MILORAD V. TOMIĆ^{1*}, VLADAN MIĆIĆ¹, MIOMIR G. PAVLOVIĆ¹, MIROSLAV M. PAVLOVIĆ², GORAN BOŠKOVIĆ³, NEBOJŠA D. NIKOLIĆ⁴

¹University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Zvornik, Republic of Srpska, ²University of Belgrade, ICTM - CMM, Belgrade, Serbia, ³University of Novi Sad, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia, ⁴University of Belgrade, ICTM - Center of Electrochemistry, Belgrade, Serbia Naučni rad ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585 UDC:661.25.097.8:669.3-492.2 doi:10.5937/ZasMat1504496T



Zastita Materijala 56 (4) 496 - 504 (2015)

Katalitičko delovanje sumporne kiseline na morfologiju elektrohemijski dobijenog bakarnog praha

IZVOD

Predmet istraživanja je uticaj sumporne kiseline na morfologiju elektrohemijski dobijenog bakarnog praha pri galvanostatskom režimu elektrolize. U ovom radu je vršeno elektrohemijsko taloženje bakarnog praha iz sulfatnih elektrolita. Korišćeni su elektroliti sa tri koncentracije Cu²⁺ (7 g/dm³, 18 g/dm³ i 33 g/dm³) i svaka u kombinaciji sa tri koncentracije H₂SO₄ (100 g/dm³, 150 g/dm³ i 200 g/dm³), tako da je bakarni prah taložen iz devet elektrolita. Kao katoda je korišćena bakarna žica površine 1cm², a bakarna anoda u obliku lima je bila priljubljena uz zid elektrohemijske ćelije, zapremine 500 cm³. Eksperimenti su izvođeni na sobnoj temperaturi, a mešanje elektrolita vršeno je pomoću magnetne mešalice. Bakarni prah taložen je galvanostatski pri gustinama struje od: j=1500 A/m², j=2000 A/m² i j=2500 A/m². Proizvedeni bakarni prah je uklanjan sa katode svaka tri minuta. Sve osobine praha zavise od oblika i dimenzija čestica (morfologije) i međusobno su povezane. Ispitivanje morfologije i veličine čestica vršeno je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Sa povećanjem koncentracije H₂SO₄, povećava se i razgranatost bakarnog praha. Utvrđeno je da se veličina čestica smanjuje sa povećanjem koncentracije H₂SO₄. **Ključne reči:** elektrohemijsko taloženje, prah bakra, morfologija, kataliza

1. UVOD

Prahovi metala nalaze široku primenu u raznim oblastima industrije: u proizvodnji filamenata za volframove svetiljke, zubarskih instrumenata, proizvodnji kugličnih bezuljnih ležajeva, probojnih projektila, elemenata za nuklearna goriva, delova za razne mašine i alate, filtera za rad na visokim temperaturama, proizvodnji avionskih kočnica, baterija sa mogućnošću punjenja i u proizvodnji komponenata za mlazne motore. Metalni prahovi takođe se koriste i za pigmente za boje, štampana kola, eksplozive, elektrode za zavarivanje, raketno gorivo, mastilo za kompjutersku štampu, katalizatore itd. [1]. Godišnja svetska potrošnja metalnog praha danas iznosi oko 10⁹ kg [2].

Za dobijanje proizvoda iz praha, u većini slučajeva, koriste se sledeći postupci:

- hladno oblikovanje prahova (presovanje, izostatsko presovanje, valjanje i dr.) i
- sinterovanje.

*Autor za korespodenciju: Milorad Tomić E-mail: mtomicc@yahoo.com Rad primljen 11.08.2015. Rad prihvaćen 30.09.2015. Rad je dostupan na sajtu: <u>www.idk.org.rs/casopis</u> Hladno oblikovanje ima za cilj da telu da odgovarajući oblik, pri čemu se postiže kontakt među česticama i izvestan stepen densifikacije (konsolidacije). Finalni oblik sinterovanog proizvoda uspostavlja se upravo u ovoj fazi, operacijom inicijalnog presovanja, nakon što se u matricu ubaci tačno odmerena količina praha. Na ovaj način postiže se proizvodnja sa niskim otpadom ili čak sasvim bez njega, pri čemu se smanjuju ili eliminišu drugi proizvodni koraci u kojima se troše energija i vreme [3-8].

U postupku dobijanja gotovih proizvoda ili poluproizvoda od metalnih prahova, po potrebi mogu se koristiti i druge operacije, kao što su infiltracija, kovanje i mašinska obrada. Oni služe za poboljšanje mehaničkih svojstava proizvoda ili njegovu doradu.

Način i uslovi dobijanja metalnih prahova imaju odlučujuću uticaj na osobine dobijenih prahova, pa tako i bakarnog praha. Tečljivost prahova ima značaj ne samo za industriju, već i za industrijsku ekologiju [9] i održivi razvoj [10,11], jer omogućava primenu proizvodnih postupaka (poput metalurgije praha), koji su u potpunosti u saglasnosti sa principima industrijske ekologije [12,13]. Ovde se, pre svega, misli na princip minimiziranja potrošnje energije i materijala, ali i na način kojim se poboljšava kvalitet života kroz dizajniranje i primenu novih proizvoda i očuvanje (ili poboljšanje) njihove ekonomske vrednosti [14,15]. Tečljivost prahova je veoma složena pojava, koja pre svega zavisi od osobina čestica [16,17].

Osobine pahova zavise od elektrokatalitičkog procesa dobijanja praha [1-8,18-23]. Za primenu metalnih prahova od važnosti su sledeće osobine: fizičke (veličina čestica, raspodela veličine čestica i specifična površina), hemijske (sadržaj metala primesa, adsorbovanih ili rastvorenih gasova i koroziona otpornost) i tehnološke (nasipna masa, brzina tečenja, prividna gustina, mogućnost presovanja, itd.). Sve tehnološke osobine uglavnom zavise od oblika i veličine čestica, zbog čega je pri taloženju prahova od velike važnosti mogućnost dobijanja čestica odgovarajuće nasipne mase i morfologije.

Cilj ovog rada je da se ispita uticaj promene koncentracije Cu²⁺ jona i katodne gustine struje, kao i katalitičko delovanje sumporne kiseline, pri promeni koncentracije u elektrolitima, na morfologiju elektrohemijski dobijenog bakarnog praha.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

Pri eksperimentalnom radu korišćeno je devet elektrolita čiji sastav i radni uslovi su prikazani u tabeli 1. Korišćene su tri koncentracije Cu^{2^+} (7 g/dm³; 18 g/dm³ i 33 g/dm³) i svaka u kombinaciji sa tri koncentracije H₂SO₄ (100 g/dm³; 150 g/dm³ i 200 g/dm³). Na ovaj način je bakarni prah elektrolitički taložen iz devet različitih elektrolita na sobnoj temperaturi i pri tri različite gustine struje (1500 A/m²; 2000 A/m² i 2500 A/m²).

Mešanje elektrolita je vršena pomoću magnetne mešalice. Kao katoda korišćena je bakarna žica površine ($S_{elektr.}=1cm^2$), a bakarna anoda je bila priljubljena uz zid elektrohemijske ćelije zapremine 500 cm³.

Tabela 1 - Sastav elektrolita i radni uslovi

	Sastav		Radni uslovi	
Elektrolit	Cu ²⁺ (g/dm ³)	H ₂ SO ₄ (g/dm ³)	Tempe- ratura	Gustina struje (A/m²)
RI	7	100		
RII	7	150		
R III	7	200		
R IV	18	100		j=1500
RV	18	150	sobna	j=2000
R VI	18	200		j=2500
R VII	33	100		
R VIII	33	150		
R IX	33	200		

Pre svakog eksperimenta, elektrode su nagrizane u rastvoru HNO₃ (1:1), ispirane protočnom vodom, a zatim dva puta destilovanom vodom. Anoda je bila u svim slučajevima priljubljena uz zidove cilindrične ćelije, a katoda uronjena u sredinu ćelije, radi ravnomerne raspodele struje. Bakarni prah taložen je galvanostatski pri gustinama struje j=1500 A/m², j=2000 A/m² i j=2500 A/m².Proizvedeni bakarni prah je uklanjan sa katode svaka tri minuta. Otreseni prah je ispiran protočnom i dva puta destilovanom vodom i suspendovan u etanolu.

Polarizacioni dijagrami snimljeni su pomoću potenciostata/galvanostata/*ZRA Gamry Series* G^{TM} . Morfologija čestica bakarnih prahova dobijenih pri navedenim uslovima praćena je primenom skenirajućeg elektronskog mikroskopa tipa *Philips, model XL30*, pri uveličanjima od 60x do 10.000x.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

Da bi se odabrala optimalna područja potencijala i struje za taloženje bakarnog praha, snimljene su katodne polarizacione krive za svih devet pripremljenih elektrolita. Na slici 1 su prikazane katodne polarizacione krive za proces taloženja bakra iz pripremljenih elektrolita (I–IX) sa tri koncentracije Cu²⁺ (7 g/dm³; 18 g/dm³ i 33 g/dm³) i svaka u kombinaciji sa tri koncentracije H₂SO₄ (100 g/dm³; 150 g/dm³ i 200 g/dm³).



Slika 1 - Polarizacione krive za katodni proces taloženja bakra

Sa slike 1. se može videti velika podudarnost polarizacionih krivih u oblasti platoa za rastvore R_I– R_{III} (Cu²⁺ = 7 g/dm³), bez obzira na promenu koncentracije H₂SO₄. Takođe, to se može primetiti i za rastvore R_{IV}-R_{VI} (Cu²⁺ = 18 g/dm³) uz pomeranje platoa u oblast veće gustine struje. Međutim, za rastvore R_{VII}, R_{VIII} i R_{IX} nema podudarnosti polarizacionih krivih u oblasti platoa, što ukazuje na veći uticaj H₂SO₄ pri koncentraciji Cu²⁺ = 33 g/dm³ na elektrohemijski proces i dobijanje bakarnog praha. Na slikama 2 i 3 prikazane su SEM mikrofotografije bakarnog praha taloženog pri gustini struje od 1500 A/m² i koncentracijama sumporne kiseline od 100 g/dm³, 150 g/dm³ i 200 g/dm³.



 $H_2SO_4=100g/dm^3; Cu^{2+}=7g/dm^3$ b) $H_2SO_4=150g/dm^3; Cu^{2+}=7g/dm^3$ c) $H_2SO_4=200g/dm^3; Cu^{2+}=7g/dm^3$



a) $H_2SO_4=100g/dm^3$; $Cu^{2^+}=18g/dm^3 b$) $H_2SO_4=150g/dm^3$; $Cu^{2^+}=18g/dm^3 c$) $H_2SO_4=200g/dm^3$; $Cu^{2^+}=18g/dm^3 c$



a) H₂SO₄=100g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ b)H₂SO₄=150g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ c)H₂SO₄=200g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³
Slika 2 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenog galvanostatski pri gustini struje j=1500 A/m² i koncentracijama H₂SO₄: a) 100 g/dm³; b) 150 g/dm³; c) 200 g/dm³. Uvećanje: x100



 $H_2SO_4=100g/dm^3; Cu^{2+}=7g/dm^3 b) H_2SO_4=150g/dm^3; Cu^{2+}=7g/dm^3 c) H_2SO_4=200g/dm^3; Cu^{2+}=7g/dm^3$







a) $H_2SO_4=100g/dm^3$; $Cu^{2+}=18g/dm^3$ b) $H_2SO_4=150g/dm^3$; $Cu^{2+}=18g/dm^3$ c) $H_2SO_4=200g/dm^3$; $Cu^{2+}=18g/dm^3$



a) $H_2SO_4=100g/dm^3$; $Cu^{2^+}=33g/dm^3$ b) $H_2SO_4=150g/dm^3$; $Cu^{2^+}=33g/dm^3$ c) $H_2SO_4=200g/dm^3$; $Cu^{2^+}=33g/dm^3$

Slika 3 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenog galvanostatski pri gustini struje j=1500 A/m² i koncentracijama H₂SO₄: a) 100 g/dm³; b) 150 g/dm³; c) 200 g/dm³. Uvećanje: x10 000

Na slikama 4 i 5 prikazane su SEM mikrofotografije bakarnog praha taloženog pri gustini struje od 2000 A/m² i koncentracijama sumporne kiseline od 100 g/dm³, 150 g/dm³ i 200 g/dm³. U skladu sa činjenicom da prenapetost taloženja pri galvanostatskoj depoziciji opada sa vremenom, jer se zbog povećanja površine elektrode smanjuje realna gustina struje, moguće je i očekivati da se rastresitiji talog dobija pri većim gustinama struje, a što je i uočljivo sa prikazanih slika.



Slika 4 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenog galvanostatski pri gustini struje j=2000 A/m^2 i koncentracijama H₂SO₄: a) 100 g/dm³; b) 150 g/dm³; c) 200 g/dm³. Uvećanje: x100

Sa slika 2-5 je uočljiva dendritična struktura bakarnog praha te da se najsitnije čestice bakarnog praha dobijaju pri koncentraciji H_2SO_4 od 200 g/dm³ i Cu²⁺ od 18g/dm³ (SI.4b). Ovo ukazuje da povećanje koncentracije H_2SO_4 utiče na dobijanje sitnijih i dendritičnijih čestica bakarnog praha. Na snimljenim polarizacionim dijagramima se može uočiti da promena koncentracije H₂SO₄ katalitički deluje na dobijanje bakarnog praha, posebno pri povećanju koncentracije Cu²⁺ jona.



a)H₂SO₄=100g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ b)H₂SO₄=150g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ c)H₂SO₄=200g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ Slika 5 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenog galvanostatski pri gustini struje j=2000 A/m² i koncentracijama H₂SO₄: a) 100 g/dm³; b) 150 g/dm³; c) 200 g/dm³. Uvećanje: x10.000

Sa povećanjem koncentracije H_2SO_4 uočljiv je pravilan raspored zrna bakarnog praha - pravilnije grananje (slika 5a).

Na slici 5 zapaža se jasna kristalna struktura zrna bakarnog praha koja su približno iste veličine, a zrna su složena jedno na drugo, od korena čestice ka periferiji. Zrna bakarnog praha su približno iste veličine, a sa povećanjem koncentracije H_2SO_4 dobijaju se sitnija zrna jasne kristalne strukture.

Na slikama 6 i 7 prikazane su SEM mikrofotografije bakarnog praha taloženog pri gustini struje od 2500 A/m² i koncentracijama sumporne kiseline od 100 g/dm³, 150 g/dm³ i 200 g/dm³.



a)H₂SO₄=100g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ b)H₂SO₄=150g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ c)H₂SO₄=200g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ Slika 6 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenog galvanostatski pri gustini struje j=2500 A/m² i koncentracijama H₂SO₄ : a)100 g/dm³; b) 150 g/dm³; c) 200 g/dm³.Uvećanje: x100

Sa slike 6 se vide dendritične čestice bakarnog praha i može se uočiti da se sa povećanjem koncentracije H_2SO_4 dobijaju sitnije čestice bakarnog praha. Poređenjem slike 6 sa slikama 2 i 4 (ista uvećanja, 100x), može se uočiti da se sa povećanjem gustine struje dobijaju sitnije čestice pri istim koncentracijama H_2SO_4 .

Sa slike 7 se može videti jasno definisan kristalni oblik zrna bakarnog praha. Uočljivo je da je sa povećanjem koncentracije H_2SO_4 , pri gustini struje

od 2500 A/dm³, izraženije grananje, od korena čestice ka periferiji te da se dobijaju sitnije čestice bakarnog praha.

Takođe, zapaža se da su zrna kristalnog oblika i da su približno iste veličine za iste vrednosti koncentracije H_2SO_4 , bez obzira na primenjenu radnu gustinu struje i koncentraciju Cu^{2+} jona. Povećanje koncentracije Cu^{2+} jona i gustine struje utiče na intenzitet grananja i dendritičnu strukturu čestica bakarnog praha.



a)H₂SO₄=100g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ b)H₂SO₄=150g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ c)H₂SO₄=200g/dm³;Cu²⁺=33g/dm³ Slika 7 - SEM mikrofotografije čestica bakarnog praha dobijenog galvanostatski pri gustini struje j=2500 A/m² i koncentracijama H₂SO₄: a) 100 g/dm³; b) 150 g/dm³; c) 200 g/dm³. Uvećanje: x10.000

4. ZAKLJUČCI

Na osnovu snimljenih polarizacionih krivih uočljiva je velika podudarnost u oblasti platoa granične difuzione struje za rastvore $R_I - R_{III}$ ($Cu^{2^+} =$ 7 g/dm³), bez obzira na promenu koncentracije H₂SO₄. Takođe se može primetiti velika podudarnost i za rastvore R_{IV} - R_{VI} ($Cu^{2^+} =$ 18 g/dm³) uz pomeranje platoa u oblast veće gustine struje. Međutim, za rastvore R_{VII} , R_{VIII} i R_{IX} nema podudarnosti polarizacionih krivih u oblasti platoa, što ukazuje na veći uticaj H₂SO₄ pri koncentraciji Cu²⁺=33g/dm³ na elektrohemijski proces i dobijanje bakarnog praha.

Zrna bakarnog praha imaju jasnu kristalnu strukturu, ali se njihova veličina smanjuje sa povećanjem koncentracije H_2SO_4 , što ukazuje na katalitičko dejstvo H_2SO_4 u procesu elektrolitičkog dobijanja bakarnog praha. Povećanjem koncentracije H_2SO_4 i gustine struje izraženije je grananje od korena čestice ka periferiji. Kristali su približno iste veličine i oblika za iste koncentracije i gustine struje i da su složeni jedan na drugi od korena do vrha grane. Najizraženije elektrokatalitičko dejstvo H_2SO_4 je uočljivo pri koncentraciji Cu^{2+} jona 33 g/dm³.

5. LITERATURA

- [1] Industry Segment Profile –SIC 33991 (2000) Metal Powder Production, Center for Materials Production.
- [2] M.G.Pavlović, K.I.Popov (2005) Metal Powder Production by Electrolysis, Electrochemistry Encyclopedia (http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/)
- [3] W. Schatt, K.P. Wieters (1997) Powder Metallurgy Processing and Materials, European Powder Metallurgy Association Technical University Dresden, Germany.
- [4] R.M.German (1994) Powder Metallurgy Science, Metal Powder Industries Federation, 2nd ed., Princeton, New Yersey.
- [5] A.Calusaru (1979) Electrodeposition of Metal Powders, Materials Science Monographs, vol.3, Elsevier- Amsterdam, Oxford - New York.
- [6] Lj.J.Pavlović (2002) Uticaj parametara režima elektrolize na morfologiju, raspodelu veličine čestica i nasipnu masu bakarnog praha, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-Metalurški fakultet, Beograd.
- [7] V.M.Maksimović, Lj.J.Pavlović, M.G.Pavlović, M.V. Tomić (2009) Characterization of copper powder particles obtained by electrodeposition as function of different current density, Journal of Applied Electrochemistry, 39, 2545-2552.
- [8] M.V.Tomić (2007) Uticaj režima elektrolize na dobijanje prahova metala, dok. disertacija, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik.
- [9] World Commission on Environment and Development (1988) Our Common Future, Oxford Univ.
- [10] Environment, Health and Safety Committee (1995) White Paper on Sustainable Development and

Industrial Ecology, Institute of Electrical and Electronics Engineers.

- [11] E.A.Lowe, J.L.Warren, S.R.Moran (1997) Discovering Industrial Ecology, Battelle Press, Columbus OH.
- [12] D.O'Rourke, L.Connelly, C.P.Koshland (1996) Electrodeposition of Metal, International Journal of Environment Pollution (IJEP), 6, 89-112.
- [13] D.J.Richards (1997) The Industrial Green Game: Implications for Environmental Design and Management, National Academy Press, Washington DC.
- [14] R.Socolow, C.Andrews, F.Berkhout, V.Thomas (1994) Industrial Ecology and Global Change, Cambridge University Press, New York.
- [15] V.V.Kelkar, M.Ng.Ka (2002) Development of fluidized catalytic reactors: Screening and scale-up, AIChE Journal, 1498-1518.
- [16] J.W.Carson, J.Marinelli (1994) Characterize bulk solids to ensure smooth flow, Chem. Eng., 101, 78-90.
- [17] R.L.Carr (1965) Evaluating flow properties of solids, Chem Eng. 72, 163-168.
- [18] E.Kiš, P.Putanov (2002) Catalytic Concept of Mineralizing Effects, Reaction kinetics and catalysis letters., 75(1) 39-45.
- [19] P.Putanov (1995) Uvod u heterogenu katalizu, Novi Sad, Ogranak SANU u Novom Sadu i Prosveta, Beograd.
- [20] D.Pletcher (1982) Industrial electrochemistry, London, New York.
- [21] G.Bošković (2007) Heterogena kataliza u teoriji i praksi, Tehnološki fakultet, Univerziteta u Novom Sadu, Novi Sad.
- [22] J.Hagen (1999) IndustrialCatalysis: APractical Approach, Wiley-VCH., Weinheim,.
- [23] S.Bhaduari, D.Mukesh (2000) Homogeneous Catalysis: Mechanisms and Industrial Applications, Wiley – Interscience, New York.

ABSTRACT

CATALYTIC ACTIVITY OF SULFURIC ACID ON THE MORPHOLOGY OF ELECTROCHEMICALLY OBTAINED COPPER POWDER

The subject of the research is influence of sulfuric acid on morphology of electrochemically obtained copper powder during galvanostatic electrolysis mode. In this paper electrodeposition of copper powder from sulphate electrolyte was carried out. Electrolytes with three different concentrations of Cu^{2+} (7 g/dm³, 18 g/dm³ and 33 g/dm³) were used, each in combination with three different concentrations of H_2SO_4 (100 g/dm³, 150 g/dm³ and 200 g/dm³), so that copper powder was deposited from nine electrolytes. Copper wire with surface area of 1cm² was used as cathode, and copper anode in the form of metal sheet was pressed against the wall of electrochemical cell that had volume of 500 cm³. Experiments were carried out at room temperature, and electrolyte stirring was performed using a magnetic stirrer. Copper powder was deposited galvanostatically at current densities of $j = 1500 A/m^2$, $j=2000 A/m^2$ and $j=2500 A/m^2$. Produced copper powder was removed from cathode every three minutes. All the characteristics of powder depend on the size and shape (morphology) of particles and they are mutually correlated. Research of morphology and size of particle was carried out using scanning electron microscopy (SEM). Increase of H_2SO_4 concentration causes increase in branching of copper powder. It was concluded that the size of copper powder grains reduces with the increase in concentration of H_2SO_4 .

Keywords: electrodeposition, copper powder, morphology, catalysis

Scientific paper Paper received: 11. 08. 2015. Paper accepted: 30. 09. 2015. Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis