.24. Дифрактограми прахова бабра добијених потенциостатским режимом електролизе на пренапетостима од 625, 925 и 1000 mV, и стандард за бакар (04-0836)

Као и у случају прахова сребра, преференцијална оријентација прахова бабра је одређивана на два начина: (а) одређивањем односа интензитета дифракционих максимума (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311), и њиховим упоређењем са онима за стандард и (б) одређивањем “Текстурног коефицијента” ( $TC(hkl)$ ) и “Релативног текстурног коефицијента” ( $RTC(hkl)$ ) према методологији Берубеа и Есперанце на начин описан у експерименталном делу ове дисертације (*Berube i Esperance, 1989*).

Вредности односа дифракционих максимума (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311) за прахове синтетизоване на 625, 925 и 1000 mV су дате у табели 4.9, и након њиховог упоређивања са вредностима за стандард се може закључити да нема битнијих одступања добијених вредности од оних које карактеришу стандард. Блиске вредности добијених односа дифракционих максимума сугеришу случајну оријентацију кристалита бабра у сва три произведена праха, или боље речено, у оба типа честица.

Табела 4.9. Односи интензитета дифракционих пикова за анализиране прахове и Cu стандард; Cu(625) – прах произведен на 625 mV; Cu(925) – прах произведен на 925 mV и Cu(1000) – прах произведен на 1000 mV

Тип честице праха	Однос интензитета		
	(111)/(200)	(111)/(220)	(111)/(311)
Cu(625)	2,7	4,9	5,5
Cu(925)	2,5	4,3	5,2
Cu(1000)	2,5	4,6	5,4
Cu стандард (04-0836)	2,2	5,0	5,9

У табели 4.10 су дате вредности  $TC(hkl)$  и  $RTC(hkl)$  коефицијената за наведене прахове. Вредности  $TC$  коефицијената веће од 1 и  $RTC$  коефицијената изнад 25 % (слично праховима сребра, четири главне рефлексije бабра су анализиране у овом раду) указују на постојање преференцијалне оријентације у честицама праха (*Berube i Esperance, 1989*). Иако анализа добијених коефицијената може да укаже на постојање слабе (220) и (311) преференцијалне оријентације, добијене вредности су још увек веома блиске 1 за  $TC$  коефицијенат и 25 % за  $RTC$  коефицијенат, потврђујући случајну оријентацију кристалита бабра у добијеним праховима бабра.

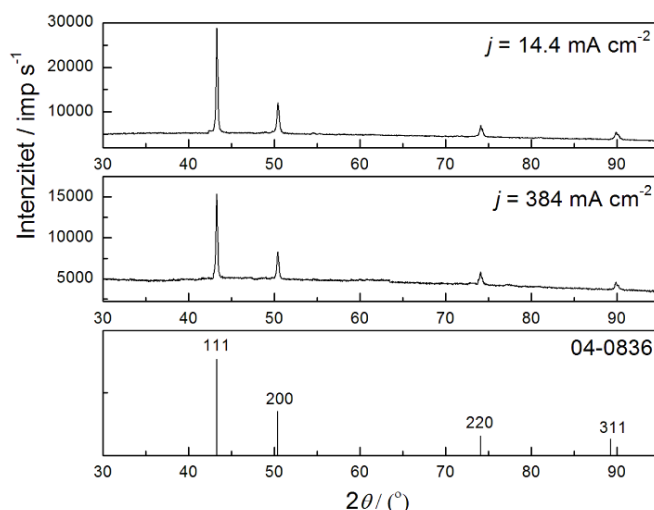


Табела 4.10. Вредности  $R$ ,  $TC$  и  $RTC$  коефицијената за честице бабра добијене потенциостатским режимом електролизе на пренапетостима од 625, 925 и 1000 mV (625 mV – 625, 925 mV – 925, 1000 mV – 1000, s – Cu стандард)

Раван ( $hkl$ )	$R$ (%)			$R_s$ (%)	$TC$			$RTC$ (%)		
	$R_{625}$	$R_{925}$	$R_{1000}$		$TC_{625}$	$TC_{925}$	$TC_{1000}$	$RTC_{625}$	$RTC_{925}$	$RTC_{1000}$
(111)	56,9	54,7	55,2	54,6	1,04	1,00	1,01	25,7	24,0	24,6
(200)	21,2	22,0	22,5	25,1	0,845	0,876	0,896	20,1	21,0	21,8
(220)	11,6	12,7	12,0	10,9	1,06	1,16	1,10	26,2	27,8	26,8
(311)	10,3	10,6	10,3	9,4	1,10	1,13	1,10	27,2	27,1	25,8

#### 4.2.3.2. Електролиза: галваностатски режим

На слици 4.25 су приказани рентгенограми добијени за прахове бабра произведених галваностатским режимом електролизе на густинама струје од 14,4 и 384 mA cm<sup>-2</sup>, и стандард за Cu прах (04-0836). Рефлексије на  $2\theta$  угловима од 43,3°, 50,4°, 74,1° и 89,9° које одговарају (111), (200), (220) и (311) кристалним равнима су потврдиле површински центрирану кубну решетку бабра и код галваностатски синтетизованих честица бабра. Слично потенциостатски синтетизованим честицама бабра, услед ниже површинске енергије (111) равни у односу на остале равни, кристали бабра су били предоминантно оријентисани у (111) равни (Sivasubramanian i Sangaranarayanan, 2013; Xia i dr., 2009).



Слика 4.25. Дифрактограми прахова бабра добијених галваностатским режимом електролизе на густинама струје од 14,4 и 384 mA cm<sup>-2</sup>, и стандард за бакар (04-0836)

У табели 4.11 су дати односи дифракционих максимума (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311) за галваностатски синтетизоване прахове на густинама струје од 14,4 и 384 mA cm<sup>-2</sup>, и за Cu стандард.

Табела 4.11. Односи интензитета дифракционих пикова за анализиране прахове и Cu стандард; Cu(14,4) – прах произведен на 14,4 mA cm<sup>-2</sup> и Cu(384) – прах произведен на 384 mA cm<sup>-2</sup>; НЕМ – комерцијални прах

Тип честице праха	Однос интензитета		
	(111)/(200)	(111)/(220)	(111)/(311)
Cu(14,4)	2,4	4,1	5,3
Cu(384)	1,9	2,6	3,4
Cu(НЕМ)	2,5	5,2	6,0
Cu стандард (04-0836)	2,2	5,0	5,9

Може се видети да су односи (111)/(220) и (111)/(311) за прах бабра произведен на  $384 \text{ mA cm}^{-2}$  приметно мањи од оних за Cu стандард. Са друге стране, вредности добијене на  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$  су још увек релативно близу онима за Cu стандард, указујући на случајну оријентацију кристалита бабра у дендритичним честицама. Познато је (*Mandke i dr., 2012*) да веће вредности односа дифракционих максимума од оних за стандард указују на постојање (111) преференцијалне оријентације. На другој страни, није познато каква је преференцијална оријентација честица када су односи максимума мањи од оних које предвиђа стандард. Одговор је добијен одређивањем “Текстурног коефицијента” ( $TC(hkl)$ ) и “Релативног текстурног коефицијента” ( $RTC(hkl)$ ), и добијене вредности за галваностатски синтетизоване прахове на густинама струје од  $14,4$  и  $384 \text{ mA cm}^{-2}$  су дате у табели 4.12.

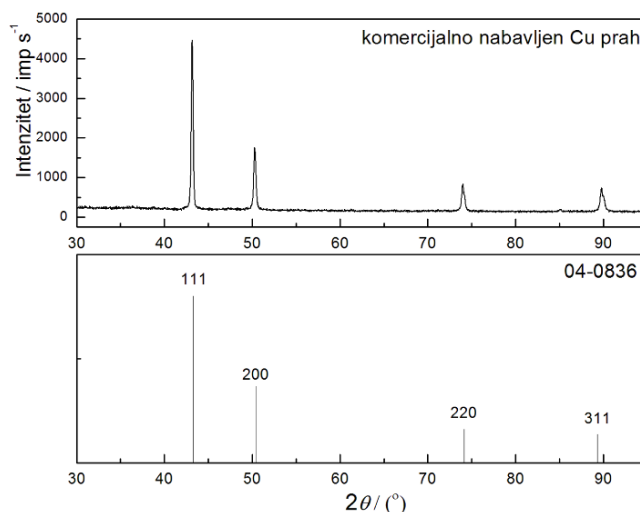
Табела 4.12. Вредности  $R$ ,  $TC$  и  $RTC$  коефицијената за честице бабра добијене галваностатским режимом при густинама струје од  $14,4$  и  $384 \text{ mA cm}^{-2}$  и за комерцијални прах ( $j = 14,4 \text{ mA cm}^{-2} - 14,4$ ,  $j = 384 \text{ mA cm}^{-2} - 384$ , комерцијални прах – НЕМ, s – Cu стандард)

Раван ( $hkl$ )	$R$ (%)			$R_s$ (%)	$TC$			$RTC$ (%)		
	$R_{14,4}$	$R_{384}$	$R_{\text{HEM}}$		$TC_{14,4}$	$TC_{384}$	$TC_{\text{HEM}}$	$RTC_{14,4}$	$RTC_{384}$	$RTC_{\text{HEM}}$
(111)	54,1	45,3	57,3	54,6	0,99	0,83	1,05	23,6	17,3	26,6
(200)	22,5	24,1	22,3	25,1	0,90	0,96	0,89	21,5	20,0	22,5
(220)	13,1	17,2	10,9	10,9	1,20	1,58	1,00	28,6	32,9	25,3
(311)	10,3	13,4	9,5	9,4	1,10	1,43	1,01	26,3	29,8	25,6

Вредности  $RTC$  коефицијената за галваностатски синтетизован прах на  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$  су још увек веома блиске вредности од 25 % потврђујући случајну оријентацију кристалита бабра у дендритичним честицама. За галваностатски синтетизован прах на густини струје од  $384 \text{ mA cm}^{-2}$ , вредности  $RTC$  коефицијената за (220) и (311) равни су биле веће од 25 %, посебно за (220) раван, указујући на преференцијалну оријентацију кристалита бабра у тим равнима. На другој страни, вредности односа дифракционих максимума (табела 4.11) су мање од оних које предвиђа стандард што указује на постојање преференцијалне оријентације у равни која није (111).

#### 4.2.3.3. Не-електролитички добијен прах

На слици 4.26 је приказан рентгенограм за не-електролитички добијен прах. Добијени рентгенограм се не разликује од оних добијених за електролитички добијене прахове (слике 4.24 и 4.25). Рефлексије на  $2\theta$  угловима од  $43,3^\circ$ ,  $50,4^\circ$ ,  $74,1^\circ$  и  $89,9^\circ$  које одговарају (111), (200), (220) и (311) кристалним равнима, и које потврђују површински центрирану кубну решетку бабра су добијене и код овог типа бакарног праха. Вредности односа дифракционих максимума (111)/(200), (111)/(220) и (111)/(311) добијене за овај прах су додате табели 4.11, из које се јасно може видети да су вредности односа максимума веома блиске онима за стандард, указујући на случајну оријентацију кристалита бабра у овом праху.



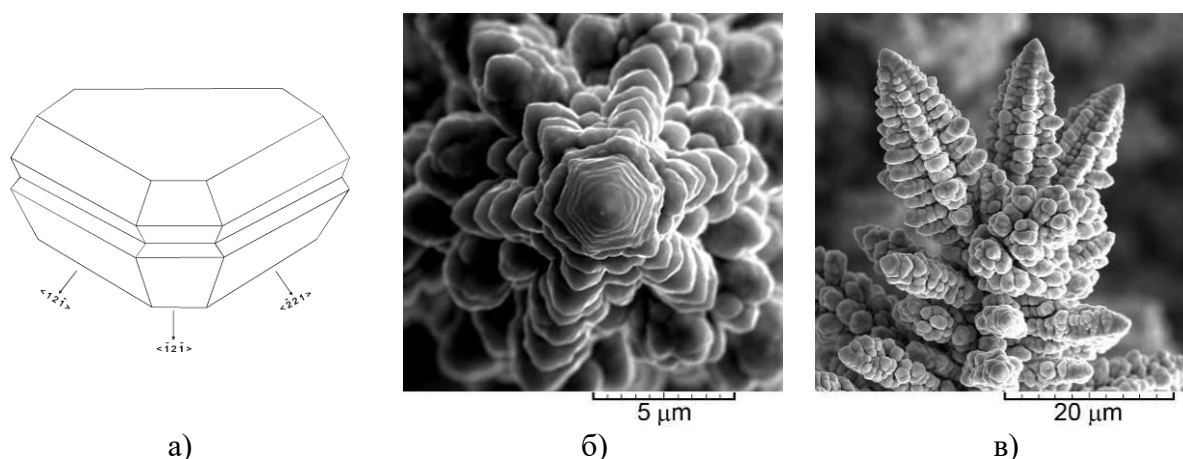
Слика 4.26. Дифрактограм комерцијалног бакарног праха, и стандард за бакар (04-0836)

Случајна оријентација кристалита бабра у овом праху је потврђена одређивањем  $TC$  и  $RTC$  коефицијената за овај прах. Вредности ових коефицијената за комерцијално набављени прах су додате табели 4.12, из које се може јасно видети да су вредности  $TC$  коефицијената око 1, а  $RTC$  коефицијената око 25 %.

#### 4.2.3.4. Анализа кристалне структуре дендрита бабра

Структуре добијене на пренапетости од 625 mV, у дифузионој контроли, су дендрити (слика 4.18). Дендрит је кристал са структуром гранања у облику дрвета, која се карактерише растом стабла и грана дуж одређеног кристалографског правца. Планарни дендрити су кристали двојници, а механизам увученог угла између равни двојниковања може квалитативно да објасни понашање свих дводимензионалних дендрита (*Hamilton i Seidensticker, 1960; Wagner, 1960*). Суштина овог механизма лежи у способности граница двојниковања да обезбеде увучене углове или дводимензионална места нуклеације, која су “само-обнављајућа”. Раван двојниковања у површински центрираном кубном кристалу је (111), а нуклеуси који садрже две или више равни двојниковања, имају шест увучених углова, удаљених за  $60^\circ$ , који се налазе алтернативно прво у једној, а затим у другој равни двојниковања. Према томе, главна грана дендрита се формира слагањем октаедара (слика 4.27а) који пролазе уздужно у октаедарској равни (111). Постоје фаворизована увучена места раста у шест  $\langle 211 \rangle$  правца, и убрзани раст се одвија у овим правцима. Најважније је да ова фаворизована места раста не нестају и раст се наставља неограничено.

Дендрити такође расту по дебљини, механизмом раста слојева и као последица тога, појављују се фасете на главној површини дендрита. (111) фасете на главној површини могу да настану тако што пролазе кроз стабло дендрита и изгледа као да се дендрит грана у  $\langle 111 \rangle$  правцу тако да главно стабло и примарне гране заклапају угао од приближно  $90^\circ$  (слика 4.18а). На тај начин дендрити расту у  $\langle 211 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$  правцима, тако да имају 3Д изглед. Осим тога, поред главног стабла, и све гране настају слагањем октаедара који имају шест увучених углова и расту у шест  $\langle 211 \rangle$  правца (слика 4.27в). Сходно томе, гране изгледају као кукуруз, као што се види на слици 4.27в.



Слика 4.27. а) наслагани октаедар, б) и в) дендрити Си добијени електролизом на пренапетости од 625 mV: б) поглед одозго и в) поглед са стране

#### 4.2.4. Анализа специфичне површине и расподеле величине честица бакарног праха

##### 4.2.4.1. Анализа специфичне површине добијених прахова бакра

У табели 4.13 су дате вредности специфичне површине (СП) прахова бакра добијених електролитичким и не-електролитичким методама синтезе.

Табела 4.13. Вредности специфичних површина (СП) прахова бакра добијених потенциостатским и галваностатским режимима електролизе, и комерцијално набављеног праха (потенциостатски синтетизовани прахови бакра на пренапетостима од 625 mV – POT(625), 925 mV – POT(925), и 1000 mV – POT(1000), галваностатски синтетизовани прахови бакра на густинама струје од 14,4 mA cm<sup>-2</sup> – GAL(14,4) и 384 mA cm<sup>-2</sup> – GAL(384), и комерцијално набављени прах – НЕМ)

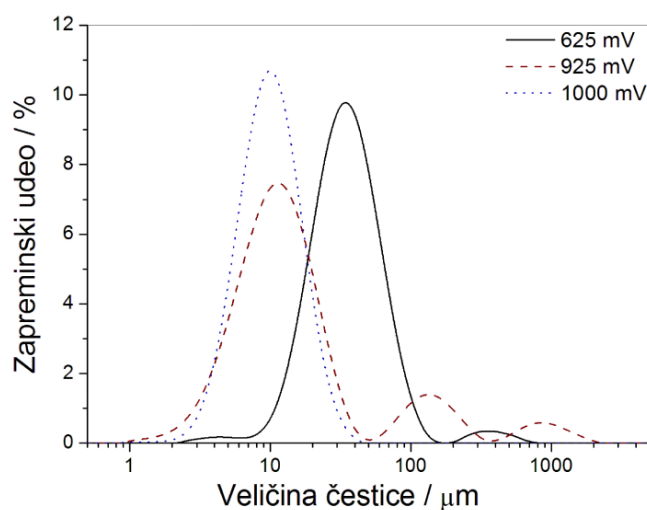
Врста праха	POT(625)	GAL(14,4)	HEM	POT(925)	POT(1000)	GAL(384)
СП / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	0,0287	0,0389	0,0544	0,084	0,0952	0,0997

Из табеле 4.13 може се јасно видети да специфична површина бакарних прахова расте од оних који се састоје од дендритичних честица синтетисаних и потенциостатским и галваностатским режимима електролизе, преко комерцијалног праха, до прахова састављених од карфиоластих честица бакра добијених и потенциостатским и галваностатским режимима електролизе.

##### 4.2.4.2. Анализа расподеле величине честица прахова бакра добијених различитим методама синтезе и условима електролизе

На слици 4.28 су приказане криве расподеле величине честица добијене за потенциостатски синтетизоване прахове на пренапетостима од 625, 925 и 1000 mV, док су вредности величине честица које одговарају максимумима (највећим запреминским уделима) на кривама расподеле величине честица, као и максимални запремински удели дати у табели 4.14. Са слике 4.28 и табеле 4.14 се јасно види да се величина честица смањује са повећањем пренапетости електролизе. Најуниформнија расподела величине честица је добијена на пренапетости од 1000 mV. Код прахова добијених на пренапетостима од 625 и 925 mV примећено је формирање честица мањих (625 mV) и већих (625 и 925 mV) од оних које одговарају максимумима на кривама расподеле величине честица. Формирање мањих честица на 625 mV се може приписати формирању карфиоластих честица (слика 4.18г), док присуство већих честица од оних које одговарају максимуму се може приписати формирању веома

разгранатих 3Д дендрита (слика 4.18ђ). На другој страни, услед веома интензивног издвајања водоника које прати процес електролизе на пренапетости од 925 mV, честице различитог облика се формирају које су и веће и мање од оних које одговарају максимуму на криви расподеле величине честица (слика 4.19д).

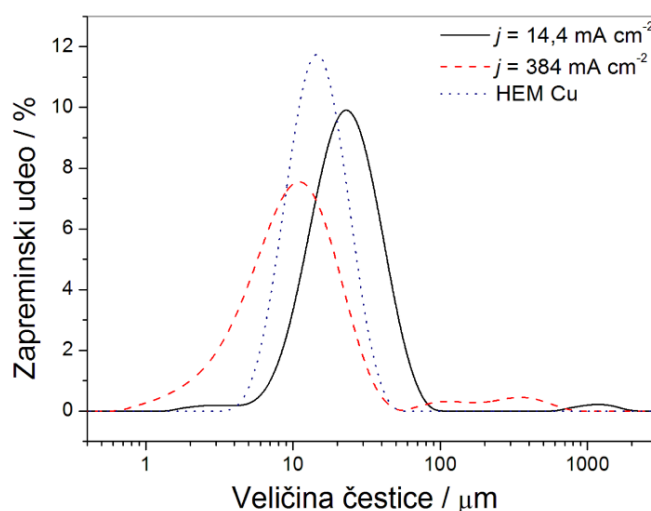


Слика 4.28. Криве расподеле величине честица прахова бакра синтетизованих потенциостатским режимом електролизе на пренапетостима од 625, 925 и 1000 mV

Табела 4.14. Вредности величине честица са највећим запреминским уделима и запремински удели који одговарају максимумима на кривама расподеле величине честица, за прахове бакра добијених под различитим условима електролизе, и за комерцијално снабдевен прах. (ознаке за прахове су дате уз табелу 4.13)

Тип Cu честице	POT(625)	GAL(14,4)	HEM	POT(925)	POT(1000)	GAL(384)
Величина честица / $\mu\text{m}$	34,2	22,9	14,3	11,4	9,9	11,1
Запремински удео / %	9,8	9,9	11,8	7,5	10,7	7,6

На слици 4.29 су приказане криве расподеле величине честица за галваностатски синтетизоване прахове на 14,4 и 384 mA cm<sup>-2</sup>, и за комерцијални прах.



Слика 4.29. Криве расподеле величине честица прахова бабра синтетизованих галваностатским режимом електролизе на густинама струје од 14,4 и 384 mA cm<sup>-2</sup> и за комерцијални прах

Вредности величина честица које одговарају максималним запреминским уделима, и саме вредности запреминских удела које одговарају максимумима на кривама су укључене у табелу 4.14. Премда се из дате табеле не може уочити нека јасна законитост као у случају сребра, може се приметити да електролитички синтетизоване честице у условима интензивног издвајања водоника (карфиоласте честице) имају донекле униформнију расподелу од дендритичних честица.

### 4.3. ДИСКУСИЈА ПРЕЗЕНТОВАНИХ РЕЗУЛТАТА

Са слике 4.1 се јасно види да су поларизационе карактеристике сребра строго зависиле од избора електролита. Уколико се у процесу електрохемијског таложења сребра користи нитратни електролит, Ag заједно са Pb, Sn, Cd и Zn припада групи *нормалних метала* (Winand, 1994). Као што је већ дато у уводном делу, сребро је тада окарактерисано високом вредношћу густине струје измене ( $j_0 \gg j_L$ ), ниском тачком топљења и високом пренапетости за реакцију издвајања водоника.

Уколико се користи амонијачни електролит за електрохемијско таложење, сребро се понаша као *интермедијарни метал*. Ова група метала је окарактерисана умереним тачкама топљења, средњим вредностима густине струје измене ( $j_0 \ll j_L$ ) и нижим пренапетостима за реакцију издвајања водоника од групе *нормалних метала* (Winand, 1994). Бакар је типични представник групе *интермедијарних метала*. Поларизационе карактеристике бабра (слика 4.16) су веома сличне оним добијеним за амонијачни електролит сребра (ширина платоа граничне дифузионе густине струје за амонијачни електролит сребра је у опсегу пренапетости између 250 и 700 mV, док је за сулфатни електролит бабра у опсегу пренапетости између 300 и 750 mV). Густине струје измене су биле 0,25 mA cm<sup>-2</sup> за амонијачни електролит сребра (Popov i dr., 1983) и 0,11 mA cm<sup>-2</sup> за сулфатни електролит бабра дате концентрације јона бабра и сумпорне киселине (Nikolić i dr., 2014b).

Осим поларизационих карактеристика, и морфолошке карактеристике прашкастих честица сребра и бабра су строго зависиле од типа електролита и припадности одређеној групи метала. Кристали правилних и неправилних облика и игличасти дендрити (слике 4.3а–4.3в и 4.5) и 2Д дендрити налик папрати (слике 4.3г–4.3ђ) су добијени електрохемијским таложењем сребра из нитратног електролита. Код примене амонијачног електролита формиран су 3Д дендрити налик стаблу бора (слике 4.4 и 4.6).

Иако су поларизационе карактеристике за бакар и сребро добијених из амонијачног електролита биле сличне, њихове морфолошке карактеристике су се донекле разликовале, и то у зони окарактерисаној брзим порастом густине струје са повећањем пренапетости након превојне тачке на поларизационим кривама, због појаве паралелне реакције издвајања водоника код бабра.

Када је реч о дендритима, 3Д дендрити бабра налик стаблу бора, веома слични онима добијеним из амонијачног електролита сребра, су формирану потенциостатским режимом електролизе на пренапетости која је припадала платоу граничне дифузионе густине струје (слика 4.18). На другој страни, 3Д дендрити добијени галваностатским режимом електролизе су се завршавали глобулама (слика 4.21). Пораст густине струје са временом електролизе током примене потенциостатског режима електролизе сребра из оба електролита (слике 4.2а и 4.2б) и бабра на пренапетости унутар платоа граничне дифузионе густине струје (слика 4.17а) се управо приписује формирању и расту дендрита. Реална густина струје остаје

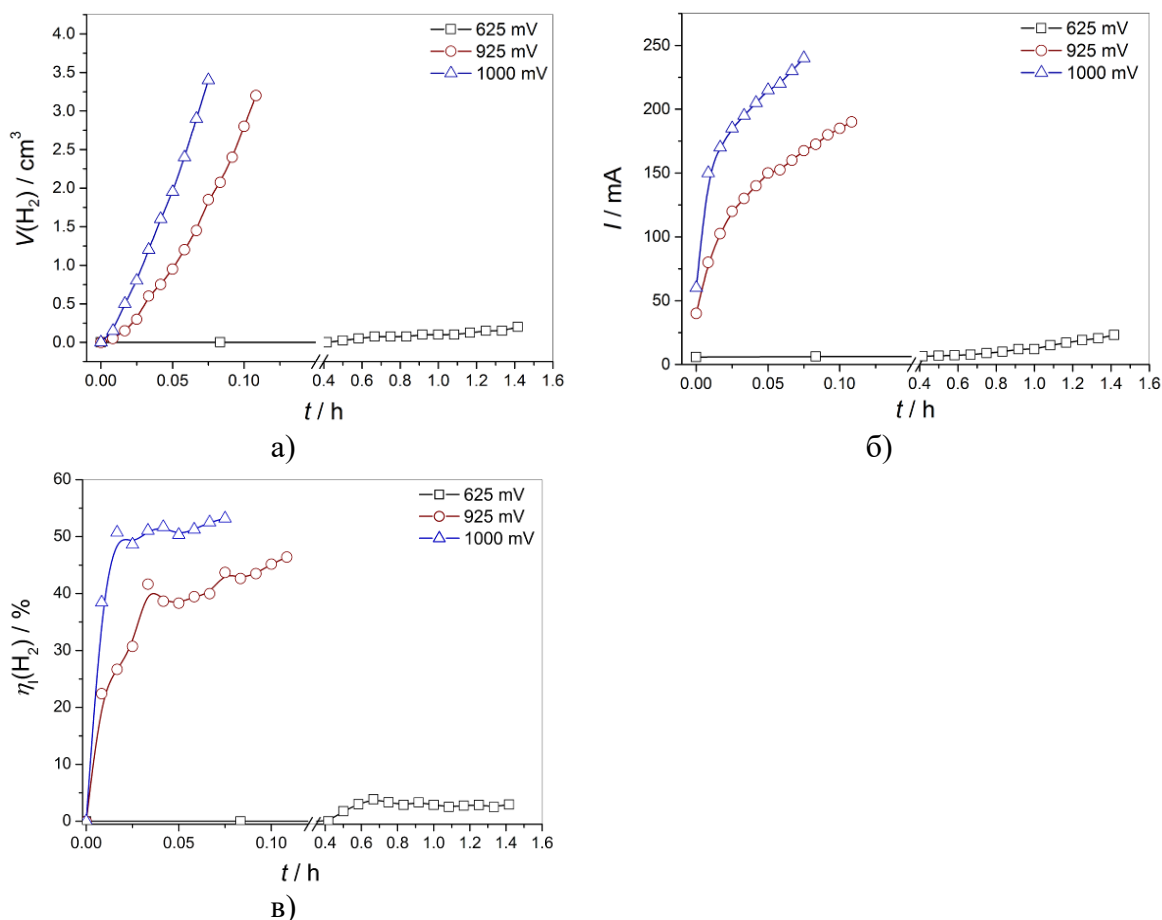
константна, док се површине електроде повећавају са временом, и услед тога, густина струје се повећава са временом у потенциостатском режиму електролизе (Popov *i dr.*, 1978; Diggle *i dr.*, 1969; Nikolić *i dr.*, 2012).

На облик дендрита сребра и потенциостатски исталожених дендрита бакра се може применити електрохемијска дефиниција дендрита која следи из примене опште теорије формирања дисперзних талога (Popov *i dr.*, 2016a). Раст дендрита на пренапетостима које припадају платоу граничне дифузионе густине струје се одвија унутар дифузионог слоја макроелектроде. На пренапетостима ван платоа граничне дифузионе густине струје, процеси електрохемијског таложења остају под дифузионом контролом, и брзи раст густине струје са пренапетошћу после превојне тачке на поларизационој кривој је последица повећања електродне површине проузроковане тренутним формирањем и растом дендрита. Истовремено, врхови свих елемената који изграђују дендрите (и стабла и грана) расту под активационом контролом реметећи спољну границу дифузионог слоја макроелектроде. На тај начин, брзи раст густине струје са повећањем пренапетости после превојне тачке на поларизационим кривама се приписује активационој контроли на врховима растућих дендритичних форми. Следећи Врангленову дефиницију дендрита (Wranglen, 1960), 2Д дендрити налик папрати припадају секундарном (С) типу.

Формирање 3Д дендрита бакра са глобулама уместо са релативно оштрим врховима се може објаснити чињеницом да током галваностатске електролизе долази до смањења пренапетости са временом електролизе (слика 4.17б). Смањење пренапетости се приписује повећању површине електроде, и према томе, смањењу реалне густине струје са временом електролизе (Popov *i dr.*, 1978). Вредност пренапетости након пропуштене количине наелектрисања од  $10 \text{ mA h cm}^{-2}$  на густини струје од  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$  је била око 275 mV. Ова пренапетост одговара мешовитој активационо-дифузионој контроли при којој долази до формирање глобула попут оних приказаних на слици 4.21 (Popov *i dr.*, 2016a, 2016 d; Nikolić *i dr.*, 2019).

Карфиоласте честице бакра су формиране на пренапетостима изван платоа граничне дифузионе густине струје (слике 4.19 и 4.20) и на густини струје која је четрдесет пута била виша од вредности граничне дифузионе густине струје (слика 4.22). Овај тип честица је формиран у условима снажног издвајања водоника као паралелне реакције током електролизе бакра на високим пренапетостима и густинама струје. Почетак издвајања водоника одговара вредности пренапетости која припада платоу граничне дифузионе густине струје и интензификација ове реакције се дешава са повећањем пренапетости. За дати електролит бакра, издвајање водоника као паралелне реакције почиње на пренапетости од око 590 mV (Nikolić *i dr.*, 2014b).

На слици 4.30 су приказане зависности запремине издвојеног водоника  $V(\text{H}_2)$  (слика 4.30а) и струје електролизе бакра  $I$  (слика 4.30б) од времена електролизе  $t$ , добијене на пренапетостима од 625, 925 и 1000 mV. На слици 4.30в су показане зависности искоришћења струје за реакцију издвајања водоника од времена електролизе, док су средње вредности искоришћења струје за реакцију издвајања водоника добијене графичком интеграцијом кривих приказаних на слици 4.30в дате у табели 4.15.



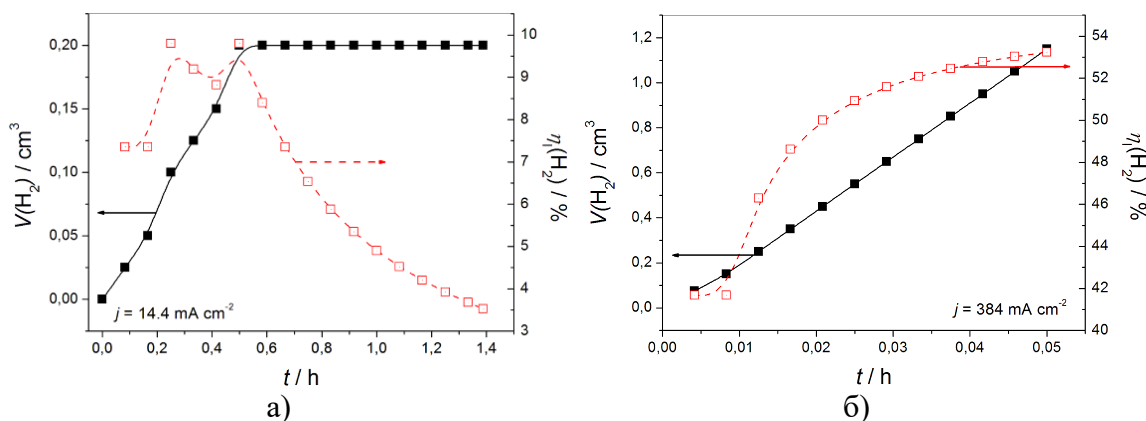
Слика 4.30. Зависности: а) запремине издвојеног водоника,  $V(H_2)$ , б) струје електролизе бакра,  $I$ , и в) искоришћења струје за реакцију издвајања водоника,  $\eta_l(H_2)$  од времена,  $t$ , добијене на пренапетостима од 625, 925 и 1000 mV

На слици 4.31 приказане су зависности запремине издвојеног водоника и искоришћења струје у времену  $t$  од времена електролизе бакра добијене при густинама струје од 14,4 (слика 4.31а) и 384  $\text{mA cm}^{-2}$  (слика 4.31б). Средње вредности искоришћења струје за реакцију издвајања водоника су додате у табели 4.15.

Табела 4.15. Вредности средњег искоришћења струје за реакцију издвајања водоника  $\eta_{l,\text{sr}}(H_2)$  добијене на пренапетостима ( $\eta$ ) од 625, 925 и 1000 mV, и на густинама струје ( $j$ ) од 14,4 и 384  $\text{mA cm}^{-2}$

	$\eta / \text{mV}$			$j / \text{mA cm}^{-2}$	
	625	925	1000	14,4	384
$\eta_{l,\text{sr}}(H_2) / \%$	2,0	36,6	46,8	6,63	49,7





Слика 4.31. Зависности запремине издвојеног водоника и искоришћења струје за реакцију издвајања водоника од времена електролизе бабра добијене на густинама струје од: а) 14,4 и б) 384  $\text{mA cm}^{-2}$

Количине издвојеног водоника у процесу електролизе при пренапетости од 625 mV и при густини струје од 14,4  $\text{mA cm}^{-2}$  нису биле довољне да остваре било какав утицај на хидродинамичке услове у прикатодном слоју. Раст ових честица се дешавао унутар дифузионог слоја макроелектроде, а процес електролизе је првенствено контролисан дифузијом јона ка површини електроде, а не кинетиком електрохемијског таложења (Popov *et al.*, 2016a; Nikolić *et al.*, 2007a). Докази за то су ретке рупе формиране од одвојених мехурова водоника и прилично неуједначене површине електрода са разгранатим 3Д дендритима и карфиоластим агломератима зрна бабра (слика 4.18г и слике 4.21а и 4.21б).

Издавање водоника на пренапетостима од 925 и 1000 mV (слике 4.19 и 4.20) и при густини струје од 384  $\text{mA cm}^{-2}$  (слика 4.22) било је довољно интензивно да је остварен снажан утицај на хидродинамичке услове у прикатодном слоју. Као резултат интензивног издвајања водоника, формиране су униформне структуре налик пчелињем саћу уз потпуну инхибицију дендритичног раста. Водоник издвојен током електролизе проузрокује снажно мешање електролита у прикатодном слоју, доводећи до смањења дебљине дифузионог слоја, повећања граничне дифузионе густине струје и смањења степена дифузионе контроле процеса електрохемијског таложења. Количина издвојеног водоника која доводи до промене хидродинамичких услова у прикатодном слоју одговара средњем искоришћењу струје за реакцију издвајања водоника од 10,0 % (Nikolić *et al.*, 2007c). На формирање овог типа структуре може се применити концепт „ефективне пренапетости“ (Popov *et al.*, 2016a; Nikolić *et al.*, 2006). Према овом концепту, када је издвајање водоника довољно интензивно, процес електрохемијског таложења се дешава на пренапетости која је ефективно нижа од наведене, и та пренапетост се означава као „ефективна“ у процесу таложења. Са морфолошке тачке гледишта, то значи да морфологије талога метала постају сличне онима које се добијају на нижим пренапетостима, на којима нема издвајања водоника, или је издвајање водоника исувише мало да утиче на хидродинамичке услове у прикатодном слоју. Формирање карфиоластих честица на пренапетостима од 925 и 1000 mV и густини струје од 384  $\text{mA cm}^{-2}$  потврђује да постоји нижи степен дифузионе контроле на овим пренапетостима и густини струје него на 625 mV и 14,4  $\text{mA cm}^{-2}$  када су формиран дендрити. Према томе, брзи раст густине струје са пренапетостима на поларизационој криви за бакар (слика 4.16) после превојне тачке се може приписати снажном издвајању водоника као паралелној реакцији.

Осим горе наведених дисперзних прашкастих честица бабра и сребра које су добијене електрохемијским поступцима синтезе, честице састављене од прилично компактних агломерата сферичних зрна су биле добијене неелектрохемијским методама синтезе (слике 4.7 и 4.23).

Методe синтезе, режими и услови електролизе, као и сама природа метала нису имали утицај само на морфологију прашкастих честица бакра и сребра већ и на њихову кристалну структуру. Честице сребра које су се претежно састојале од игличастих дендрита и 2Д дендрита налик папрати (нитратни електролит;  $\eta = 90$  и  $150$  mV,  $j = 14,4$  mA cm<sup>-2</sup>) су показале или строгу (111) или (111) преференцијалну оријентацију (табеле 4.1, 4.2, 4.5 и 4.6). Осим утицаја на морфологију честица, промена електролита од нитратног до амонијачног је такође остварила утицај на њихову кристалну структуру проузрокујући повећање удела кристалита сребра оријентисаних у (220), (200) и (311) равни. Овај утицај је био толико изражен да су кристалити сребра у 3Д дендритима налик стаблу бора добијени из амонијачног електролита на пренапетости од 925 mV, и при густини струје од 13,05 mA cm<sup>-2</sup> били случајно оријентисани (табеле 4.3, 4.4, 4.5 и 4.6). Случајна оријентација кристалита сребра је такође била посматрана у хемијски синтетизованим честицама. Заједничка карактеристика 3Д дендрита налик стаблу бора и хемијски синтетизованих агломерата зрна сребра је присуство приближно сферичних зрна од којих су изграђене. Имајући у виду да је стандард за сребро дефинисан случајно расподељеним сферичним зрнима поликристалног сребра, ова случајна оријентација може се приписати постојању сферичне морфологије.

У 3Д дендритима бакра налик стаблу бора и карфиоластим честицама бакра добијених потенциостатском електролизом на пренапетостима од 625, 925 и 1000 mV, галваностатском електролизом при густини струје од 14,4 mA cm<sup>-2</sup>, као и у хемијски синтетизованим агломератима зрна бакра, кристалити бакра су били случајно оријентисани. Неопходно је приметити да је макро структура формираних честица веома различита (3Д дендрити налик стаблу бора или карфиоласте честице). Међутим, честице су имале сличну микроструктуру која је одређена присуством малих агломерата приближно сферичних зрна. Слично честицама сребра, случајна оријентација кристалита бакра у овим честицама се може приписати постојању сферичне морфологије. Најзад, карфиоласте честице бакра добијене при густини струје од 384 mA cm<sup>-2</sup> су показале (220) и (311) преференцијалну оријентацију.

Промена преференцијалне оријентације од строге (111) до случајне оријентације или (220) и (311) преференцијалне оријентације се може објаснити на следећи начин: на слици 4.32 је приказана схематска илустрација раста кристала. Као последица различитих површинских енергија кристалних равни (*Sivasubramanian i Sangaranarayanan, 2013; Xia i dr., 2009*) њихове брзине раста су различите, и за површински центрирану кубну решетку, имају следећи тренд: (110) > (100) > (111) (*Bockris i dr., 2000*). Имајући у виду ову чињеницу, раван (111) је означена као „споро растућа“ раван, док равни (200), (220) и (311) припадају групи „брзо растућих“ равни (*Nikolić i dr., 2013d*). У процесу раста, споро растућа раван (111) „преживљава“, док брзо растуће (200), (220) и (311) равни нестају. Кристалити Ag оријентисани у равни (111) потичу из центара раста присутних у унутрашњости кристала („централни тип“), док Ag кристалити оријентисани у осталим равнима потичу из центара раста присутних на врховима, ивицама и угловима растућих кристала (тип „ивица“ и „угао“). На овај начин се може објаснити предоминантна оријентација кристалита сребра у (111) равни. Повећање удела Ag кристалита оријентисаних у равнинама (200), (220) и (311) које су посматране при повећању пренапетости и употребом амонијачног уместо нитратног електролита, може се приписати гранању дендрита, и самим тим већим бројем врхова, ивица и углова у њима.



Слика 4.32. Схематска илустрација раста кристала која приказује како брзо растуће равни нестају, док споро-растућа равна остаје (Bockris *i dr.*, 2000; Nikolić *i Popov*, 2014; Nikolić *i dr.*, 2013b)

Појава (220) и (311) преференцијалне оријентације у карфиоластим честицама бакра добијеним при густини струје од  $384 \text{ mA cm}^{-2}$  се може објаснити анализом закона нуклеације (Popov *i dr.*, 2016a). Овај закон предвиђа да брзина нуклеације зависи од пренапетости према једначини (4.1):

$$J = K_1 \exp\left(-\frac{K_2}{\eta^2}\right) \quad (4.1)$$

где је  $J$  брзина нуклеације,  $K_1$  и  $K_2$  су константе независне од пренапетости, а  $\eta$  је пренапетост. Према једначини (4.1), брзина нуклеације се повећава са повећањем пренапетости електролизе. Код густине струје од  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$ , пренапетост је у опсегу (275–900) mV, док је на  $384 \text{ mA cm}^{-2}$  у опсегу (1100–1250) mV. Према томе, брзина нуклеације је знатно већа на  $384 \text{ mA cm}^{-2}$  него на  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$ , узрокујући формирање већег броја нуклеуса у почетној фази електролизе на  $384 \text{ mA cm}^{-2}$  у односу на  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$ . Са повећањем броја иницијално формираних језгара, повећава се вероватноћа да ће већи број „брзо растућих“ равни опстати у процесу раста. На тај начин може се објаснити већи број Cu кристалита оријентисаних у (220) и (311) равнима у честицама произведеним на  $384 \text{ mA cm}^{-2}$  него на  $14,4 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Специфична површина (СП) и униформност расподеле величине честица прахова сребра (табела 4.7) се повећавала са повећањем пренапетости и употребом амонијачног електролита у односу на нитратни. Највећу вредност СП и униформнију расподелу величине честица су имали прахови са честицама изграђених од агломерата приближно сферичних зрна (3Д дендрити налик стаблу бора или хемијски синтетизоване честице). Донекле нижа вредност специфичне површине за хемијски синтетизовани прах се може приписати процесу агрегације (Lu *i dr.*, 2014), који је карактеристика неелектрохемијских процеса синтезе прахова.

У случају прахова бакра, СП је расла са повећањем пренапетости електрохемијског таложења (табела 4.13). Истовремено, добијене вредности за прахове синтетизоване на 925 и 1000 mV су биле блиске једна другој и више од три пута веће од вредности добијене на 625 mV. Приближне вредности СП на пренапетостима од 925 и 1000 mV се могу приписати сличној карфиоластој структури честица формираних у условима интензивног издвајања водоника. Вредност СП-е за не-електролитички синтетизован прах бакра (компактни агломерати састављени од приближно сферичних зрна) је била између вредности за дендритичне и карфиоласте честице добијене процесима електролизе. Процеси електролизе имају одређене предности у производњи металних прахова у односу на друге не-електрохемијске методе синтезе. Предност процеса електролизе је у лакој контроли

облика и величине честица избором параметара и режима електролизе (*Popov i dr., 2016a*). Као што је већ наведено, честице добијене хемијским процесима показују тенденцију ка агрегацији (*Lu i dr., 2014*), што се у процесима електролизе избегава интензивним издвајањем водоника. Наиме, „струја водоника“ која се формира кроз унутрашњост честица сличних карфиолу (слика 4.22д и 4.22ђ) спречава ову појаву.

## 5. ЗАКЉУЧАК

Морфологије прашкастих честица сребра и бакра синтетизованих електролитичким и не-електролитичким поступцима су корелисане са њиховом кристалном структуром. Доказано је да облик електролитички синтетизованих честица сребра и бакра зависи од параметара електролизе (густина струје или пренапетост и тип електролита) и од припадности сребра и бакра различитим групама метала (*нормални* или *интермедијарни метали*). Такође, одређена је специфична површина и расподела величине честица синтетизованих прахова. На основу добијених резултата може се закључити следеће:

- У потенциостатском режиму, електролизом сребра из нитратног електролита, добијени су игличасти дендрити и грануле на пренапетости унутар платоа и 2Д дендрити налик папрати на пренапетости ван платоа граничне дифузионе густине струје. Из амонијачног електролита, на пренапетостима и унутар и ван платоа граничне дифузионе густине струје, добијени су 3Д дендрити налик стаблу бора изграђени од агломерата приближно сферичних зрна. Галваностатским режимом електролизе су формиране сличне морфологије Ag честица онима добијеним потенциостатским режимом електролизе. Хемијским процесом, применом хидразина као редукционог агенса, формиран су агломерати изграђени од приближно сферичних зрна.
- Применом процедуре засноване на одређивању “Текстурног коефицијента” ( $TC(hkl)$ ) и “Релативног текстурног коефицијента” ( $RTC(hkl)$ ), утврђено је да се преференцијална оријентација честица сребра мењала од строге (111) у игличастим дендритима, преко (111) у 2Д дендритима налик папрати, до скоро случајне оријентације кристалита сребра у 3Д дендритима налик стаблима бора добијеним галваностатским режимом електролизе, потенциостатским режимом на пренапетости ван платоа граничне дифузионе густине струје и у хемијски синтетизованим честицама. Случајна оријентација кристалита у овим честицама је доказана постојањем сферичне морфологије.
- У потенциостатском режиму електролизе бакра, на пренапетости унутар платоа граничне дифузионе густине струје, формиран су 3Д дендрити налик стаблу бора са оштрим врховима који су се састојали од агломерата приближно сферичних зрна. Облик Cu дендрита је био веома сличан Ag дендритима добијеним из амонијачног електролита. На пренапетости ван платоа граничне дифузионе густине струје, услед интензивног издвајања водоника као паралелне реакције, формиране су карфиоласте честице изграђене од агломерата приближно сферичних зрна. Карфиоласте честице су добијене отресањем талога са структура налик пчелињем саћу формираних процесом електролизе у условима интензивног издвајања водоника. Уместо оштрих врхова, 3Д дендрити налик стаблу бора добијени галваностатским режимом су се завршавали глобулама, указујући на формирање новог типа дендрита бакра. Карфиоласте честице добијене галваностатским режимом у условима интензивног издвајања водоника су биле веома сличне оним добијеним потенциостатским режимом електролизе. Комерцијални прах бакра се састојао од компактних агломерата приближно сферичних зрна. Облик честица је јасно указао да је овај прах добијен неком не-електролитичком методом синтезе.

- Анализа “Текстурног коефицијента” ( $TC(hkl)$ ) и “Релативног текстурног коефицијента” ( $RTC(hkl)$ ) је показала да упркос различитој структури на макро нивоу, кристалисти бабра су били случајно оријентисани у 3Д дендритима налик стаблу бора добијеним и потенциостатским и галваностатским режимом, у карфиоластим честицама добијеним потенциостатским режимом и у комерцијалном праху. Случајна оријентација се може објаснити сличном микро структуром, тј. постојањем сферичне морфологије у њима. У карфиоластим честицама добијеним галваностатским режимом електролизе уочена је (220) и (311) преференцијална оријентација.
- Специфична површина и расподела величине честица прахова сребра и бабра је зависила од морфологије честица. Доказано је да највеће вредности специфичне површине и најуниформнију расподелу величине честица имају електролитички произведени прахови сребра из амонијачног електролита у галваностатском и потенциостатском режиму електролизе на пренапетости ван платоа граничне дифузионе густине струје. Карфиоласте честице бабра имају већу специфичну површину и униформнију расподелу величине честица од дендритичних честица. Заједничка карактеристика прахова са високом специфичном површином је постојање сферичне морфологије у честицама.
- Утврђена је строга корелација морфологије прашкастих честица сребра и бабра са њиховом кристалном структуром на полуквантитативном нивоу. Преференцијална оријентација се мењала од строге (111) у игличастим и (111) преференцијалне оријентације у 2Д дендритима налик папрати до случајне, као и до (220) и (311) преференцијалне оријентације у честицама са сферичном морфологијом. Постојање ове строге узајамне везе је објашњено и дискутовано применом основног закона електрокристализације метала заснованог на различитим брзинама раста различитих кристалних равни и основним законом о нуклеацији.
- Синтетизован је нови тип честица бабра дендритичног облика применом галваностатског режима електролизе. Код овог новог типа, 3Д дендрити налик стаблу бора су се завршавали глобулама за разлику од уобичајених 3Д дендрита налик стаблу бора чији врхови су оштри.
- На основу утврђене строге корелације морфологије прашкастих честица сребра и бабра добијених различитим поступцима синтезе са њиховом кристалном структуром, показано је да се процедура заснована на одређивању “Текстурног коефицијента” и “Релативног текстурног коефицијента”, оригинално предложена за анализу текстуре превлака, може се успешно применити и при анализи металних прахова. На овај начин, на основу вредности добијених коефицијената могуће је предвидети облик прашкастих честица без директног увида у њихову морфологију.

## 6. ЛИТЕРАТУРА

### A

Alagheband A., Brown C. (1998) UMT Promises Tight Control of Particle Size. *Metal Powder Report*, 53 (11), 30–33.

Amiri M., Nouhi S., Azizian-Kalandaragh Y. (2015) Facile synthesis of silver nanostructures by using various deposition potential and time: A nonenzymetic sensor for hydrogen. *Materials Chemistry and Physics* 155, 129–135.

Amit S., Sharma B.P. (2002) Preparation of Copper Powder by Glycerol Process. *Materials Research Bulletin* 37, 407–416.

An B., Cai X.-h., Wu F.-s., Wu Y.-p. (2010) Preparation of micro-sized and uniform spherical Ag powders by novel wet-chemical method. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20, 1550–1554.

Antony L.V.M., Reddy R.G. (2003) Processes for Production of High-Purity Metal Powders. *JOM*, 55, 14–18.

Arita S., Ogihara T., Kubo T., Tsubota Y., Ohshita K., Aoyagi N., Ueyama R., Harada M., Harada A. (2017) Characterization of Silver Powder Produced through Water Atomization and RF Plasma Treatment. *International Journal of Metallurgical and Materials Engineering* 3, 133.

### B

Bakthavatsalam R., Ghosh S., Biswas R.K., Saxena A., Raja A., Thotiyl M.O., Wadhai S., Banpurkar A.G., Kundu J. (2016) Solution Chemistry-Based Nano-Structuring of Copper Dendrites for Efficient Use in Catalysis and Superhydrophobic Surfaces. *RSC Adv.* 6, 8416–8430.

Barton J.L., Bockris J.O'M. (1962) The electrolytic growth of dendrites from ionic solutions. *Proceedings of the Royal Society* A268, 485–505.

Benjamin J.S. (1990) Mechanical Alloying—A Perspective. *Metal Powder Report*, 45 (2), 122–127.

Berube L.P., Esperance G.L. (1989) A Quantitative Method of Determining of the Degree of Texture of Zinc Electrodeposits. *Journal of the Electrochemical Society* 136, 2314–2315.

Bockris J.O'M., Nagy Z., Damjanović A. (1972) On the Deposition and Dissolution of Zinc in Alkaline Solutions. *Journal of the Electrochemical Society* 119, 285–295.

Bockris J.O'M., Reddy A.K.N., Gamboa-Aldeco M. (2000) Modern Electrochemistry 2A: fundamentals of electrochemistry. *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, 2nd Edition, New York.

Božić D., Mitkov M., Vujović Z. (1998) Metalurgija praha. Beograd.

### C

Cai W.-F., Pu K.-B., Ma Q., Wang Y.-H. (2017) Insight into the fabrication and perspective of dendritic Ag nanostructures. *Journal of Experimental Nanoscience* 12, 319–337.

Calusaru A. (1979) Electrodeposition of Metal Powders. Materials Science Monographs. Elsevier, Oxford, New York.

Cherevko S., Xing X., Chung C.-H. (2010) Electrodeposition of three-dimensional porous silver foams. *Electrochemistry Communications* 12, 467–470.

Cherevko S., Chung C.-H. (2010) Impact of key deposition parameters on the morphology of silver foams prepared by dynamic hydrogen template deposition. *Electrochimica Acta* 55, 6383–6390.

Cherevko S., Chung C.-H. (2011a) Direct electrodeposition of nanoporous gold with controlled multimodal pore size distribution. *Electrochemistry Communications* 13, 16–19.

Cherevko S., Xing X., Chung C.-H. (2011b) Hydrogen template assisted electrodeposition of sub-micrometer wires composing honeycomb-like porous Pb films. *Applied Surface Science* 257, 8054–8061.

Cherevko S., Kulyk N., Chung C.-H. (2012) Nanoporous palladium with sub-10 nm dendrites by electrodeposition for ethanol and ethylene glycol oxidation. *Nanoscale* 4, 103–105.

Chokratanasombat P., Nisaratanaporn E. (2012) Preparation of Ultrafine Copper Powders with Controllable Size via Polyol Process with Sodium Hydroxide Addition. *Engineering Journal* 16, 39–46.

Chow G.M., Kurihara L.K., Kemner K.M., Schoen E., Elam W.T., Ervin A., Keller S., Zhang Y.D., Budnick J., Ambrose T. (1995) Structural, Morphological, and Magnetic Study of Nanocrystalline Cobalt-Copper Powders Synthesized by the Polyol Process. *Journal of Materials Research* 10, 1546–1554.

Clegg M.A., Horn K.T. (1986) Recent Developments in the Production and Applications of Metal and Composite Powders. *Horizons of Powder Metallurgy*, 1, 175–178.

Cvetković V.S., Vukićević N.M., Nikolić N.D., Branković G., Barudžija T.S., Jovićević J.N. (2018) Formation of needle-like and honeycomb-like magnesium oxide/hydroxide structures by electrodeposition from magnesium nitrate melts. *Electrochimica Acta* 268, 494–502.

Cvetković V.S., Vukićević N.M., Nikolić N.D., Bašćarević Z., Barudžija T.S., Jovićević J.N. (2019) A possible mechanism of formation of flower-like MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> structures by galvanostatic molten salt electrolysis: The concept of local diffusion fields. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 842, 168–175.

## D

Despić A.R., Diggle J.W., Bockris J.O'M. (1968) Mechanism of formation of zinc dendrites. *Journal of the Electrochemical Society* 115, 507–508.

Despić A.R., Popov K.I. (1972) Transport controlled deposition and dissolution of metals, In: Conway B.E., Bockris J.O'M. (Eds), *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 7, Plenum Press, New York, 199–313.

Diggle J.W., Despić A.R., Bockris J.O'M. (1969) The mechanism of the dendritic electrocrystallization of zinc. *Journal of the Electrochemical Society* 116, 1503–1514.



Ding H.-P., Xin G.-Q., Chen K.-C., Zhang M., Liu Q., Hao J., Liu H.-G. (2010) Silver dendritic nanostructures formed at the solid/liquid interface via electroless deposition. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 353, 166–171.

Djokić S.S. (1997) Electroless Deposition of Cobalt Using Hydrazine as a Reducing Agent. *Journal of the Electrochemical Society* 144, 2358–2363.

Djokić S.S. (1999) Electroless Deposition of Palladium Using Hypophosphite as a Reducing Agent. *Plating and surface finishing: journal of the American Electroplaters' Society* 86, 104–107.

Djokić S.S. (2000) In: Landolt D, Maltos M, Sato Y (eds) Fundamentals of electrochemical deposition and dissolution, PV 99-33, *The Electrochemical Society Proceedings*, Pennington, NJ, 38.

Djokić S.S. (2002) Electroless deposition of metals and alloys. In: Conway BE, White RE, Bockris JO'M (eds) *Modern aspects of electrochemistry*, Chap 2, No. 35. Kluwer Academic/Plenum, New York, 51–133.

Djokić S.S., Cavallotti P.L. (2010) Electroless deposition: theory and applications. In: Djokić S.S. (ed) *Electrodeposition: theory and practice, modern aspects of electrochemistry*, Chap 6, No 48. Springer, New York, 251–289.

Djokić S.S., Nikolić N.D., Živković P.M., Popov K.I., Djokić N.S. (2011) Electrodeposition and Electroless Deposition of Metallic Powders: A Comparison. *ECS Transactions* 33, 18, 7–31.

Djokić S.S., Djokić N.S. (2011) Electroless Deposition of Metallic Powders. *Journal of the Electrochemical Society* 158, 4, D204–D209.

Djokić S.S. (2012) Production of Metallic Powders from Aqueous Solutions without an External Current Source. In *Electrochemical Production of Metal Powders, Series: Modern Aspects of Electrochemistry*; Djokić, S.S., Ed. Springer, New York, NY, USA, Volume 54, 369–398.

Djokić S.S., Djokić N.S., Guthy C., Thundat T. (2013) Deposition of copper, silver and gold from aqueous solutions onto germanium substrates via galvanic displacement. *Electrochimica Acta* 109, 475–481.

## E

Estrada-Ruiz R.H., Flores-Campos R., Treviño-Rodríguez G.A., Herrera-Ramírez J.M., Martínez-Sánchez R. (2016) Wear resistance analysis of the aluminum 7075 alloy and the nanostructured aluminum 7075: Silver nanoparticles composites. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 52 (2) B 163–170.

## F

Fang J., You H., Kong P., Yi Y., Song X., Ding B. (2007) Dendritic Silver Nanostructure Growth and Evolution in Replacement Reaction. *Crystal Growth & Design* 7, 864–867.

Fetter K. (1967) *Electrochemical Kinetics*, Moscow, *Khimiya* (in Russian).

Fu L., Tamanna T., Hu W. J., Yu A. (2014) Chemical preparation and applications of silver dendrites. *Chemical Papers* 68, 1283–1297.

**G**

Gerdemann S.J., Oden L.L., White J.C. (1997) Continuous Production of Titanium Powder. *Conference: Titanium Extraction and Processing*. Ed. B. Mishra and G.J. Kipouros, Indianapolis, 49–54.

German R.M. (1994) Powder Metallurgy Science (2<sup>nd</sup> edition), Princeton N.J.: *Metal Powder Industries Federation*, New Jersey.

Ghosh D., Dasgupta S. (2008) Synthesis of Submicron Silver Powder by the Hydrometallurgical Reduction of Silver Nitrate with Hydrazine Hydrate and a Thermodynamic Analysis of the System. *Metallurgical and Materials Transactions B* 39B, 35–45.

Grenier S. (1998) Forming Fine Spheres in the Heat of a Plasma. *Materials World*, 6 (10), 612–614.

**H**

Hamilton D.R., Seidensticker R.G. (1960) Propagation Mechanism of Germanium Dendrites. *Journal of Applied Physics* 31, 1165–1168.

Han J., Liu J. (2012) Electrodeposition of Crystalline Dendritic Silver in 12-Tungstosilicate Acid System. *Journal of Nanoengineering and Nanomanufacturing* 2, 171–174.

He R., Qian X., Yin J., Zhu Z. (2003) Formation of silver dendrites under microwave irradiation. *Chemical Physics Letters* 369, 454–458.

**I**

Ibl N. (1954) Zur Kenntnis der elektrolytischen Abscheidung von Metallpulvern: Die quantitativen Zusammenhänge mit den Transportvorgängen bei natürlicher Konvektion. *Helvetica Chimica Acta* 37, 1149–1163 (in German).

Ibl N. (1961) Probleme des konvektiven Stofftransports bei der Elektrolyse. *Chemie Ingenieur Technik* 33, 69–74 (in German).

Ibl N. (1962) Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol 2. *Interscience*, New York.

Ibl N. (1963) Probleme des Stofftransportes in der angewandten Elektrochemie. *Chemie Ingenieur Technik* 35, 353–361 (in German).

Ibl N., Schadegg K. (1967) Surface Roughness Effects in the Electrodeposition of Copper in the Limiting Current Range. *Journal of the Electrochemical Society* 114, 54–58.

Ivanović E.R., Nikolić N.D., Radmilović V.R. (2015) Randomly Oriented Twin Domains in Electrodeposited Silver Dendrites. *Journal of the Serbian Chemical Society* 80, 107–113.

Iwai K., Yasuda H., (1985) Carbonyl Nickel Powder. *New Materials and New Processes* 3, 241–244.

**J**

Jenssen L.J., Hoogland J.G. (1970) The effect of electrolytically evolved gas bubbles on the thickness of the diffusion layer. *Electrochimica Acta* 15, 1013–1023.

Jhajharia R., Jain D., Sengar A., Goyal A., Soni P.R. (2016) Synthesis of Copper Powder by Mechanically Activated Cementation. *Powder Technology* 301, 10–15.

Jović V.D., Maksimović V.M., Pavlović M.G., Popov K.I. (2006a) Morphology, internal structure and growth mechanism of electrodeposited Ni and Co powders. *Journal of Solid State Electrochemistry* 10, 373–379.

Jović V.D., Jović B.M., Pavlović M.G. (2006b) Electrodeposition of Ni, Co and Ni–Co alloy powders. *Electrochimica Acta* 51, 5468–5477.

Jović V.D., Jović B.M., Maksimović V.M., Pavlović M.G. (2007) Electrodeposition and morphology of Ni, Co and Ni–Co alloy powders: Part II. Ammonium chloride supporting electrolyte. *Electrochimica Acta* 52, 4254–4263.

Jović V.D., Nikolić N.D., Lačnjevac U.Č., Jović B.M., Popov K.I. (2012) Morphology of Different Electrodeposited Pure Metal Powders. In: Djokić SS (ed) *Electrochemical Production of Metal Powders*. Series: Modern Aspects of Electrochemistry, Vol 54. Springer, New York, 63–123.

## K

Khayati G.R., Janghorban K. (2013) Preparation of nanostructure silver powders by mechanical decomposing and mechanochemical reduction of silver oxide. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 23, 1520–1524.

Kim J.H., Kim R., Kwon H.S. (2008) Preparation of copper foam with 3-dimensionally interconnected spherical pore network by electrodeposition, *Electrochemistry Communications* 10, 1148–1151.

Kim R., Han D., Nam D., Kim J., Kwon H. (2010) Effects of Substrate Morphology and Postelectrodeposition on Structure of Cu Foam and Their Application for Li-Ion Batteries. *Journal of the Electrochemical Society* 157, D269–D273.

Kozlov V.M., Peraldo Bicelli L. (1999) Influence of the nature of metals on the formation of the deposit's polycrystalline structure during electrocrystallization. *Journal of Crystal Growth* 203, 255–260.

Kudra O., Gitman E. (1952) Elektroliticheskoe Poluchenie Metallicheskiekh Poroshkov, *Izd. Akad. Nauk Ukr. SSR*, Kiev, 43.

Kuhn A.T., Neufeld P., Butler G. (1982) Electrolytic production of silver powder using a vibratory cathode in cyanide electrolyte. *Surface Technology* 16, 3–14.

## L

Li Y., Jia W-Z., Song Y-Y., Xia X-H. (2007) Superhydrophobicity of 3D porous copper films prepared using the hydrogen bubble dynamic template. *Chemistry of Materials* 19, 5758–5764.

Liaw H.M., Faust Jr J.W. (1973) Effect of growth parameters on habit and morphology of electrodeposited lead dendrites. *Journal of Crystal Growth* 18, 250–256.

Lou W., Cai W., Li P., Su J., Zheng S., Zhang Yi, Jin W. (2018) Additives-assisted electrodeposition of fine spherical copper powder from sulfuric acid solution. *Powder Technology* 326, 84–88.

Lu L., Sevonkaev I., Kumar A., Goia D.V. (2014) Strategies for tailoring the properties of chemically precipitated metal powders. *Powder Technology* 261, 87–97.

Lv Z-Y., Li A-Q., Fei Y., Li Z., Chen J-R., Wang A-J., Feng J-J. (2013) Facile and controlled electrochemical route to three-dimensional hierarchical dendritic gold nanostructures. *Electrochimica Acta* 109, 136–144.

## M

Maksimović V.M., Nikolić N.D., Kusigerski V.B., Blanuša J.L. (2015) Correlation between morphology and magnetic properties of electrochemically produced cobalt powder particles. *Journal of the Serbian Chemical Society* 80, 197–207.

Mandke M.V., Han S-H., Pathan H.M. (2012) Growth of silver dendritic nanostructures via electrochemical route. *CrystEngComm* 14, 86–89.

Marozzi C.A., Chialvo A.C. (2000) Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes, *Electrochimica Acta* 45, 2111–2120.

Meshram P., Sinha M.K., Sahu S.K., Khan P., Pandey B.D., Mankhand, T.R. (2013) Solvothermal Synthesis of High Value Copper Powder from Copper Bleed Solution of an Indian Copper Smelter. *Powder Technology* 233, 335–340.

Miller S.A. (1997) Gas Enhanced Rotating Electrode Atomization, *Proceedings of the Advanced Particulate Materials & Processes* (West Palm Beach, FL) 457–464.

Moudir N., Boukennous Y., Moulai-Mostefa N., Bozetine I., Maoudj M., Kamel N., Kamel Z., Moudir D. (2013) Preparation of Silver Powder used for Solar Cell Paste by Reduction Process, *Energy Procedia* 36, 1184–1191.

Murashova I.B., Khramov A.P., Zotin I.V., Zaikov Yu.P., Zyrjanov V.G. (2003) Electrocrystallization Of Fibrous Silver Deposits From Nitrate Melts - Experiments And Modeling. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 39 (1-2) B, 137–147.

## N

Neikov O., Naboychenko S., Mourachova I., Gopienko V., Frishberg I., Lotsko D. (2009) Production of Copper and Copper Alloy Powders. In *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications*; Elsevier: Oxford, United Kingdom, Ch.16, 331–332.

Nekouei R.K., Rashchi F., Joda N.N. (2013a) Effect of organic additives on synthesis of copper nano powders by pulsing electrolysis. *Powder Technology* 237, 554–561.

Nekouei R.K., Rashchi F., Ravanbakhsh A. (2013b). Copper nanopowder synthesis by electrolysis method in nitrate and sulfate solutions. *Powder Technology* 2013, 237, 91–96.

Nekouei R.K., Rashchi F., Amadeh A.A. (2013c) Using design of experiments in synthesis of ultra-fine copper particles by electrolysis. *Powder Technology* 237, 165–171.

Newman J.S. (1973) *Electrochemical Systems*. Prentice-Hall, Inc. Engelwood Cliffs, New Jersey.

- Nikolić N.D, Popov K.I., Pavlović Lj.J., Pavlović M.G. (2006) The effect of hydrogen codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 588, 88–98.
- Nikolić N.D, Pavlović Lj.J., Pavlović M.G., Popov K.I. (2007a) Formation of dish-like holes and a channel structure in electrodeposition of copper under hydrogen co-deposition. *Electrochimica Acta* 52, 8096–8104.
- Nikolić N.D, Popov K.I., Pavlović Lj.J., Pavlović M.G. (2007b) Phenomenology of a formation of a honeycomb-like structure during copper electrodeposition. *Journal of Solid State Electrochemistry* 11, 667–675.
- Nikolić N.D, Popov K.I., Pavlović Lj.J., Pavlović M.G. (2007c) Determination of Critical Conditions for the Formation of Electrodeposited Copper Structures Suitable for Electrodes in Electrochemical Devices. *Sensors* 7, 1 – 15.
- Nikolić N.D., Pavlović Lj.J., Pavlović M.G., Popov K.I. (2008) Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen. *Powder Technol.* 185, 195–201.
- Nikolić N.D., Branković G., Pavlović M.G., Popov K.I. (2009a) The effects of the pause to pulse ratio in the regime of pulsating overpotential on the formation of honeycomb-like structures. *Electrochemistry Communications* 11, 421–424.
- Nikolić N.D., Branković G., Maksimović V.M., Pavlović M.G., Popov K.I. (2009b) Influence of potential pulse conditions on the formation of honeycomb-like copper electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 635, 111–119.
- Nikolić N.D., Popov K.I. (2010) Hydrogen Co-deposition Effects on the Structure of Electrodeposited Copper. In Djokić SS (ed) *Electrodeposition: Theory and Practice. Series: Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 48. Springer, New York, 1–70.
- Nikolić N.D., Branković G. (2010) Effect of parameters of square-wave pulsating current on copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range. *Electrochemistry Communications* 12, 740 – 744.
- Nikolić N.D., Branković G., Popov K.I. (2011a) Optimization of electrolytic process of formation of open and porous copper electrodes by the pulsating current (PC) regime. *Materials Chemistry and Physics* 125, 587–594.
- Nikolić N.D., Branković G., Maksimović V.M. (2011b) Effect of the anodic current density on copper electrodeposition in the hydrogen co-deposition range by the reversing current (RC) regime. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 661, 309–316.
- Nikolić N.D. (2012) Porous Copper Electrodes Formed by the Constant and the Periodically Changing Regimes of Electrolysis. In: Djokić SS (ed) *Electrochemical Production of Metal Powders. Series: Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 54. Springer, New York, 187–249.
- Nikolić N.D., Popov K.I. (2012) Electrodeposition of Copper Powders and Their Properties. In: Djokić SS (ed) *Electrochemical Production of Metal Powders. Series: Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 54. Springer, New York, 125–185.

- Nikolić N.D., Branković G. (2012) Comparison of open porous copper structures obtained by the different current regimes of electrolysis. *Materials Letters* 70, 11–15.
- Nikolić N.D., Branković G., Maksimović V.M. (2012a) Morphology and internal structure of copper deposits electrodeposited by the pulsating current regime in the hydrogen co-deposition range. *Journal of Solid State Electrochemistry* 16, 321–328.
- Nikolić N.D., Branković G., Pavlović M.G. (2012b) Correlate between morphology of powder particles obtained by the different regimes of electrolysis and the quantity of evolved hydrogen. *Powder Technology* 221, 271–277.
- Nikolić N.D., Vaštag Dj.Dj., Živković P.M., Jokić B., Branković G. (2013a) Influence of the complex formation on the morphology of lead powder particles produced by the electrodeposition processes. *Advanced Powder Technology* 24, 674–682.
- Nikolić N.D., Maksimović V.M., Branković G., Živković P.M., Pavlović M.G. (2013b) Influence of the type of electrolyte on morphological and crystallographic characteristics of lead powder particles. *Journal of the Serbian Chemical Society* 78, 1387–1395.
- Nikolić N.D., Popov K.I., Živković P.M., Branković G. (2013c) A new insight into the mechanism of lead electrodeposition: ohmic–diffusion control of the electrodeposition process. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 691, 66–76.
- Nikolić N.D., Maksimović V.M., Branković G. (2013d) Morphological and crystallographic characteristics of electrodeposited lead from the concentrated electrolyte. *RSC Advances* 3, 7466–7471.
- Nikolić N.D., Popov K.I. (2014) A New Approach to the Understanding of the Mechanism of Lead Electrodeposition. In: Djokić SS (ed) *Electrodeposition and Surface Finishing: Fundamentals and Applications, Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 57. Springer, New York, 85–132.
- Nikolić N.D., Vaštag Dj.Dj., Maksimović V.M., Branković G. (2014a) Morphological and crystallographic characteristics of lead powder obtained by electrodeposition from an environmentally friendly electrolyte. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24, 884–892.
- Nikolić N.D., Živković P.M., Jokić B., Pavlović M.G., Stevanović J.S. (2014b) Comparative analysis of the polarisation and morphological characteristics of electrochemically produced powder forms of the intermediate metals. *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* 33, 169–180.
- Nikolić N.D., Popov K.I., Ivanović E.R., Branković G., Stevanović S.I., Živković P.M. (2015a) The potentiostatic current transients and the role of local diffusion fields in formation of the 2D lead dendrites from the concentrated electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 739, 137–148.
- Nikolić N.D., Ivanović E.R., Branković G., Lačnjevac U.Č., Stevanović S.I., Stevanović J.S., Pavlović M.G. (2015b) Electrochemical and Crystallographic Aspects of Lead Granular Growth. *Metallurgical and Materials Transactions B* 46, 1760–1774.
- Nikolić N.D., Živković P.M., Stevanović S.I., Branković G. (2016a) Relationship between the kinetic parameters and morphology of electrochemically deposited lead. *Journal of the Serbian Chemical Society* 81, 553–566.

Nikolić N.D., Stevanović S.I., Branković G. (2016b) Nucleation and early stages of growth of lead onto copper electrodes from dilute electrolytes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 26, 3274–3282.

Nikolić N.D., Živković P.M., Branković G., Pavlović M.G. (2017a) Estimation of the exchange current density and comparative analysis of morphology of electrochemically produced lead and zinc deposits. *Journal of the Serbian Chemical Society* 82, 539–550.

Nikolić N.D., Živković P.M., Lović J.D., Branković G. (2017b) Application of the general theory of disperse deposits formation in an investigation of mechanism of zinc electrodeposition from the alkaline electrolytes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 785, 65–74.

Nikolić N.D., Maksimović V.M., Branković G., Živković P.M., Pavlović M.G. (2018) Correlation between crystal orientation and morphology of electrolytically produced powder particles: analysis of the limiting cases, *Zaštita materijala* 59 (2), 256–264.

Nikolić N.D. (2020) Influence of the exchange current density and overpotential for hydrogen evolution reaction on the shape of electrolytically produced disperse forms. *Journal of Electrochemical Science and Engineering* 10, 111–126.

Nikolić N.D., Živković P.M., Pavlović M.G., Baščarević Z. (2019) Overpotential controls a morphology of electrolytically produced copper dendritic forms. *Journal of the Serbian Chemical Society* 84 (11), 1209–1220.

## O

Oppedisano D.K., Jones L.A., Junk T., Bhargava S.K. (2014) Ruthenium electrodeposition from aqueous solution at high cathodic overpotential. *Journal of the Electrochemical Society* 161, D489–D494.

Orhan G., Hapci G. (2010) Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell. *Powder Technology* 201, 57–63.

Orhan G., Gezgin G.G. (2012) Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained at high current densities. *Journal of the Serbian Chemical Society* 77, 651–665.

Ostanina T.N., Rudoi V.M., Patrushev A.V., Darintseva A.B., Farlenkov A.S. (2015) Modelling the Dynamic Growth of Copper and Zinc Dendritic Deposits under the Galvanostatic Electrolysis Conditions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 750, 9–18.

Ott A., Jones L.A., Bhargava S.K. (2011) Direct electrodeposition of porous platinum honeycomb structures. *Electrochemistry Communications* 13, 1248–1251.

## P

Pavlović M.G., Popov K.I. (2005) Metal powder production by electrolysis. *Electrochemistry Encyclopedia*. (<http://knowledge.electrochem.org/encycl/art-p04-metalpowder.htm>)

Pavlović M.G., Pavlović Lj.J., Maksimović V.M., Nikolić N.D., Popov K.I. (2010) Characterization and Morphology of Copper Powder Particles as a Function of Different Electrolytic Regimes. *International Journal of Electrochemical Science* 5, 1862–1878.

- Pangarov N.A. (1967) Twinning processes in the electrocrystallization of face-centred cubic metals, *Physica Status Solidi* 20, 371–377.
- Park T.J., Lee K.G., Lee S.Yu. (2016) Advances in Microbial Biosynthesis of Metal Nanoparticles. *Applied Microbiology and Biotechnology* 100, 521–534.
- Plowman B.J., O'Mullane A.P., Selvakannan P.R., Bhargava S.K. (2010) Honeycomb nanogold networks with highly active sites. *Chemical Communications* 46, 9182–9184.
- Plowman B.J., Jones L.A., Bhargava S.K. (2015) Building with bubbles: the formation of high surface area honeycomb-like films via hydrogen bubble templated electrodeposition. *Chemical Communications* 51, 4331–4346.
- Popov K.I., Pavlović M.G., Maksimović M.D., Krstajić S.S. (1978) The comparison of galvanostatic and potentiostatic copper powder deposition on platinum and aluminium electrodes. *Journal of Applied Electrochemistry* 8, 503–514.
- Popov K.I., Maksimović M.D., Trnjavčev J.D., Pavlović M.G. (1981) Dendritic electrocrystallization and the mechanism of powder formation in the potentiostatic electrodeposition of metals. *Journal of Applied Electrochemistry* 11, 239–246.
- Popov K.I., Pavlović M.G., Maksimović M.D. (1982) Comparison of the critical conditions for initiation of dendritic growth and powder formation in potentiostatic and galvanostatic copper electrodeposition. *Journal of Applied Electrochemistry* 12, 525–531.
- Popov K.I., Krstajić N.V., Popov S.R. (1983) Fundamental aspects of plating technology II: Morphological aspects of metal electrodeposition from complex salt solutions. *Surface Technology* 20, 203–208.
- Popov K.I., Krstajić N.V., Pantelić R.M., Popov S.R. (1985) Dendritic electrocrystallisation of lead from lead nitrate solution. *Surface Technology* 26, 177–183.
- Popov K.I., Pavlović M.G., Jovičević J.N. (1989) Morphology of Tin powder particles obtained in electrodeposition on copper cathode by constant and square - wave pulsating overpotential from Sn(II) alkaline solution. *Hydrometallurgy* 23, 127–137.
- Popov K.I., Pavlović M.G. (1993) Electrodeposition of Metal Powders with Controlled Grain Size and Morphology. In: White R.W., Bockris J.O'M., Conway B.E. (Eds.) *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol 24. Plenum Press, New York, 299–391.
- Popov K.I., Krstajić N.V., Čekerevac M.I. (1996) The Mechanism of Formation of Coarse and Disperse Electrodeposits. In: White RE, Conway BE, Bockris JO'M (eds) *Modern Aspects of Electrochemistry* Vol 30. Plenum Press, New York, 261–312.
- Popov K.I., Grgur B.N., Stojiljković E.R., Pavlović M.G., Nikolić N.D. (1997) The effect of deposition process exchange current density on the thin metal film formation on inert substrate. *Journal of the Serbian Chemical Society* 62, 433–442.
- Popov K.I., Djokić S.S., Grgur B.N. (2002a) Fundamental Aspects of Electrometallurgy. *Kluwer Academic/Plenum Publishers*, New York, USA, 1–305.



Popov K.I., Pavlović Lj.J., Ivanović E.R., Radmilović V., Pavlović M.G. (2002b) The Effect of Reversing Current Deposition on the Apparent Density of Electrolytic Copper Powder. *Journal of the Serbian Chemical Society* 67, 61–67.

Popov K.I., Živković P.M., Grgur B.N. (2007) Physical and mathematical models of an inert macroelectrode modified with active hemispherical microelectrodes. *Electrochimica Acta* 52, 4696–4707.

Popov K.I., Živković P.M., Krstić S.B., Nikolić N.D. (2009) Polarization curves in the ohmic controlled electrodeposition of metals. *Electrochimica Acta* 54, 2924–2931.

Popov K.I., Živković P.M., Nikolić N.D. (2010) The Effect of Morphology of Activated Electrodes on their Electrochemical Activity, In: Djokić S.S. (Ed), *Electrodeposition: Theory and Practice*, Series: Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 48, Springer, 163–213.

Popov K.I., Nikolić N.D. (2012) General Theory of Disperse Metal Electrodeposits Formation, In: Djokić S.S. (Ed), *Electrochemical Production of Metal Powders*, Series: Modern Aspects of Electrochemistry Vol. 54, Springer, 1–62.

Popov K.I., Živković P.M., Nikolić N.D. (2012) Formation of Disperse Silver Deposits by the Electrodeposition Processes at High Overpotentials. *International Journal of Electrochemical Science* 7, 686–696.

Popov, K.I., Djokić, S.S., Nikolić, N.D., Jović, V.D. (2016a) Morphology of Electrochemically and Chemically Deposited Metals. *Springer International Publishing*, New York, USA, 1–368.

Popov, K.I., Živković, P.M., Nikolić, N.D. (2016b) Electrochemical aspects of formation of dendrites, *Zaštita materijala* 57, 55–62.

Popov K.I., Živković P.M., Jokić B., Nikolić N.D. (2016d) The shape of the polarization curve and diagnostic criteria for the metal electrodeposition process control. *Journal of the Serbian Chemical Society* 81, 291–306.

## R

Reverberi A.P., Salerno M., Lauciello S., Fabiano B. (2016) Synthesis of Copper Nanoparticles in Ethylene Glycol by Chemical Reduction with Vanadium (+2) Salts. *Materials* 9, 809.

Rane S.B., Deshapande V., Seth T., Phatak G.J., Amalnerkar D.P., Das B.K. (2004) Synthesis of submicron size silver powder for passive components application. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 43, 437–442.

Rosenband V., Gany A. (2004) Preparation of Nickel and Copper Submicrometer Particles by Pyrolysis of their Formats. *Journal of Materials Processing Technology* 153–154, 1058–1061.

## S

Sago J.A., Newkirk J.W., Brasel G.M. (1997) Rapid Mechanical Alloying for Metal Powder Production. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials* 2, 11-3–11-15.

Sengupta S., Patra A., Jena S., Das K., Das S. (2018) A Study on the Effect of Electrodeposition Parameters on the Morphology of Porous Nickel Electrodeposits, *Metallurgical and Materials Transactions A* 49, 920–937.

Shin H.C., Dong J., Liu M. (2003) Nanoporous Structures Prepared by an Electrochemical Deposition Process. *Advanced Materials* 15, 1610–1614.

Shin H.C., Liu M. (2004) Copper foam structures with highly porous nanostructured walls, *Chemistry of Materials* 16, 5460–5464.

Shin H.C., Liu M. (2005) Three-dimensional porous copper-tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries. *Advanced Functional Materials* 15, 582–586.

Singh H., Dheeraj P.B., Singh Y.P., Rathore G., Bhardwaj M. (2017) Electrodeposition of porous copper as a substrate for electrocatalytic material, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 785, 1–7.

Sinha A., Das S.K., Vijaya Kumar T.V., Rao, V. Ramachandrarao P. (1999) Synthesis of Nanosized Copper Powder by an Aqueous Route. *Journal of Materials Synthesis and Processing* 7, 373–377.

Sivasubramanian R., Sangaranarayanan M.V. (2013) Electrodeposition of Silver Nanostructures: From Polygons to Dendrites. *CrystEngComm* 15, 2052–2056.

Sivasubramanian R., Sangaranarayanan M.V. (2015) A facile formation of silver dendrites on indium tin oxide surfaces using electrodeposition and amperometric sensing of hydrazine. *Sensors and Actuators B: Chemical* 213, 92–101.

Smit J., Ogburn F., Bechtoldt C.J. (1968) Multiple Twin Structures in Electrodeposited Silver Dendrites. *Journal of The Electrochemical Society* 115, 371–374.

Sopousek J., Bursik J., Zalesak J., Pesina Z. (2012) Silver nanoparticles sintering at low temperature on a copper substrate: in situ characterisation under inert atmosphere and air. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 48 (1) B, 63–71.

Stopić S., Dvorak P., Friedrich B. (2005) Synthesis of Spherical Nanosized Copper Powder by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *World of Metallurgy – Erzmetall* 58, 195–201.

## T

Talijan N., Čosović V., Stajić-Trošić J., Grujić A., Živković D., Romhanji E. (2007) Microstructure and properties of silver based cadmium free electrical contact materials. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 43 B (2), 171–176.

Tsai J.T., Lin S.T. (2013) Silver powder effectiveness and mechanism of silver paste on silicon solar cells. *Journal of Alloys and Compounds* 548, 105–109.

Tuleshova E.Zh., Baeshov A.B. (2015) Electrochemical method for obtaining a finely dispersed silver powder. *Russian Journal of Applied Chemistry* 88, 1142–1145.

## V

Vukićević N.M., Cvetković V.S., Nikolić N.D., Branković G., Barudžija T.S., Jovićević J.N. (2018) Formation of the honeycomb-like MgO/Mg(OH)<sub>2</sub> structures with controlled shape and size of holes by molten salt electrolysis. *Journal of the Serbian Chemical Society* 83, 1351–1362.

**W**

Wagner R.S. (1960) On the growth of germanium dendrites. *Acta Metallurgica* 8, 57–60.

Wang M., Yu X., Wang Z., Guo Z., Dai L. (2017) Hierarchically 3D porous films electrochemically constructed on gas-liquid-solid three-phase interface for energy application. *Journal of Materials Chemistry A* 5, 9488–9513.

Wang H., Wang Q., Xia W., Ren B. (2019) Effect of jet flow between electrodes on power consumption and the apparent density of electrolytic copper powders. *Powder Technology* 343, 607–612.

White S.W., Reddy R.G., Wu B. (2000) Plasma Processing of Waste MgO Dust, *Light Metals*, ed. R.D Peterson (Warrendale, PA: TMS), 871–883.

Winand R. (1994) Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives. *Electrochimica Acta* 39, 1091–1105.

Wranglen G. (1960) Dendrites and growth layers in the electrocrystallization of metals. *Electrochimica Acta* 2, 130–146.

Wu S.P., Meng S.Y. (2006) Preparation of Micron Size Copper Powder with Chemical Reduction Method. *Materials Letters* 60, 2438–2442.

Wu S. (2007) Preparation of Fine Copper Powder Using Ascorbic Acid as Reducing Agent and its Application in MLCC. *Materials Letters* 61, 1125–1129.

Wu S.P., Ding X.H. (2007) Preparation of Fine Copper Powder with Chemical Reduction Method and its Application in MLCC. *IEEE Transactions on Advanced Packaging* 30, 434–438.

**X**

Xia Y., Xiong Y., Lim B., Skrabalak S.E. (2009) Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie International Edition in English* 48, 60–103.

Xiao J.P., Xie Y., Tang R., Chen M., Tian X.B. (2001) Novel Ultrasonically Assisted Templated Synthesis of Palladium and Silver Dendritic Nanostructures. *Advanced Materials* 13, 1887–1891.

Xiao S., Haarberg G.M. (2013) Depolarized SnO<sub>2</sub>-based gas anodes for electrowinning of silver in molten chlorides. *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy* 49B, 71–76.

**Y**

Yi Z., Zhang J., He H., Xu X., Luo B., Li X., Li K., Niu G., Tan X., Luo J., Tang Y., Wu W., Yli Y. (2012) Convenient synthesis of silver nanoplates with adjustable size through seed mediated growth approach. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22, 865–872.

Yin J., Jia J., Zhu L. (2008) Macroporous Pt modified glassy carbon electrode: Preparation and electrocatalytic activity for methanol oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* 33, 7444–7447.

Yu X., Wang M., Wang Z., Gong X., Guo Z. (2016) The structure evolution mechanism of electrodeposited porous Ni films on  $\text{NH}_4\text{Cl}$  concentration, *Applied Surface Science* 360, 502–509.

Yukimasa T., Takemori S., (1989) A Review of Metal Powder Production. *Metallurgical Review of MMIJ* 6 (2), 38–53.

## Z

Zhai A., Cai X., Jiang X., Fan G. (2012) A novel and facile wet-chemical method for synthesis of silver microwires. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 22, 943–948.

Zhai A., Cai X., Du B. (2014) A novel wet-chemical method for preparation of silver flakes. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24, 1452–1457.

Zhang G.X., Sun S.H., Banis M.N., Li R.Y., Cai M., Sun X.L. (2011) Morphology-controlled green synthesis of single crystalline silver dendrites, dendritic flowers, and rods, and their growth mechanism. *Crystal Growth & Design* 11, 2493–2499.

Zhang W., Ding C., Wang A., Zeng Y. (2015) 3-D Network Pore Structures in Copper Foams by Electrodeposition and Hydrogen Bubble Templating Mechanism, *Journal of the Electrochemical Society* 162, D365–D370.

## ПРИЛОЗИ

### БИОГРАФИЈА АУТОРА

Технички факултет у Бору, Универзитета у Београду, смер неорганска технологија уписала 1983. године, а дипломирала 1988. године, са просечном оценом 7,96. У Институт за бакар Бор (садашњи Институт за рударство и металургију) почела да ради 18.07.1988. године у Завод за металургију, садашњи Центар за развојне технологије у металургији где се сада налази на позицији Управника центра. Ангажована на пословима развоја и примене нових технологија у области прераде анодног муља из процеса електролитичке рафинације бакра, хидрометалуршког третмана златоносних руда и концентрата као и на разради технологија за добијање и рафинацију племенитих метала комерцијалног квалитета или различитих једињења на бази племенитих метала. Дана 08.07.2015. године је одбранила магистарску тезу под називом *Електрохемијско понашање паладијума, злата и сребра у раствору сребро нитрата* на Техничком факултету у Бору и стекла академско звање Магистар наука за научну област: хемијска технологија. Поседује лиценцу за пројектовање технолошких процеса. У току досадашњег рада, аутор је или коаутор у већем броју радова публикованих у националним и иностраним часописима као и саопштених радова на скуповима међународног карактера. У протеклом периоду активно учествовала у реализацији пет пројеката која су финансирана од стране Министарства просвете, науке и технолошког развоја Републике Србије, као и у изради више студија, међународних пројеката, инвестиционих програма и техничке документације. Као руководилац подпројекта на билатералном међународном пројекту са Јапаном била је 2015. год. на стручној обуци у Јапану на Акита Универзитету.

## ПУБЛИКОВАНИ РАДОВИ ИЗ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Из добијених резултата у току израде тезе, проистекле су следеће референце :

**M21-** Рад у врхунском међународном часопису

1. Љиљана Аврамовић, Мирослав М. Павловић, Весна М. Максимовић, Марина Вуковић, Јасмиона С. Стевановић, Миле Бугарин, Небојша Д. Николић, *Comparative Morphological and Crystallographic Analysis of Electrochemically- and Chemically-Produced Silver Powder Particles*, *Metals* **7** (2017) 160, doi:10.3390/met7050160.
2. Љиљана Аврамовић, Евица Р. Ивановић, Весна М. Максимовић, Мирослав М. Павловић, Марина Вуковић, Јасмина С. Стевановић, Небојша Д. Николић, *Correlation between crystal structure and morphology of potentiostatically electrodeposited silver dendritic nanostructures*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **28** (2018) 1903–1912, doi: 10.1016/S1003-6326(18)64835-6.
3. Љиљана Аврамовић, Весна М. Максимовић, Звездана Башчаревић, Ненад Игњатовић, Миле Бугарин, Радмила Марковић, Небојша Д. Николић, *Influence of a shape of copper powder particles on crystal structure and some of decisive characteristics of metal powders*, *Metals* **9** (2019) 56, doi:10.3390/met9010056.
4. Небојша Д. Николић, Љиљана Аврамовић, Евица Р. Ивановић, Весна М. Максимовић, Звездана Башчаревић, Ненад Игњатовић, *Comparative Morphological and Crystallographic Analysis of Copper Powders Obtained Under Different Electrolysis Conditions*, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **29** (2019) 1275–1284, doi: 10.1016/S1003-6326(19)65034-X.

**M22-** Рад у истакнутом међународном часопису

1. Љ. Аврамовић, М. Бугарин, Д. Милановић, В. Џонић, М. М. Павловић, М. Вуковић, Н. Д. Николић, *The particle size distribution (PSD) as criteria for comparison of silver powders obtained by different methods of synthesis and by conditions of electrolysis*, *J. Min. Metall. Sect. B-Metall.* **54** (3) В (2018) 291–300, doi:10.2298/JMMB171002020A.

**M31-** Предавање по позиву са међународног скупа штампано у целини

1. Љиљана Аврамовић, Миле Бугарин, Јасмина С. Стевановић, Небојша Д. Николић, *Production of silver and copper powders by electrolytic and non-electrolytic methods: comparison of morphological and structural characteristics*, International conference: XXI YuCorr – Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection, Proceedings, Tara Mountain, 17.–20.09.2019, <http://sitzam.org.rs>. Serbia, p.p. 93–96, ISBN 978-86-82343-27-1

**M33-** Саопштење са међународног скупа штампано у целини

1. Љиљана Аврамовић, Миле Бугарин, Драган Милановић, Весна Џонић, Мирослав М. Павловић, Небојша Д. Николић, *The particle size distribution of ag powders obtained by chemical and electrochemical processes of synthesis*, 49<sup>th</sup> International October Conference on Mining and Metallurgy, 18–21 October, 2017 at Hotel "Jezero", Bor Lake, Bor, Serbia, 479–482.

2. Небојша Д. Николић, Љиљана Аврамовић, Весна М. Максимовић, Звездана Башчаревић, Ненад Игњатовић, Јасмина С. Стевановић, *Effect of hydrogen evolution reaction on morphology and crystal structure of electrolytically produced copper powder particles*, Четврти међународни симпозијум о корозији и заштити материјала, животној средини и заштити од пожара, Књига радова, Бар, Црна Гора, 18.–21. 09. 2018, стр. 33–39.

---

**М34-** Саопштење са међународног скупа штампано у изводу

---

1. Николић Н. Д., Аврамовић Љ., Максимовић В. М., Павловић М. М., Пршић С., Стевановић Ј., Бугарин М., *"Comparative analysis of chemically and electrochemically produced silver powders of nanostructural characteristics"*, 12<sup>th</sup> International Workshop on electrodeposited Nanostructures (EDNANO 12), Programme and Book of Abstracts, p. 47, Sofia, Bulgaria, 2017.
2. Н. Д. Николић, Љ. Аврамовић, В. М. Максимовић, М. М. Павловић, М. Вуковић, Ј. С. Стевановић, М. Г. Павловић, *"Correlation between crystalorientation and morphology of silver powder particles obtained by different methods of synthesis and conditions of electrolysis"*, International conference: XIX YuCorr – Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection, Proceedings, Tara Mountain, 2017, Serbia, p.p. 118–119.
3. Небојша Д. Николић, Љиљана Аврамовић, Мирослав М. Павловић, Весна М. Максимовић, Марина Вуковић, Јасмина С. Стевановић, Миле Бугарин, *The comparative XRD and SEM analysis of electrochemically produced silver nanostructures*, 13<sup>th</sup> Multinational Congress on Microscopy, September 24–29, 2017, Rovinj, Croatia, 592–594.

Образац 5.

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Љиљана Аврамовић

Број индекса 11/2016

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

КОРЕЛАЦИЈА СТРУКТУРЕ И МОРФОЛОГИЈЕ НАНОСТРУКТУИРАНИХ ПРАХОВА МЕТАЛА  
ДОБИЈЕНИХ ХЕМИЈСКИМ И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИМ ПОСТУПЦИМА

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Бору, \_\_\_\_\_

Љ.Аврамовић  
\_\_\_\_\_



Образац 6.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Љиљана АврамовићБрој индекса 11/2016Студијски програм Технолошко инжењерствоНаслов рада Корелација структуре и морфологије наноструктурираних  
прахова метала добијених хемијским и електрохемијским поступцимаМентор Др Јасмина Стевановић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Бору, \_\_\_\_\_

Љ. Аврамовић

Образац 7.

## Изјава о коришћењу

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

КОРЕЛАЦИЈА СТРУКТУРЕ И МОРФОЛОГИЈЕ НАНОСТРУКТУИРАНИХ ПРАХОВА МЕТАЛА ДОБИЈЕНИХ ХЕМИЈСКИМ И ЕЛЕКТРОХЕМИЈСКИМ ПОСТУПЦИМА

---

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис**

**аутора**

У Бору, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ Љ. Аврамовић \_\_\_\_\_

1. **Ауторство.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољава се умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.