

NEBOJŠA D. NIKOLIĆ^{1*}, SANJA I. STEVANOVIĆ¹,
MIOMIR G. PAVLOVIĆ¹, GORAN BRANKOVIĆ²

¹Univerzitet u Beogradu, IHTM- Centar za elektrohemiju, Beograd, Srbija, ²Univerzitet u Beogradu, Institut za multidisciplinarna istraživanja, Beograd, Srbija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:669.434.7

doi:10.5937/ZasMat1601119N



Zastita Materijala 57 (1)

119 - 127 (2016)

Fundamentalni aspekti procesa elektrohemijskog taloženja olova: Nukleacija i rast

IZVOD

U ovoj sveobuhvatnoj studiji su analizirani procesi nukleacije i rasta olova iz elektrolita različite vrste i sastava. Procesni nukleacije olova su ispitani analizom potenciostatskih strujnih prelaza, dok procesi rasta su ispitani analizom olovnih taloga tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Nađeno je da nukleacija olova sledi Šarifkerov i Hilsov (SH) model koji se zasniva na 3-D trenutnoj nukleaciji praćenoj difuziono kontrolisanim rastom. Procesima elektrohemijskog taloženja su bile dobijene različite morfologije olovnih čestica, počev od granula dobijenih na malim prenapetostima iz razblaženih elektrolita do veoma razgranatih dendrita na višim prenapetostima. Dobijene morfologije su bile korelisane sa odgovarajućim polarizacionim karakteristikama. Nađeno je da su regularne heksagonalne čestice formirane taloženjem u omskoj kontroli, dok nepravilni kristali označeni kao prekursori dendrita i dendriti različitog oblika (igličasti, primarni (P) i sekundarni (S) dendriti) su bili formirani u mešovito omsko-difuziono i difuziono kontrolisanom taloženju. Igličasti i primarni (P) dendriti su prvenstveno formirani iz osnovnog (nitratnog), dok sekundarni (S) i tercijarni (T) dendriti su formirani iz kompleksnih (acetatnog i hidroksilnog) elektrolita.

Ključne reči: Elektrohemijsko taloženje, olovo, nukleacija, rast, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

1. OSNOVNE ČINJENICE

Olovo je metal koji privlači pažnju i sa tehnološkog i akademskog stanovišta. Zahvaljujući svojim specifičnim karakteristikama kao što su superprovodljivost i visoka reaktivnost [1], olovo se široko koristi kao aktivni materijal visoke čistoće u baterijama [2], poluprovodničkim [3,4] i elektrohemijatskim [5] uređajima. Tehnika elektrohemijskog taloženja je veoma pogodan način da se dobije metal visoke čistoće u formi pogodnoj za neku od gore navedenih primena [6]. Morfologija elektrohemijski istaloženih metala zavisi od režima i parametara elektrolize u koje ubrajamo gustinu struje ili prenapetost elektrohemijskog taloženja, sastav elektrolita, temperaturu, vrstu katodnog materijala, vreme taloženja. Procesni elektrohemijskog taloženja obuhvataju procese nukleacije i rasta, i sveobuhvatni uvid u mehanizam taloženja nekog metala može da se dobije samo ako se sagledaju oba ova procesa.

Procesni elektrohemijskog taloženja olova pripadaju brzim elektrohemijatskim procesima okarakterisanih ekstremno visokim vrednostima gustine struje izmene ($j_0 \rightarrow \infty$) [7,8]. Jedna od osnovnih karakteristika ovih procesa je formiranje dendritičnih taloga počev od relativno niskih prenapetosti. Za procese elektrohemijskog taloženja olova se koristi širok spektar elektrolita, koji mogu biti svrstani u grupu kiselih [9–14] ili alkalnih [15–17] elektrolita. Od kiselih, najčešće se koriste nitratni [9,10], acetatni [11], jodidni i bromidni [12] i na bazi metansulfonata [13,14]. Od alkalnih elektrolita, najznačajniji je onaj koji se zasniva na hidroksilnim jonima [17]. U odnosu na kisele elektrolite, alkalni elektroliti su koroziono postojaniji i ekološko prihvatljiviji po životnu sredinu. Neki od ovih elektrolita, kao što su acetatni [11] i hidroksilni [17] pripadaju grupi kompleksnih elektrolita.

Bez obzira na sastav i vrstu elektrolita taloženje olova se odvija u uslovima mešovito omsko-difuzione, ili štaviše pune omske kontrole [9, 10]. Osnovna karakteristika omske kontrole je linearna zavisnost gustine struje od prenapetosti. Udeo omske kontrole u ukupnoj kontroli elektrohemijskog taloženja se povećava sa povećanjem koncen-

*Autor za korespondenciju: Nebojša Nikolić

E-mail: nnikolic@ihtm.bg.ac.rs

Rad primljen: 02. 12. 2015.

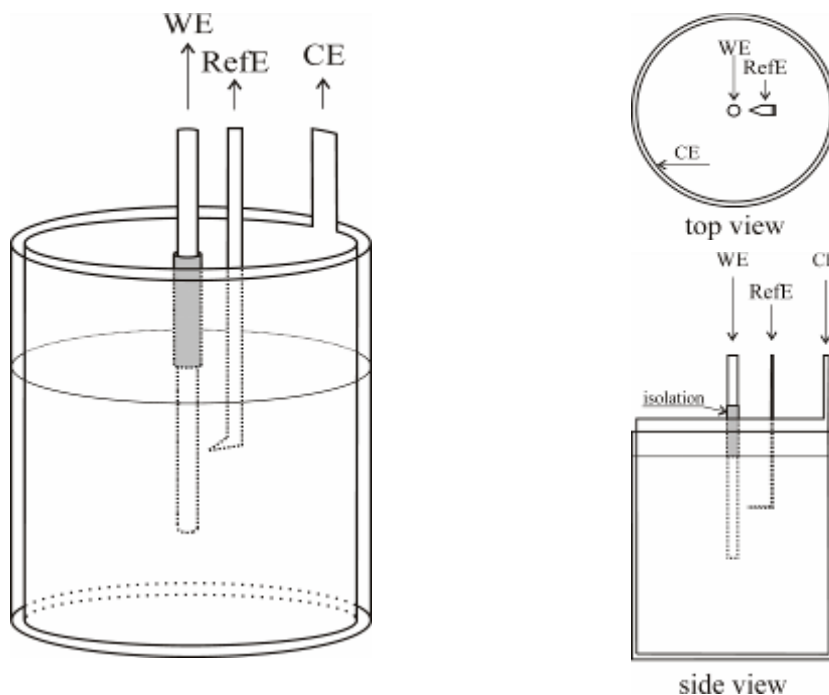
Rad prihvaćen: 07. 01. 2016.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

tracije Pb^{2+} jona, da bi pri višim koncentracijama olovnih jona počev od $0.45M Pb^{2+}$ (u $2.0M NaNO_3$), proces postao kompletno omski kontrolisan [10]. Pod punom omskom kontrolom se podrazumeva linearna zavisnost gustine struje od prenapetosti do prevojnne tačke.

Pošto se sveobuhvatni uvid u mehanizam taloženja metala može dobiti samo ako se analiziraju procesi nukleacije i rasta, upravo će analiza ova dva procesa na primeru olova biti primarni cilj ovog rada. Procesni nukleacije olova će se analizirati hronoamperometrijskom metodom, tj. analizom poten-

ciostatskih strujnih prelaza, dok će proces rasta biti ispitan analizom morfologija elektrohemijski istaloženog olova tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Analiziraće se kako kiseli (nitratni i acetatni), tako i alkalni (hidroksilni) elektroliti. Sva elektrohemijska merenja i taloženja koja će biti prezentovana u ovom radu su urađena na sobnoj temperaturi, i to na elektrodama od bakra. Referentna i kontra elektroda su bile od čistog olova, i konfiguracija elektroda koja je korišćena u ovim ispitivanjima je data na slici 1.



Slika 1 – Konfiguracija elektroda u elektrohemijskoj ćeliji korišćena tokom procesa elektrohemijskog taloženja olova: WE: radna elektroda, RefE: referentna elektroda, CE: kontra elektroda.

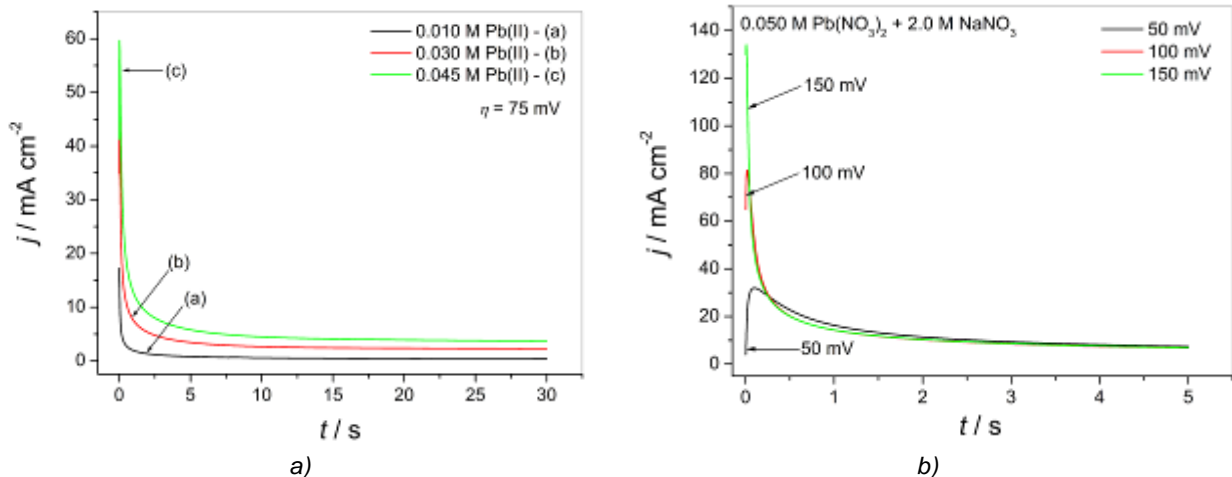
Pogled odozgo: "top view". Bočni pogled: "side view".

2. ANALIZA PROCESA NUKLEACIJE OLOVA IZ NITRATNIH ELEKTROLITA

Hronoamperometrija je najčešće korišćeni način za ispitivanje procesa nukleacije i početnih stupnjeva rasta. Na slici 2 su pokazani potencioštatski strujni prelazi dobijeni na prenapetosti od $75 mV$ iz elektrolita različite koncentracije olovnih jona pri istoj koncentraciji pomoćnog elektrolita ($2.0M NaNO_3$) (slika 2a) i na različitim prenapetostima iz $0.050M Pb(NO_3)_2$ u $2.0M NaNO_3$ (slika 2b). Pokazani potencioštatski strujni prelazi predstavljaju tipične difuziono kontrolisane strujne prelaze okarakterisane povećanjem gustine struje, j do maksimalne vrednosti, j_m , dostignute u vremenu t_m , i smanjenjem gustine struje nakon maksimalne vrednosti do dostizanja vrednosti granične difuzione gustine struje [18].

Sa slike 2a se može zapaziti da je sa povećanjem koncentracije olovnih jona potrebno duže vreme da se postigne maksimalna vrednost gustine struje. Istovremeno, povećanje prenapetosti taloženja skraćuje vreme da dostizanje maksimalne vrednosti gustine struje (slika 2b).

Kinetički parametri procesa elektrohemijskog taloženja, među kojima je najznačajniji koeficijent difuzije, i tip nukleacije mogu da se odrede analizom potencioštatskih strujnih prelaza. Za određivanje tipa nukleacije se najčešće koristi Šarifkerov i Hilsov (SH) model koji se zasniva na 3-D (trodimenzionalnoj) nukleaciji sa difuziono kontrolisanim rastom [19]. Ovaj model predviđa dva granična slučaja - trenutnu i progresivnu nukleaciju. Karakteristika trenutne nukleacije da su svi nukleusi formirani istovremeno, dok se broj nukleusa povećava sa vremenom tokom progresivne nukleacije.



Slika 2 – Potenciostatski strujni prelazi dobijeni iz: a) elektrolita različitih koncentracija Pb^{2+} jona u $2.0M NaNO_3$, na prenapetosti od $75 mV$, i b) na različitim prenapetostima iz $0.050M Pb(NO_3)_2$ u $2.0M NaNO_3$

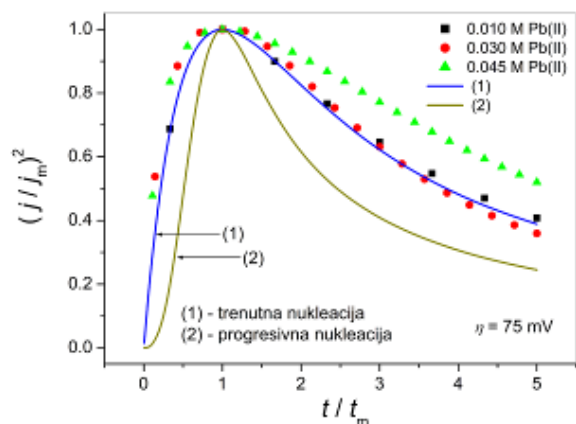
Bezdimenzionalne zavisnosti $(j / j_m)^2 - t / t_m$ se izvode iz potenciostatskih strujnih prelaza i upoređuju sa teorijskim predviđanjima za ova dva tipa nukleacije. Prema Šarifkeru i saradnicima [18–20], bezdimenzionalna zavisnost za trenutnu nukleaciju i rast je data jednačinom (1):

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{(t/t_m)} \left\{ 1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right] \right\}^2 \quad (1)$$

a za progresivnu nukleaciju i rast jednačinom (2):

$$\left(\frac{j}{j_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{(t/t_m)} \left\{ 1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right] \right\}^2 \quad (2)$$

Na slici 3 su pokazane bezdimenzionalne zavisnosti dobijene analizom potenciostatskih strujnih prelaza pokazanih na slici 2a. Sa slike 3 se može videti da se sa smanjenjem koncentracije olovnih jona na prenapetosti od $75mV$, nukleacija približava teorijskoj zavisnosti za trenutni tip nukleacije.

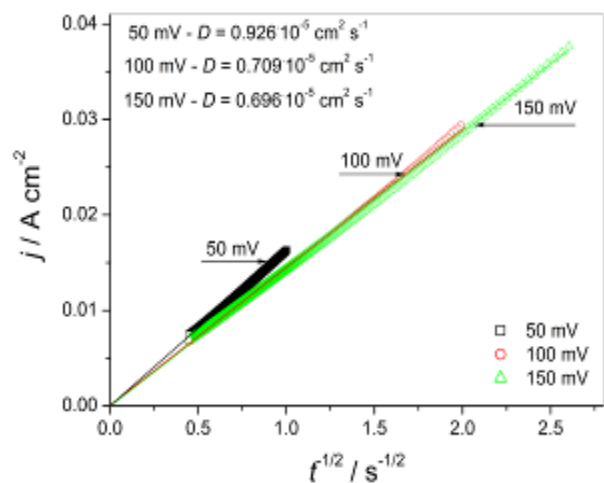


Slika 3 – Bezdimenzionalne zavisnosti $(j/j_m)^2 - t/t_m$ dobijene analizom potenciostatskih strujnih prelaza pokazanih na slici 2a.

Koeficijent difuzije je kinetički parametar koji se takođe dobija analizom potenciostatskih strujnih prelaza. Ovaj koeficijent se određuje iz Kotrelove jednačine koja je data jednačinom (3) [21]:

$$j = nFc(D/\pi)^{1/2} t^{-1/2} \quad (3)$$

U jednačini (3), n je broj razmenjenih elektrona, F je Faradejeva konstanta, c je koncentracija jona metala koji se taloži, D je koeficijent difuzije i t je vreme. Koeficijent difuzije se određuje iz nagiba zavisnosti j od $t^{-1/2}$, i zavisnosti dobijene na prenapetostima od $50, 100$ i $150 mV$ iz $0.050M Pb(NO_3)_2$ u $2.0M NaNO_3$ su pokazane na slici 4. Sračunate vrednosti koeficijenta difuzije iz nagiba $j - t^{-1/2}$ su date na istoj slici i dobijene vrednosti su bile u odličnoj saglasnosti sa literaturnim vrednostima [18].



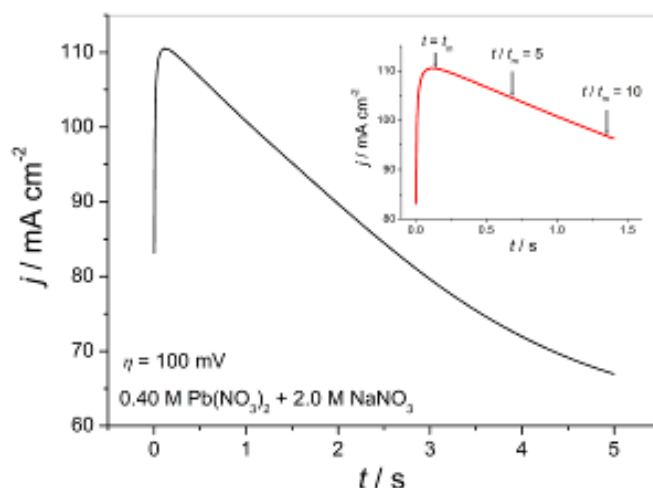
Slika 4 – Određivanje koeficijenta difuzije iz zavisnosti $j - t^{-1/2}$ na prenapetostima od $50, 100$ i $150 mV$ iz $0.050M Pb(NO_3)_2$ u $2.0M NaNO_3$.

3. PROCESI ELEKTROHEMIJSKOG RASTA OLOVA IZ ELEKTROLITA RAZLIČITOG SASTAVA

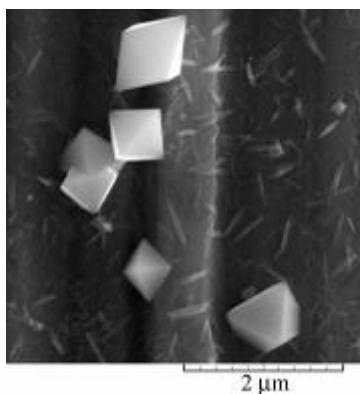
3.1. Početni stupnjevi rasta

Na slici 5a je pokazan potenciostatski strujni prelaz dobijen na prenapetosti od 100mV iz 0.40M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u 2.0M NaNO_3 . Početni stupnjevi rasta su analizirani taloženjem olova sa vremenima koja odgovaraju maksimalnoj vrednosti gustine struje ($t = t_m$; $t = 0.13575$ s), $t/t_m = 5$ ($t = 0.6787$ s) i $t/t_m = 10$ ($t = 1.357$ s), i odgovarajuće mikrofotografije

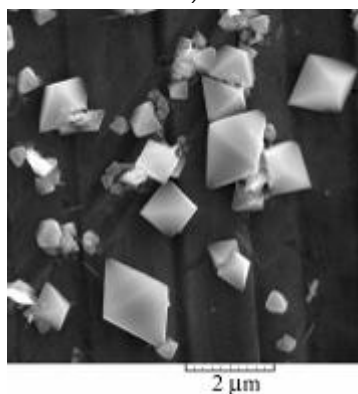
dobijene tehnikom skenirajuće elektronske mikroskopije su pokazane na slikama 5b – d. Analizom pokazanih mikrofotografija se mogu uočiti dva tipa čestica formiranih u momentu nukleacije: pravilni oktaedri i prekursori nukleusa (slika 5b). Analiza mikrofotografija olovnih taloga dobijenih sa vremenom taloženja od 0.6787s (slika 5c) i 1.357 s (slika 5d) je pokazala da sa vremenom taloženja ne dolazi do nove nukleacije već samo do rasta postojećih nukleusa i oktaedra. Na osnovu ovih činjenica je potvrđeno da nukleacija olova iz nitratnih elektrolita sledi trenutni tip nukleacije.



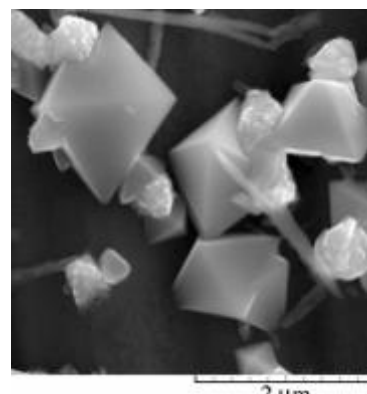
a)



b)



c)



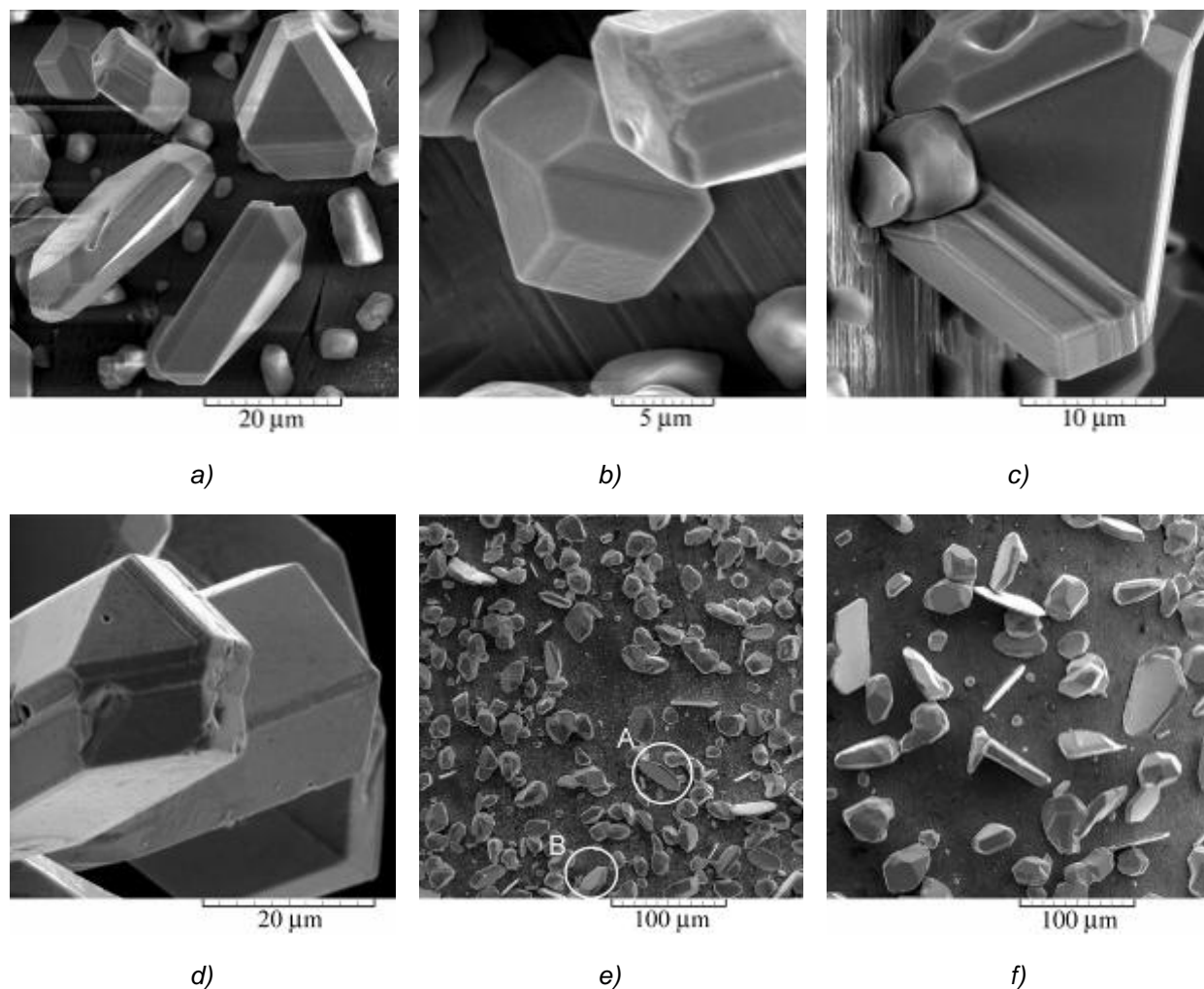
d)

Slika 5 – a) Potenciostatski strujni prelaz i odgovarajuće SEM mikrofotografije dobijene elektrohemijskim taloženjem iz 0.40M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ u 2.0M NaNO_3 sa vremenima taloženja od: b) 0.13575 s ($t = t_m$), c) 0.6787 s ($t/t_m = 5$), i d) 1.357 s ($t/t_m = 10$).

3.2. Granulasti rast

U daljem procesu rasta formiraju se granule različitog oblika. Na slici 6 su pokazane neke od tipičnih oblika dobijenih procesima elektrohemijskog taloženja olova na prenapetosti od 5mV iz 0.020M (slike 6a i b), 0.040M (slike 6c i d), i 0.40M $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (slike 6e i f) u 2.0M NaNO_3 . Većina od ovih granula je sa dobro definisanim kristalnim ravnima i mogu se označiti kao (poli)čestice. Ravni

dvojnikanja se lako uočavaju u većini od ovih čestica [22]. Ove forme granula se formiraju u početnim stupnjevima taloženja na svim prenapetostima i iz svih tipova elektrolita. Tokom taloženja iz razblaženih elektrolita i na nižim prenapetostima, njihov oblik opstaje duže vreme, dok pri taloženju iz koncentrovanih elektrolita i na višim prenapetostima, rast većine od njih je jako brzo zaustavljen [22].



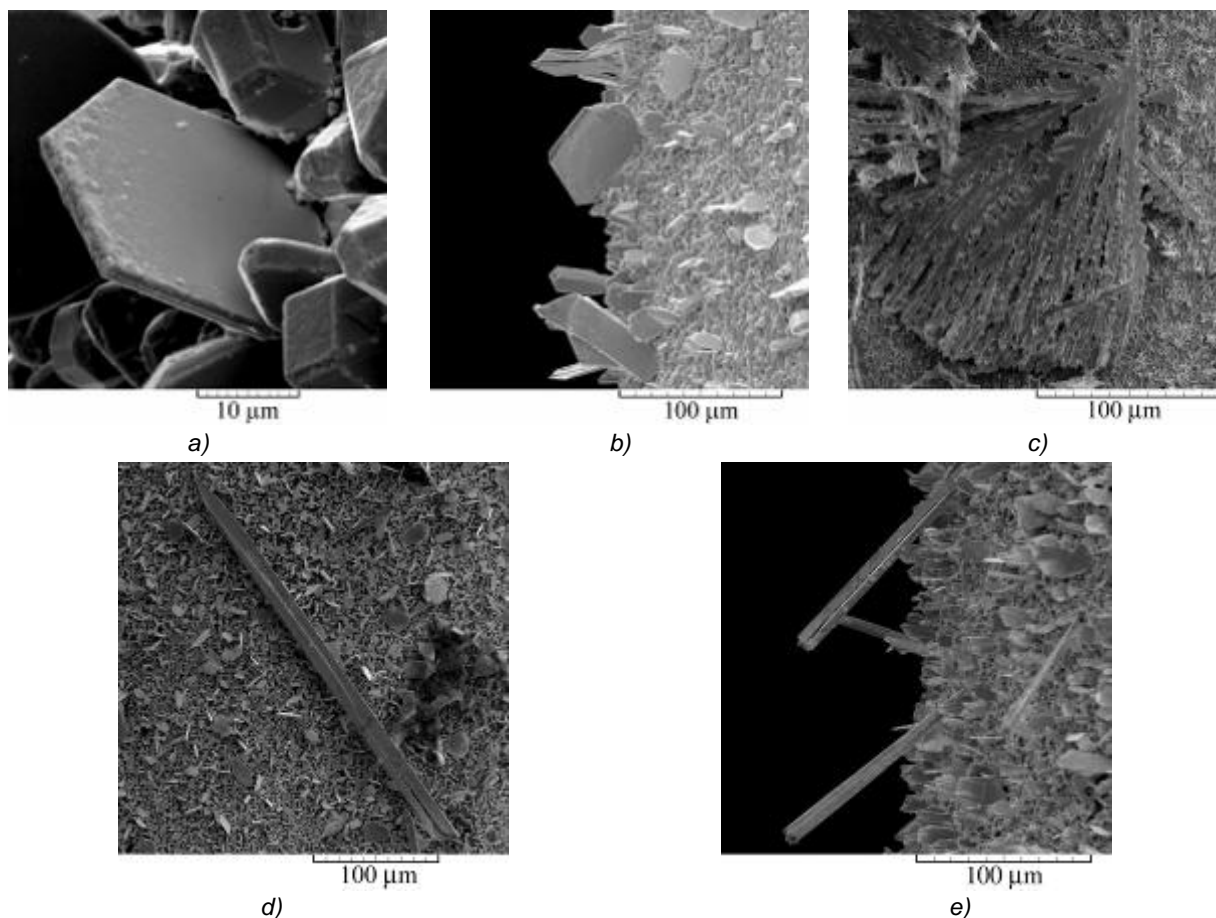
Slika 6 – Granule olova dobijene procesima elektrohemijskog taloženja na prenapetosti od 5 mV iz: a) i b) 0.020M, c) and d) 0.040M, i e) i f) 0.40M $Pb(NO_3)_2$ u 2.0M $NaNO_3$.

3.3. Morfologije elektrohemijski istaloženog olova

Među česticama formiranim u ranoj fazi taloženja procesa, posebno su značajne čestice heksagonalnog oblika (slika 6e; delovi u krugovima označeni sa A i B). Krajnja morfologija elektrohemijski istaloženog olova je upravo određena ovim tipom čestica. Čestice heksagonalnog oblika predstavljaju jednu od glavnih karakteristika procesa elektrohemijskog taloženja olova, i one se formiraju u ranoj fazi taložnog procesa iz svih elektrolita i na svim prenapetostima i gustinama struje. Ove čestice su veće od okolnih čestica, i u procesu rasta, struja je prvenstveno skoncentrisana na njima (efekat raspodele gustine struje [23]), prouzrokujući njihov predominantni rast u odnosu na ostale čestice.

Oblik ovih čestica istrajava tokom taloženja u omskoj kontroli (slika 7a), dok one bivaju transformisane tokom mešovite omsko-difuzione ili pune difuzione kontrole u različite nepravilne forme koje se često označavaju prekursorima dendrita (slika 7b), ili u dendrite različite forme i tipa (slika 7c) [24].

Osim formiranja heksagonalnih kristala u početnoj fazi taloženja, na krajnju morfologiju olova utiče i njihova orijentacija ka dubini rastvora [25]. Premda se proces taloženja odvija pod difuzionom kontrolom na makroelektrodi, krajnja morfologija elektrohemijski istaloženog olova je određena lokalnim tipom difuzionog polja koje se formira oko vrhova i bočnih ivica rastućih heksagonalnih kristala [26]. Naime, uslovi sferične difuzije su ispunjeni oko vrhova, dok uslovi cilindrične difuzije oko bočnih ivica kristala. Tako, ako su čestice orijentisane svojom bočnom stranom ka dubini rastvora (slika 6e; deo označen sa A), tada će one prvenstveno rasti u uslovima cilindrične difuzije. Međutim, ako je kristal heksagonalnog oblika orijentisan svojim vrhom ka dubini rastvora (slika 6e; deo označen sa B), tada sferični difuzioni sloj se formira oko vrha, dok cilindrični difuzioni sloj oko bočnih ivica. Pošto je brzina rasta u uslovima sferične difuzije veća nego u uslovima cilindrične difuzije, tada izduženi kristali (prekursori dendrita) ili dendriti su formirani u procesu rasta [25, 26].



Slika 7 – Morfologije taloga olova dobijene elektrohemijskim taloženjima iz 0.10 M $Pb(NO_3)_2$ u 0.50 M $NaNO_3$ na prenapetostima od: a) 20 mV, b) 50 mV, i iz 0.10 M $Pb(NO_3)_2$ u 4.0 M $NaNO_3$ na prenapetostima od: c) 80 mV, i d) i e) 50 mV.

Igličaste forme (slike 7d i e) su još jedna od tipičnih formi koje karakterišu procese elektrohemijskog taloženja olova. Ovaj tip nepravilnih formi nastaje rastom na zavojnim dislokacijama [26], i njihov rast se odvija u uslovima predominantne sferične difuzije.

3.3.1. Oblik dendrita kao funkcija tipa elektrolita

Oblik dendrita zavisi od vrste elektrolita koji je korišćen za elektrohemijsko taloženje. Prema [27], dendrit je skelet monokristala koji se sastoji od stabla i grana. Prema nivou bočnog grananja dendriti se dele na primarne (P), sekundarne (S) i tercijarne (T). Primarne grane se razvijaju iz samog stabla, sekundarne iz primarnih grana, i tercijarne iz sekundarnih grana. Kada se stablo i grane nalaze u jednoj ravni, dendriti su dvodimenzionalni (2-D). Dendriti čije grane nisu u istoj ravni su trodimenzionalni (3-D). Na slici 8 su prikazane tipične forme dendrita olova dobijene iz elektrolita različitih sastava. Osim igličastih formi koje su nastale rastom na zavojnim dislokacijama (slike 7d i e), ostale forme dendrita su nastale iz kristala heksagonalnog oblika u procesu rasta u difuzionoj kontroli. Dendriti

olova pripadaju grupi 2-D dendrita sa granama koje leže u istoj ravni sa stablom. Primarni (P) dendriti su formirani iz osnovnih (nitratnih) [10] (slike 8a i b), dok razgranatiji sekundarni (S) dendriti su formirani elektrohemijskim taloženjem iz kompleksnih (acetatnog) elektrolita (slike 8c i d) [11]. Taloženje iz hidroksilnog elektrolita (slike 8e i f) može da dovede i do pojave tercijarnih grana, tako da se i dendriti (T) tipa mogu formirati u procesu taloženja olova iz kompleksnih elektrolita [17].

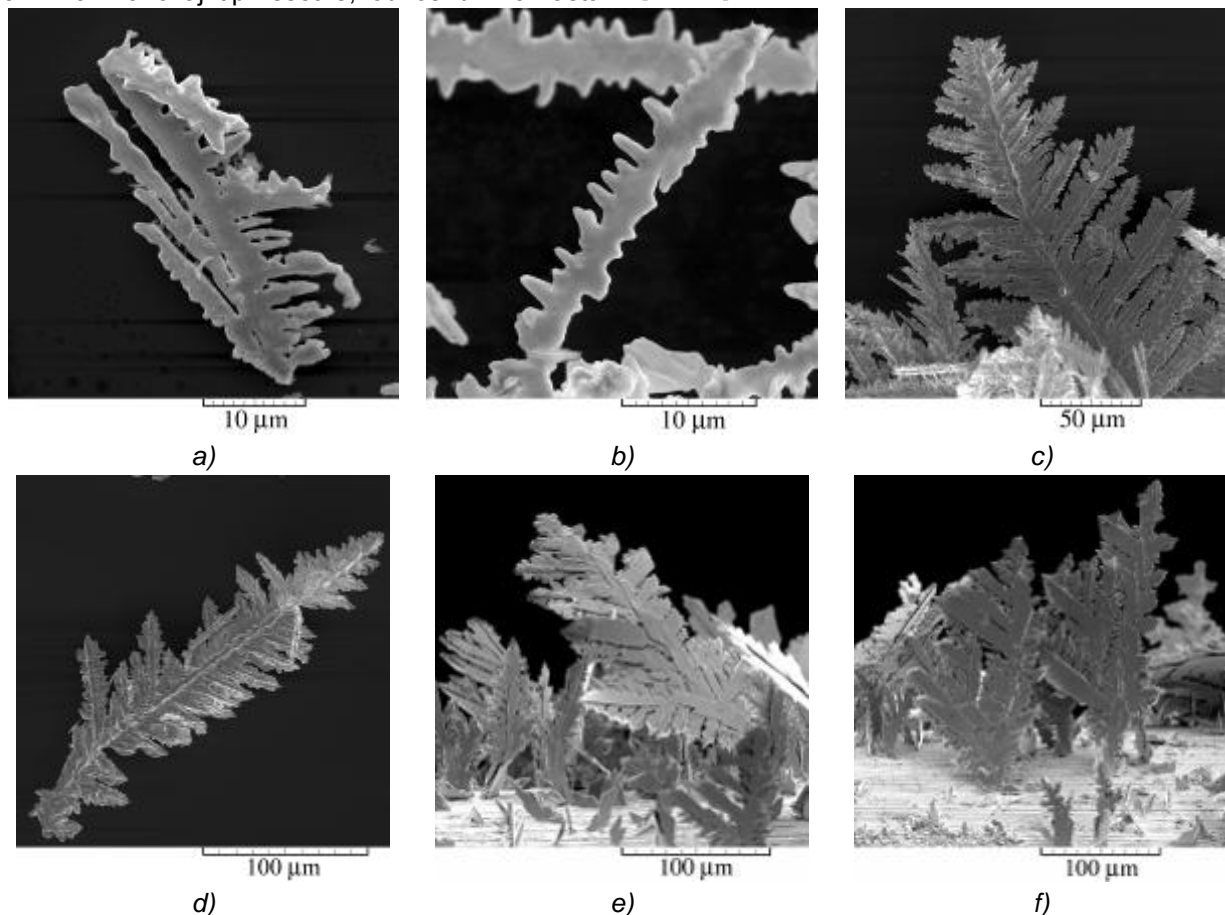
3.4. Kristalografske karakteristike olovnih taloga

Olovo kristališe u površinski centriranoj kubnoj rešetki. Rentgensko-difrakciona analiza olovnih taloga je pokazala da bez obzira na tip elektrolita i uslove elektrohemijskog taloženja, u svim gore pokazanim i analiziranim morfološkim formama, kristaliti olova su bili dominantno orijentisani u (111) ravni [17, 24, 28, 29]. Prisustvo kristalita orijentisanih u ostalim ravnima karakterističnih za ovaj tip kristalne rešetke, kao što su (200), (220), (311) i (331) ravan, je bilo primetno manje nego u (111) ravni. Šta više, u pravilnim heksagonalnim kristalima dobijenim pod omski kontrolisanim taloženjem

(slika 7a), kristaliti olova su bili orijentisani samo u (111) ravni.

Formiranje olovnih taloga sa snažnom (111) preferencijalnom orijentacijom može da se objasni različitim brzinama rasta na različitim kristalnim ravnima. Za ovaj tip rešetke, odnos brzina rasta

kristalnih ravni je sledeći: $(110) > (100) > (111)$ [30]. Ravan (111) pripada sporo rastućim ravnima koja istrajava tokom procesa taloženja, dok brzo rastuće ravni kao što su (200), (220), (311) i (331) nestaju tokom procesa elektrohemijskog taloženja [28, 29].



Slika 8 – Čestice olovnog praha dobijene procesima elektrohemijskog taloženja na prenapetosti od 100 mV iz: a) i b) 0.10M $Pb(NO_3)_2$ u 2.0M $NaNO_3$, c) i d) 0.10M $Pb(CH_3COO)_2$ u 1.5M $NaCH_3COO$ i 0.15M CH_3COOH , i na prenapetosti od 80 mV iz: e) i f) 0.10M $Pb(NO_3)_2$ u 2.0M $NaOH$

4. ZAKLJUČAK

U ovom radu je dat sveobuhvatni prikaz procesa nukleacije i rasta olova iz različitih elektrolita pod različitim uslovima elektrohemijskog taloženja. Pokazano je da nukleacija olova iz nitratnih elektrolita sledi trenutni tip nukleacije. Oktaedri su bili formirani u početnoj fazi procesa elektrohemijskog taloženja. Morfologija elektrohemijski istaloženog olova zavisi i od uslova taloženja i od sastava elektrolita. Pravilni kristali heksagonalnog oblika su formirani u omski kontrolisanom taloženju. Nepravilni kristali (prekursori dendrita) i dendriti su formirani tokom mešovite omsko-difuzione i difuzione kontrole taloženja, respektivno. Oblik formiranih 2-D (dvo-dimenzionalnih) dendrita je zavisio od tipa elektrolita. Primarni (P) dendriti su bili formirani iz nitratnih (osnovnih) elektrolita, dok dendriti sekundarnog (S) i tercijarnog (T) tipa su bili formirani iz kompleksnih (acetatnog i hidrosilnog) elektrolita. Rentgensko-

difrakciona analiza olovnih taloga je pokazala strogu (111) preferencijalnu orijentaciju svih dobijenih morfoloških formi bez obzira na uslove elektrohemijskog taloženja i sastave elektrolita.

Zahvalnica

Rad je podržan od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije u okviru naučno-istraživačkog projekta ON 172046.

LITERATURA

- [1] Z.C.Yao, M.Liu, P.Zhang, X.H.He, G.R.Li, W.X.Zhao, P.Liu, Y.X.Tong (2008) Tuning the architectures of lead deposits on metal substrates by electrodeposition, *Electrochim Acta*, 54, 247–253.
- [2] D.Pavlov (1993) Premature capacity loss (PCL) of the positive lead/acid battery plate: a new concept to describe the phenomenon, *J Power Sources*, 42, 345–363.

- [3] B.Rashkova, B.Guel, R.Potzschke, G.Staikov, W.J.Lorenz (1998) Electrodeposition of Pb on n-Si(111), *Electrochim Acta*, 43, 3021–3028.
- [4] C.Ehlers, U.Konig, G.Staikov, J.W.Schultze (2002) Role of surface states in electrodeposition of Pb on n-Ge(111), *Electrochim Acta*, 47, 379–385.
- [5] C.Avellaneda, M.Napolitano, E.Kaibara, L.O.S.Bulhoes (2005) Electrodeposition of lead on ITO electrode: influence of copper as an additive, *Electrochim Acta*, 50, 1317–1321.
- [6] K.I.Popov, S.Djokić, B.Grgur (2002) *Fundamental aspects of electrometallurgy*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York.
- [7] R.Winand (1994) *Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives*, *Electrochim Acta*, 39, 1091–1105.
- [8] V.M.Kozlov, L.Peraldo Bicelli (1999) Influence of the nature of metals on the formation of the deposit's polycrystalline structure during electrocrystallization, *J Cryst Growth*, 203, 255–260.
- [9] N.D.Nikolić, G.Branković, U.Č.Lačnjevac (2012) Formation of two-dimensional (2D) lead dendrites by application of different regimes of electrolysis, *J Solid State Electrochem*, 16, 2121 – 2126.
- [10] N.D.Nikolić, K.I.Popov, P.M.Živković, G.Branković (2013) A new insight into the mechanism of lead electrodeposition: ohmic–diffusion control of the electrodeposition process, *J Electroanal Chem*, 691, 66–76.
- [11] N.D.Nikolić, Dj.Dj.Vaštag, P.M.Živković, B.Jokić, G.Branković (2013) Influence of the complex formation on the morphology of lead powder particles produced by the electrodeposition processes, *Adv Powder Technol*, 24, 674–682.
- [12] J.Mostany, J.Parra, B.R.Scharifker (1986) The nucleation of lead from halide-containing solutions, *J Appl Electrochem*, 16, 333–338.
- [13] A.Hazza, D.Pletcher, R.Wills (2004) A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part I. Preliminary studies, *Phys Chem Chem Phys*, 6, 1773–1778.
- [14] D.Pletcher, R.Wills (2004) A novel flow battery: A lead acid battery based on an electrolyte with soluble lead(II). Part II. Flow cell studies, *Phys Chem Chem Phys*, 6, 1779–1785.
- [15] I.A.Carlos, M.A.Malaquias, M.M.Oizumi, T.T.Matsuo (2001) Study of the influence of glycerol on the cathodic process of lead electrodeposition and on its morphology, *J Power Sources*, 92, 56–64.
- [16] S.M.Wong, L.M.Abrantes (2005) Lead electrodeposition from very alkaline media, *Electrochim Acta*, 51, 619–626.
- [17] N.D.Nikolić, Dj.Dj.Vaštag, V.M.Maksimović, G.Branković (2014) Morphological and crystallographic characteristics of lead powder obtained by electrodeposition from an environmentally friendly electrolyte, *Trans Nonferrous Met Soc China*, 24, 884–892.
- [18] J.Mostany, J.Mozota, B.Scharifker (1984) Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part II. The nucleation of lead on vitreous carbon, *J Electroanal Chem*, 177, 25–37.
- [19] B.Scharifker, G.Hills (1983) Theoretical and experimental studies of multiple nucleation, *Electrochim Acta*, 28, 879–889.
- [20] B.Scharifker, J.Mostany (1984) Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site, *J Electroanal Chem*, 177, 13–23.
- [21] Q.B.Zhang, Y.X.Hua (2014) Electrochemical synthesis of copper nanoparticles using cuprous oxide as a precursor in choline chloride-urea deep eutectic solvent: nucleation and growth mechanism, *Phys Chem Chem Phys*, 16, 27088–27095.
- [22] N.D.Nikolić, E.R.Ivanović, G.Branković, U.Č.Lačnjevac, S.I.Stevanović, J.S.Stevanović, M.G.Pavlović (2015) Electrochemical and crystallographic aspects of lead granular growth, *Metall Mater Trans B*, 46, 1760–1774.
- [23] K.I.Popov, P.M.Živković, N.D.Nikolić (2011) A mathematical model of the current density distribution in electrochemical cells, *J Serb Chem Soc*, 76, 805–822.
- [24] N.D.Nikolić, V.M.Maksimović, G.Branković (2013) Morphological and crystallographic characteristics of electrodeposited lead from the concentrated electrolyte, *RSC Adv*, 3, 7466–7471.
- [25] N.D.Nikolić, K.I.Popov, E.R.Ivanović, G.Branković (2014) Effect of orientation of initially formed grains on the final morphology of electrodeposited lead, *J Serb Chem Soc*, 79, 993–1005.
- [26] N.D.Nikolić, K.I.Popov, E.R.Ivanović, G.Branković, S.I.Stevanović, P.M.Živković (2015) The potentiostatic current transients and the role of local diffusion fields in formation of the 2D lead dendrites from the concentrated electrolyte, *J Electroanal Chem*, 739, 137–148.
- [27] G.Wranglen (1960) Dendrites and growth layers in the electrocrystallization of metals, *Electrochim Acta*, 2, 130–146.
- [28] N.D.Nikolić, V.M.Maksimović, G.Branković, P.M.Živković, M.G.Pavlović (2013) Influence of the type of electrolyte on morphological and crystallographic characteristics of lead powder particles, *J Serb Chem Soc*, 78, 1387–1395.
- [29] N.D.Nikolić, K.I.Popov (2014) A New Approach to the Understanding of the Mechanism of Lead Electrodeposition, In: Djokić S.S. (Ed), *Electrodeposition and Surface Finishing, Series: Modern Aspects of Electrochemistry*, vol. 57, Springer, p. 85–132.
- [30] J.O`M.Bockris, A.K.Reddy (2000) *Gamboa-Aldeco M.: Modern Electrochemistry 2A, Fundamentals of Electrodeposition*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, p. 1333.

ABSTRACT

FUNDAMENTAL ASPECTS OF LEAD ELECTRODEPOSITION PROCESSES: NUCLEATION AND GROWTH

In this comprehensive study, the processes of nucleation and growth of lead from electrolytes of various kind and compositions have been analyzed. The processes of Pb nucleation were examined by the analysis of potentiostatic current transients, while the growth process was examined by the scanning electron microscopic (SEM) analysis of the obtained deposits. It was found that nucleation of lead follows Scharifker and Hills (SH) model based on the 3-D instantaneous nucleation with the diffusion controlled growth. Morphologies of lead particles starting from granules produced at the low overpotentials from the dilute electrolytes to very branchy dendrites at the higher ones were formed by the electrodeposition processes. The obtained surface morphologies were correlated with the corresponding polarization characteristics. It was found that regular hexagonal particles are formed by electrodeposition in the ohmic control, while irregular crystals denoted as precursors of dendrites and dendrites of various types (the needle-like, the primary (P) and the secondary (S) dendrites) were formed in the mixed ohmic-diffusion and diffusion controlled electrodeposition. The needle-like and primary (P) dendrites were primarily formed from the basic (nitrate), while the secondary (S) and the tertiary (T) dendrites were formed from the complex (acetate and hydroxide) electrolytes.

Keywords: *Electrodeposition, lead, nucleation, crystal growth, scanning electron microscope (SEM).*

Scientific paper

Paper received: 02.12.2015.

Paper accepted: 07.01.2016.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/casopis