



September 12-15, 2017, Tara Mountain, Serbia

Ovaj USB sadrži elektronsku Knjigu radova  
(u pdf formatu) prezenovanih u okviru  
Međunarodne konferencije **XIX YuCorr**

This USB contains Proceedings  
(single pdf file) from  
International Conference **XIX YuCorr**

U knjizi su **plavom bojom** obeleženi aktivni linkovi ka  
pojednim njenim delovima, iz Sadržaja do naznačenih stranica.

One can navigate easily through the book contents by a single  
click on the appropriate links in Contents (**showed in blue**)

U vrhu svake strane nalaze se prečice ka **Impresumu** i  
**Sadržaju** knjige, ka **Indexu** autora,  
kao i opcijama za štampanje (**Print**),  
zatvaranje dokumenta, odnosno izlaz iz knjige (**Exit**),  
i za povratak na ovu stranicu (**Intro**)

All contents of the Proceeding can be accessed through  
following shortcuts existing at the top of each page:  
**Impresum** (Impress of the Proceedings), **Contents**,  
**Index** (Author Index), **Print** (Print manager),  
**Exit** and **Intro** (which leads to this page).

**Autori snose punu odgovornost za sadržaj, originalnost, jezik i  
gramatičku korektnost sopstvenih radova.  
Authors bear full responsibility for the content, originality, language  
and grammatical correctness of their own works.**



MEĐUNARODNA KONFERENCIJA

INTERNATIONAL CONFERENCE

STECIŠTE NAUKE I PRAKSE U OBLASTIMA KOROZIJE,  
ZAŠTITE MATERIJALA I ŽIVOTNE SREDINE

MEETING POINT OF THE SCIENCE AND PRACTICE IN THE FIELDS OF  
CORROSION, MATERIALS AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

**PROCEEDINGS**

**KNJIGA RADOVA**

Pod pokroviteljstvom

*Under the auspices of the*

MINISTARSTVO PROSVETE, NAUKE I TEHNOLOŠKOG RAZVOJA  
REPUBLIKE SRBIJE

MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE AND TECHNOLOGICAL  
DEVELOPMENT OF THE REPUBLIC OF SERBIA

September 12-15, 2017 : : Tara Mountain, Serbia

CIP - Katalogizacija u publikaciji  
Narodna biblioteka Srbije, Beograd

620.193/.197(082)(0.034.2)  
621.793/.795(082)(0.034.2)  
667.6(082)(0.034.2)  
502/504(082)(0.034.2)  
66.017/.018(082)(0.034.2)

МЕЂУНАРОДНА конференција ЈУКОР (19 ; 2017 ; Тапа)

Stecište nauke i prakse u oblastima korozije, zaštite materijala i životne sredine [Elektronski izvor] : knjiga radova = Meeting Point of the Science and Practice in the Fields of Corrosion, Materials and Environmental Protection : proceedings / XIX YuCorr [Jugoslovenska korozija] Međunarodna konferencija = XIX YuCorr International Conference, September 12-15, 2017, Tara Mountain, Serbia ; [organizatori Udruženje inženjera Srbije za koroziju i zaštitu materijala ... [et al.] = [organized by] Serbian Society of Corrosion and Materials Protection ... [et al.] ; urednici, editors Miomir Pavlović, Miroslav Pavlović]. - Beograd : Udruženje inženjera Srbije za koroziju i zaštitu materijala UISKOZAM, 2017 (Beograd : Foto Futura). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemski zahtevi: Nisu navedeni. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Tiraž 200. - Bibliografija uz većinu radova. - Abstracts. - Registar.

ISBN 978-86-82343-25-7

a) Премази, антикорозиони - Зборници b) Превлаке, антикорозионе - Зборници c)  
Антикорозиона заштита - Зборници d) Животна средина - Заштита - Зборници e) Наука о  
материјалима - Зборници  
COBISS.SR-ID 244324620

## **XIX YUCORR – Međunarodna konferencija | *International Conference***

### **IZDAVAČ | PUBLISHED BY**

UDRUŽENJE INŽENJERA SRBIJE ZA KORZIJU I ZAŠTITU MATERIJALA (UISKOZAM),  
SERBIAN SOCIETY OF CORROSION AND MATERIALS PROTECTION (UISKOZAM)

Kneza Miloša 7a/II, 11000 Beograd, Srebija, tel/fax: +381 11 3230 028, [office@sitzam.org.rs](mailto:office@sitzam.org.rs); [www.sitzam.org.rs](http://www.sitzam.org.rs)

**ZA IZDAVAČA | FOR PUBLISHER:** *Prof. dr MIOMIR PAVLOVIĆ, predsednik UISKOZAM*

### **NAUČNI ODBOR | SCIENTIFIC COMMITTEE: Prof. dr M. Pavlović, Serbia – President**

*Prof. dr Đ. Vaštag, Serbia; Prof. dr D. Vuksanović, Montenegro; Prof. dr D. Čamovska, Macedonia;  
Prof. dr M. Antonijević, Serbia; Prof. dr M. Jotanović, Bosnia and Herzegovina; Prof. dr S. Stopić, Germany;  
Prof. dr R. Zejnilović, Montenegro; Prof. dr V. Alar, Croatia; Dr N. Nikolić, Serbia; Dr I. Krastev, Bulgaria;  
Prof. dr J. Bajat, Serbia; Doc. dr M. Gvozdrenović, Serbia; Prof. dr S. Hadži Jordanov, Macedonia;  
Prof. dr R. Fuchs Godec, Slovenia; Prof. dr J. Stevanović, Serbia; Dr R. Jeftić-Mučibabić, Serbia;  
Dr T. Vidaković-Koch, Germany; Dr V. Panić, Serbia; Dr M. Pavlović, Serbia; Dr V. Cvetković, Serbia;  
Dr V. Pavelkić, Serbia; Prof. dr J. Jovičević, Serbia; Prof. dr D. Jevtić, Serbia; Prof. dr M. Sak Bosnar, Croatia;  
Dr F. Kokalj, Slovenia; Prof. dr I. Juranić, Serbia; Prof. dr M. Gligorić, Bosnia and Herzegovina  
Prof. dr A. Kowal, Poland; Prof. dr M. Tomić, Bosnia and Herzegovina*

### **ORGANIZACIONI ODBOR | ORGANIZING COMMITTEE: Dr Vladimir Panić – president**

*Prof. dr Miomir Pavlović; Jelena Slepčević, B.Sc.; Dr Nebojša Nikolić; Dr Vesna Cvetković;  
Doc. dr Milica Gvozdrenović; Zagorka Bešić, B.Sc.; Gordana Miljević, B.Sc.; Miomirka Anđić, B.Sc.  
Prof. dr Dragica Jevtić; Dr Aleksandar Dekanski; Dr Miroslav Pavlović; Dr Marija Mihailović;  
Marijana Pantović Pavlović, M.Sc.*

*Milja Božić – secretary; Lela Mladenović – secretary*

**UREDNICI | EDITORS:** *Prof. dr Miomir Pavlović, Dr Miroslav Pavlović*

**OBLAST | SCIENTIFIC AREA:** KOROZIJA I ZAŠTITA MATERIJALA / CORROSION AND MATERIALS PROTECTION

**KOMPJUTERSKA OBRADA I SLOG | PAGE LAYOUT:** *Dr Miroslav Pavlović*

**TIRAŽ | CIRCULATION:** *200 primeraka / copies*

**ISBN 978-86-82343-25-7**

**ORGANIZATORI XIX YUCORR-a**  
***XIX YUCORR IS ORGANIZED BY***



**UDRUŽENJE INŽENJERA SRBIJE ZA KOROZIJU  
I ZAŠTITU MATERIJALA**

---

***Serbian Society of Corrosion and Materials Protection***



**INSTITUT ZA HEMIJU, TEHNOLOGIJU I METALURGIJU,  
UNIVERZITET U BEOGRADU**

---

***Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy,  
University of Belgrade***



**SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE**

---

***Union of Engineers and Technicians of Serbia, Belgrade***



**INŽENJERSKA AKADEMIJA SRBIJE**

---

***Engineering Academy of Serbia***



**EVROPSKA FEDERACIJA ZA KOROZIJU**

---

***European Federation of Corrosion***

**XIX YUCORR JE FINANSIJSKI POMOGLO  
XIX YUCORR IS ORGANIZED UNDER THE AUSPICES OF THE  
MINISTARSTVO PROSVETE, NAUKE I TEHNOLOŠKOG RAZVOJA  
REPUBLIKE SRBIJE**



**MINISTRY OF EDUCATION, SCIENCE AND TECHNOLOGICAL  
DEVELOPMENT OF THE REPUBLIC OF SERBIA**

**GLAVNI SPONZOR | MAIN SPONSOR**

**ALFATERM d.o.o., Čačak**

**SPONZORI | SPONSORS**

**INTERNATIONAL SOCIETY OF ELECTROCHEMISTRY, Switzerland**

**PITURA d.o.o., Zemun**

**HELIOS SRBIJA, a.d., Gornji Milanovac**

**UNIPROMET d.o.o., Čačak**

**HEMIPRODUKT, Novi Sad**

**SAVEZ INŽENJERA I TEHNIČARA SRBIJE, Beograd**

**INSTITUT ZA PREVENTIVU, Novi Sad**

**SZR "GALVA", Kragujevac**

**NOVOHEM d.o.o., Šabac**

# CONTENTS | SADRŽAJ

<b>PLENARNA PREDAVANJA   PLENARY LECTURES</b>	<b>1</b>
Controlled design of geopolymers' properties by the modification of microstructure <i>Mogućnost dizajniranja osobina geopolimera modifikovanjem mikrostrukture</i> <b>Mira Vukčević<sup>1</sup>, Ivana Bošković<sup>1</sup>, Snežana Nenadović<sup>2</sup>, Miljana Mirković<sup>2</sup>, Marija Ivanović<sup>2</sup>, Svetlana Ilić<sup>2</sup>, Ljiljana Kljajević<sup>2</sup></b>	<b>2</b>
Circular economy and challenges of waste-to-energy processes in EU <i>Cirkularna ekonomija i izazovi procesa energetskog iskorištavanja otpada u EU</i> <b>Filip Kokalj</b>	<b>3</b>
Properties of Cu-Based Shape Memory Alloys <i>Svojstva legura s prisjetljivosti oblika na bazi bakra</i> <b>Mirko Gojić<sup>1</sup>, Stjepan Kožuh<sup>1</sup>, Ladislav Vrsalović<sup>2</sup></b>	<b>13</b>
The impact of mining metallurgical copper production in Bor on the environment <i>Uticaj rudarsko metalurške proizvodnje bakra u Boru na životnu sredinu</i> <b>Snežana Šerbula</b>	<b>23</b>
Stabilization of waste mud from flotation process <i>Stabilizacija otpadnog mulja nakon flotacionog procesa</i> <b>Miladin Gligorić<sup>1</sup>, Dragana Tomašević Pilipović<sup>2</sup>, Aleksandar Došić<sup>1</sup>, Nataša Slijepčević<sup>2</sup></b>	<b>38</b>
Hydrophobic surfaces <b>Regina Fuchs–Godec</b>	<b>50</b>
<b>PREDAVANJA PO POZIVU   INVITED LECTURES</b>	<b>63</b>
Fabrication of Palladium/Platinum Core-Shell Nanoparticles by Electroless Metal Plating <b>Masataka Sakai<sup>1</sup>, Shota Noda<sup>1</sup>, Yoshio Kobayashi<sup>1</sup>, Ken-ichi Watanabe<sup>2</sup>, Hidekazu Koda<sup>2</sup>, Hiroshi Kunigami<sup>2</sup>, Hideki Kunigami<sup>2</sup></b>	<b>64</b>
Electrochemical biosensors based on Electroconducting Polymers <i>Elektrohemijski biosenzori na bazi elektroprovodnih polimera</i> <b>Milica Gvozdrenović</b>	<b>73</b>
Microstructural characterization and mechanical properties of ceramic <i>Mikrostrukturna karakterizacija i mehanička svojstva keramičkih materijala</i> <b>Bojan M. Jokić</b>	<b>80</b>
<b>USMENA SAOPŠTENJA   ORAL PRESENTATIONS</b>	<b>89</b>
Chemical fractionation and mobility of potentially toxic metals in urban soils from four cities in Serbia <b>Marija Pavlović, Dragana Pavlović, Milica Marković, Dragan Čakmak, Olga Kostić, Snežana Jarić, Miroslava Mitrović, Pavle Pavlović</b>	<b>90</b>
Electrochemical deposition of niobium oxides from acidic solution on glassy carbon <i>Elektrohemijsko taloženje niobijum oksida iz kiselih rastvora na staklastom ugljeniku</i> <b>Nataša M. Vukićević<sup>1</sup>, Vesna S. Cvetković<sup>1</sup>, Ljiljana S. Jovanović<sup>2</sup>, Jovan N. Jovičić<sup>1</sup></b>	<b>99</b>

Relative importance of operating parameters in the membrane external loop airlift reactor <b>Predrag S. Kojić, Nataša Lj. Lukić, Milica Ž. Karadžić, Svetlana S. Popović</b>	
Cathodic protection of carbon steel in 3%NaCl by Mg doped AlZnSnSi sacrificial anode <b>C. Oulmas<sup>1,2</sup>, Z. Mekhalif<sup>1</sup>, J. Delhalle<sup>1</sup>, D. Boughrara<sup>2</sup>, S. Boutarfaia<sup>3</sup> &amp; A. Kadri<sup>2</sup></b>	<b>111</b>
Correlation between crystal orientation and morphology of silver powder particles obtained by different methods of synthesis and conditions of electrolysis <i>Uzajamna veza između orijentacije kristala i morfologije čestica praha srebra dobijenih različitim metoda sinteze i uslova elektrolize</i> <b>N. D. Nikolić<sup>1</sup>, Lj. Avramović<sup>2</sup>, V. M. Maksimović<sup>3</sup>, M. M. Pavlović<sup>1</sup>, M. Vuković<sup>4</sup>, J. S. Stevanović<sup>1</sup>, M. G. Pavlović<sup>1</sup></b>	<b>118</b>
The presence and importance of removing the present emissions of gasses as a byproduct of wastewater <i>Prisustvo i značaj uklanjanja prisutnih štetnih gasova kao nus proizvod otpadnih voda</i> <b>Nataša Lukić, Milan Radoičić</b>	<b>120</b>
Effects of inorganic inhibitors on corrosion properties Al-Mg alloys in 0.5M solution of NaCl <i>Uticao neorganskih inhibitora na korozijske osobine Al-Mg legura u 0,5M rastvoru NaCl</i> <b>Dragan Radonjić, Jelena Šćepanović, Darko Vuksanović</b>	<b>121</b>
Effect of corrosion propagation in industrial aggressive environment and in salt chamber onto strength of axially tensioned element <i>Uticao propagacije korozije u industrijski agresivnim sredinama i u slanoj komori na nosivost aksijalno zategnutih elemenata</i> <b>Jelena Stanković<sup>1</sup>, Zoran Mišković<sup>2</sup>, Miomir Pavlović<sup>3</sup>, Dragica Jevtić<sup>2</sup>, Zlatko Marković<sup>2</sup></b>	<b>128</b>
Synthesis of waterborne alkyd resins <b>Ivan Ristić<sup>1</sup>, Florijan Morovic<sup>1</sup>, Tamara Erceg<sup>1</sup>, Suzana Cakić<sup>2</sup>, Darko Manjenčić<sup>1</sup>, Jaroslava Budinski-Simendić<sup>1</sup></b>	<b>134</b>
The effect of the alkyl substituents on the inhibitory efficiency of imidazole based ionic liquids <i>Uticao dužine alkil supstituenta na inhibitivnu efikasnost jonskih tečnosti na bazi imidazola</i> <b>Đendi Vaštag, Slobodan Gadžurić, Milan Vraneš, Nebojša Zec</b>	<b>140</b>
Application of beet molasses in hard sugar cubes: effect on nutritional profile and storage behavior <b>Rada Jevtić-Mučibabić<sup>1</sup>, Bojana Filipčev<sup>1</sup>, Olivera Šimurina<sup>1</sup>, Branislav Bogdanović<sup>2</sup>, Biljana Bogdanović<sup>2</sup></b>	<b>141</b>
High temperature corrosion in biomass-fuelled power plant boilers <i>Visokotemperaturna korozija u energetskim kotlovima za sagorevanje biomase</i> <b>Andrijana Stojanović<sup>1</sup>, Srđan Belošević<sup>1</sup>, Dragoljub Živković<sup>2</sup></b>	<b>147</b>
Influence of the school's information capacity on the implementation of the international program Eco-school <i>Uticao informatičkih kapaciteta škole na implementaciju međunarodnog programa Eko-škole</i> <b>Dragan Soleša, Radovan Vladisavljević</b>	<b>155</b>
Examination of steel tank floors by MFL (magnetic flux leakage) method <i>Ispitivanje poda čeličnih rezervoara metodom MFL (magnetic flux leakage) metoda promene magnetnog toka</i> <b>Željko Krivačević, Dejan Grgić, Saša Stojanović</b>	<b>164</b>

**POSTERSKA SAOPŠTENJA | POSTER PRESENTATIONS** \_\_\_\_\_ **171**

Enhancement of ultrafiltration of oily wastewaters by application of twisted tapes <i>Unapređenje ultrafiltracije zauljenih otpadnih voda primenom uvrnutih traka</i> Svetlana Popović <sup>1</sup> , Milica Karadžić <sup>1</sup> , Nataša Lukić <sup>1</sup> , Predrag Kojić <sup>1</sup> , Jiří Čakl <sup>2</sup> , Matthias Wessling <sup>3</sup>	172
Mass transfer in an external-loop airlift reactor: non-newtonian fluids Nataša Lj. Lukić <sup>1</sup> , Predrag S. Kojić <sup>1</sup> , Svetlana S. Popović <sup>1</sup> , Dragan Lj. Petrović <sup>1</sup>	178
Electrochemical formation of magnesium oxide/hydroxide structures <i>Elektrohemijsko formiranje različitih oblika magnezijum oksida/hidroksida</i> Vesna S. Cvetković <sup>1</sup> , Nataša M. Vukićević <sup>1</sup> , Nebojša D. Nikolić <sup>1</sup> , Goran Branković <sup>2</sup> , Jovan N. Jovićević <sup>1</sup>	183
Methods for treatment of waste waters from galvanizing plants M. Ștefănuț <sup>1</sup> , A. Căta <sup>1</sup> , D. Roșu <sup>1</sup> , M. Dobrescu <sup>1</sup> , I.M.C. Ieșacu <sup>1,2</sup>	184
Ecological aspects of the geochemical composition of the soil and anthropogenic impact on the content of heavy metals Ružica Micić, Biljana Dekić, Vidoslav Dekić, Strahinja Simonović, Dragana Sejmanović, Novica Ristić, Danijela Vukiočić	189
“Green” technology for obtaining biologically active compounds Ioana M.C. Ieșacu <sup>1,2</sup> , Adina Căta <sup>1</sup> , Mariana N. Ștefănuț <sup>1</sup> , Iuliana M. Popescu <sup>3</sup>	190
Thermal Stability of Anthocyanin-based Extract from Red Onion Skin Adina Căta <sup>1</sup> , Mariana N. Ștefănuț <sup>1</sup> , Ioana M.C. Ieșacu <sup>1,2</sup>	198
Selection of wastewater treatment technology of the capital of podgorica in the new plant <i>Izbor tehnologije prečišćavanja otpadnih voda glavnog grada podgorica u novom postrojenju</i> Darko Vuksanović <sup>1</sup> , Petar Živković <sup>2</sup> , Vladan Vučelić <sup>3</sup>	204
Waste water purification system in the pharmaceutical industry <i>Sistem za prečišćavanje otpadnih voda u farmaceutskoj industriji</i> Refik Zejnilović <sup>1</sup> , Dragan Radonjić <sup>2</sup> , Darko Vuksanović <sup>2</sup> , Jelena Šćepanović <sup>2</sup>	211
Monitoring of the waste water treatment plant from the tunnel <i>Monitoring rada postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda iz tunela</i> Jelena Šćepanović <sup>1</sup> , Darko Vuksanović <sup>1</sup> , Dragan Radonjić <sup>1</sup> , Refik Zejnilović <sup>2</sup>	217
Polypyrrole as cathodic material in electrochemical cell with aqueous electrolyte <i>Elektrohemijska ćelija sa katodom na bazi polipirola i vodenim rastvorom elektrolita</i> Marija Janačković <sup>1</sup> , Milica Gvozdenović <sup>2</sup> , Braninir Grgur <sup>2</sup>	223
Economical meaning of corrosion: losses and damages <i>Ekonomsko značenje korozije: gubici i štete</i> Dragiša Obradović <sup>1</sup> , Dragan Obradović <sup>2</sup>	224
Electrochemical behavior of zirconium in NaOH solutions Zagorka Koneska, Ruzica Manojlovic, Dafinka Stoevska-Gogovska	233
The disposal of waste sludge from the technological process of paper production <i>Zbrinjavanje otpadnog mulja iz tehnološkog procesa proizvodnje papira</i> Veljko Đukić	239



Solution of a complex problem in the field of chemical effect of atmosphere on steel products by graphical method <i>Rešavanje jednog složenog problema u oblasti hemijskog dejstva atmosfere na čelične proizvode grafičkom metodom</i>	<b>Branko Pejović, Slavko Smiljanić, Miladin Gligorić, Marija Riđošić, Aleksandar Došić</b> _____	<b>247</b>
Development of biological procedure of wastewater emulsion from metalworking process <i>Razvoj biološkog postupka prečišćavanja otpadne vodene emulzije iz procesa obrade metala</i>	<b>Vesna Lazarević<sup>1</sup>, Ivan Krstić<sup>2</sup></b> _____	<b>260</b>
Novel method for synthesis of biocompatible hydroxyapatite/passive oxide layer on modified titanium surface <b>Zoran Janković<sup>1</sup>, Marijana R. Pantović Pavlović<sup>2</sup>, Anto Gajić<sup>3</sup>, Veljko Marić<sup>4</sup>, Jasmina Stevanović<sup>2</sup>, Sanja Eraković<sup>2</sup>, Miroslav M. Pavlović<sup>2</sup></b> _____	<b>265</b>	
The roughness of surface of aluminum after chemical and electrochemical treatment <i>Hrapavost površine aluminijuma nakon hemijske i elektrohemijske obrade</i>	<b>Marija G. Riđošić<sup>1</sup>, Milorad V. Tomić<sup>1</sup>, Miroslav M. Pavlović<sup>2</sup>, Vaso Bojanić<sup>3</sup></b> _____	<b>271</b>
Corrosion processes in the oil and gas industry and methods for their mitigation <i>Korozioni procesi u industriji nafte i gasa i metode za njihovo ublažavanje</i>	<b>Živče Šarkoćević<sup>1</sup>, Bojan Stojčetić<sup>2</sup>, Srđan Jović<sup>1</sup>, Dragan Lazarević<sup>1</sup></b> _____	<b>280</b>
Synthesis of modern nanomaterials used for antibacterial and industrial applications <b>Dragica Chamovska<sup>1</sup>, Andrzej Kowal<sup>2,3</sup></b> _____	<b>295</b>	
Design miniaturized tensile testing machine <b>Fabler Hamid</b> _____	<b>298</b>	
Proposed treatment of waste water from the galvanization process <i>Predlog tretmana otpadnih voda iz procesa galvanizacije</i>	<b>Nemanja Tošković, Danijela Rajić, Dragan Tošković, Ljubica Vasiljević</b> _____	<b>305</b>
Application of pollution indices in the assessment of the potential contamination with heavy metals in urban parks of Pančevo, Obrenovac, Smederevo and Belgrade <i>Procena potencijalnog zagađenja zemljišta teškim metalima u urbanim parkovima Pančeva, Smedereva, Obrenovca i Beograda na osnovu indeksa zagađenja zemljišta</i>	<b>Dragana Pavlović, Marija Pavlović, Zorana Mataruga, Veljko Perović, Gordana Gajić, Snežana Jarić, Miroslava Mitrović, Pavle Pavlović</b> _____	<b>310</b>
Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminium electrode <i>Tretman deponijskih procjednih voda elektrokoagulacijom primjenom aluminijumskih elektroda</i>	<b>Borislav N. Malinović<sup>1</sup>, Tijana Djuricic<sup>1</sup>, Miomir G. Pavlović<sup>2</sup></b> _____	<b>320</b>
<b>INDEKS AUTORA   AUTHOR INDEX</b> _____	<b>328</b>	
<b>SPONZORI   SPONSORS</b> _____	<b>331</b>	

## Electrochemical deposition of niobium oxides from acidic solution on glassy carbon

### *Elektrohemijsko taloženje niobijum oksida iz kiselih rastvora na staklastom ugljeniku*

Nataša M. Vukićević<sup>1</sup>, Vesna S. Cvetković<sup>1</sup>, Ljiljana S. Jovanović<sup>2</sup>, Jovan N. Jovićević<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, University of Belgrade, Njegoševa 12, Serbia

<sup>2</sup> Faculty of Science, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, Serbia

<sup>1</sup>Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Univerzitet u Beogradu, Njegoševa 12, Srbija

<sup>2</sup>Prirodno matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 3, Srbija

#### **Abstract**

*Electrochemical synthesis of niobium oxides from four different strongly acidic solutions onto vitreous carbon electrodes was studied. Linear sweep voltammetry and potential step techniques were used for electrochemical experiments and scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy for analysis of the working electrode surface and deposits formed. Change of the working electrode potential to negative values, negative to 0.5 V vs. SCE, leads to simultaneous reduction of niobium, hydrogen, nitrate and sulphated ions, which induces alkaline media in the immediate vicinity of the electrode surface and formation of several niobium oxides and oxyhydroxides. Despite reduction of niobium ions there are no firm evidence of the permanent metal niobium clusters. Change of the electrode potential into positive direction, positive to – 1.000 vs. SCE, leads to simultaneous oxidation of niobium ions from lower oxidation state and additional formation of niobium oxides. Morphology and crystallographic forms of the deposits obtained by SEM and EDS analysis confirmed above assumptions.*

#### **Izvod**

*Elektrohemijskim putem sintetizovani su oksidi niobijuma iz četiri različita veoma kisela rastvora na elektrodi od staklastog ugljenika. U elektrohemijskim eksperimentima upotrebljavane su metode linearne cikličke voltametrije i potenciostatskog pulsa, a metode skenirajuće elektronske mikroskopije i energetske disperzivne spektroskopije poslužile su za analizu elektrodne površine i taloga formiranog na njoj. Pri promeni radnog potencijala u negativnu stranu (a negativnije od 500 mV vs. ZKE) dolazi do simultanog odvijanja procesa redukcije niobijumovih, vodonikovih, hidroksidnih, nitratnih i sulfatnih jona, što u formiranoj baznoj sredini u neposrednoj blizini radne elektrode dovodi do nastanka nekoliko niobijumovih oksida i oksihidroksida na njenoj površini. Mada dolazi do redukcije niobijumovih jona nema čvrstih dokaza da se njihova redukcija odvija do formiranja održivih nakupina metalnog niobijuma. Pri promeni radnog potencijala u pozitivnom smeru (pri potencijalima pozitivnijim od – 1.000 vs. ZKE) dolazi do zajedničkog odvijanja oksidacije niobijumovih jona nižeg oksidacionog stanja i dodatno se formiraju niobijumovi oksidi. Morfologija dobijenih taloga i uočene kristalografske forme analizirane SEM i EDS tehnikama potvrđuju gore navedene pretpostavke.*

#### **Uvod**

U poslednjih nekoliko decenija nanostrukturni materijali zasnovani na oksidima prelaznih metala, iridijuma, volframa, niobijuma zbog svojih specifičnih osobina imaju komercijalnu upotrebu i zauzimaju značajno mesto na tržištu materijala [1]. Specifična svojstva niobijuma, otpornost prema

koroziji, superprovodnost, termostabilnost i biokompatibilnost, čine ga veoma interesantnim, bilo da se koristi za dobijanje tanke i porozne prevlake njegovog oksida bilo kao osnove za legure. Zbog relativno niske cene oksidi niobijuma (jeftiniji od oksida tantala, ili titana) imaju primenu u elektronskoj i hemijskoj industriji, a posebno su cenjeni katalizatori na bazi tih oksida koji se mogu upotrebljavati i u bio-sistemima [2-4].

Danas se tradicionalne metode sinteze oksida kao što su sol-gel procesi, hemijska precipitacija, sinteza na visokim temperaturama, zamenjuju novim i usavršenim postupcima zbog mogućnosti sinteze materijala visoke čistoće, poboljšanih karakteristika i kontrole morfologije. Metoda elektrohemijskog taloženja je od interesa pre svega zbog mogućnosti formiranja kristalnih umesto amorfnih oksidnih filmova na podlozi. Činjenica je da elektrohemijsko taloženje niobijuma iz vodenih rastvora termodinamički nije moguće, zato što je katodni potencijal taloženja ovog metala daleko negativniji od potencijala stabilnosti vode [5]. Ne postoji jednostavna niobijumska so koja ne hidrolizuje u vodi, a da se može upotrebiti kao elektrolit. Međutim, u literaturi postoje neke informacije o vodenim elektrolitima koji se ipak mogu koristiti za elektroredukciju niobijuma [6,7]. U predloženim elektrolitima niobijum jon je obezbeđivan direktnim elektrohemijskim rastvaranjem metala naizmeničnom strujom velikih amplituda, a tako pripremljeni elektroliti su stabilizovani dodavanjem nekog kompleksirajućeg agensa [8]. Određeni broj sporednih reakcija kao što su redukcija vodonika, hidroliza niobijumskih jedinjenja, utiču na stepen iskorišćenja struje i formiranje elektrohemijski neaktivnih vrsta u vodenim elektrolitima, ali i onemogućavaju taloženje metalnog niobijuma.

Cilj ovog rada bio je da se ispita mogućnost elektrohemijskog taloženja niobijumovih oksida iz mešovityh kiselih fluoridnih, nitratnih i sulfatnih rastvora na staklastom ugljeniku. Ispitivan je uticaj koncentracije elektrolita i primenjenog potencijala na morfologiju i dimenzije čestica.

## Eksperimentalni deo

Elektrohemijski eksperimenti u izabranim rastvorima urađeni su u posebno projektovanoj elektrohemijskoj ćeliji napravljenoj od teflona (PTFE, „Aldrich“, SAD), otpornoj na dejstvo kiselina, uključujući i HF, Sl. 1. Na ćeliji, zapremine 50 cm<sup>3</sup>, sa leve strane smeštena je Luggin-ova kapilara i nosač zasićene kalomelove referentne elektrode. Kroz središnji otvor poklopca prolazi teflonski nosač radne elektrode od staklastog ugljenika (GC) („Sigma Aldrich“ SAD), radne površine od 0,13 cm<sup>2</sup>. Kroz otvor na desnoj strani ćelije prolazi teflonski nosač anode od niobijuma (99,99%, „LTS Chemical Inc.“, SAD) aktivne površine 1,2 cm<sup>2</sup>. U ćeliju se uvodi argon (99,99%, „Messer“, Srbija) kojim se obezbeđuje inertna atmosfera u radnom prostoru. Na poklopcu ćelije obezbeđena je i cev za izvod argona i eventualnih gasova koji se razvijaju tokom rada. Sva elektrohemijska ispitivanja su vršena na sobnoj temperaturi (25 °C ± 1°).

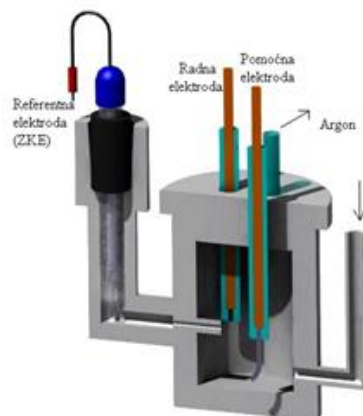
Kao elektroliti u radu korišćeni su rastvori:

- I. 0,01M Nb + 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1,4M HF + 0,8M HNO<sub>3</sub>;
- II. 0,02M Nb + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,7M HF + 0,4M HNO<sub>3</sub>;
- III. 0,05M Nb + 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,7M HF + 0,4M HNO<sub>3</sub>;
- IV. 0,05M Nb + 0,7M HF + 0,4M HNO<sub>3</sub>.

Za sva elektrohemijska ispitivanja korišćen je potencijostat/galvanostat EG&G PAR (Potentiostat/Galvanostat Model 273A) koji je računarski kontrolisan softverom (Power Suite software-Princeton Applied Research).

Radna elektroda od staklastog ugljenika je nakon mehaničkog poliranja brusnim papirom i na filcu impregnisanim sa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> prahom („Banner Scientific Ltd.“, SAD) oprana u razblaženoj HCl (p.a. „Merck“, Nemačka), a zatim ispirana destilovanom i dejonizovanom vodom. Anoda od niobijuma je nakon mehaničkog poliranja hemijski nagrižena u smeši kiselina konc. HF : konc. HNO<sub>3</sub> = 1 : 1 (p.a. „Acros organics“ SAD i „Merck“, Nemačka, respektivno) u tri intervala od po 10 s prekidanih

ispiranjem dejonizovanom vodom, zatim detaljno isprana dejonizovanom vodom, pa apsolutnim etil-alkoholom.



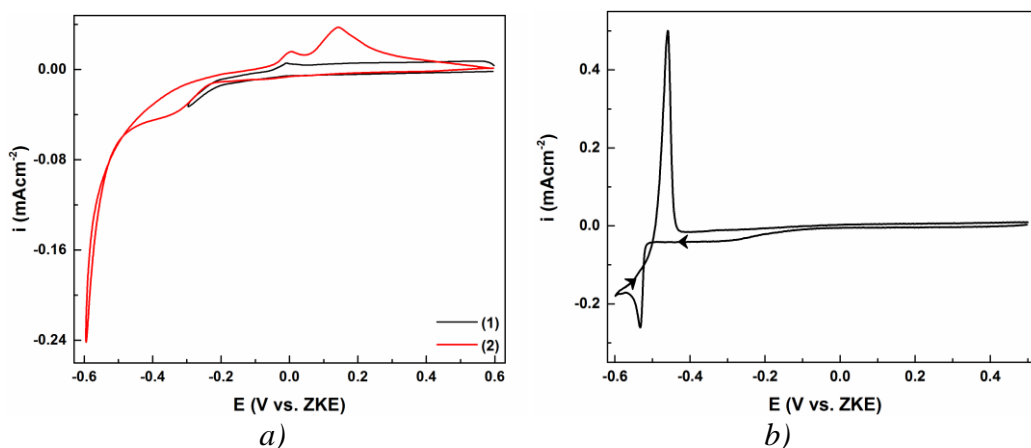
Slika 1. Presek teflonske elektrohemijske ćelije za rad u fluoridnim rastvorima

Elektrohemijski eksperimenti izvođeni tehnikom linearne cikličke voltametrije podrazumevali su promenu potencijala radne elektrode (meren u odnosu na ZKE) izabranom brzinom (od  $5 \text{ mVs}^{-1}$  do  $500 \text{ mVs}^{-1}$ ) od početnog potencijala  $E_i$  (najčešće  $50 \text{ mV}$  negativniji od reverzibilnog potencijala staklastog ugljenika u datom rastvoru) do izabranog krajnjeg negativnog potencijala  $E_f$  i nazad. Zatim je, za isti raspon potencijala radne elektrode izabrani krajnji negativni potencijal,  $E_f$ , bio zadržavan određeno vreme, nakon čega se potencijal vraćao na početnu vrednost izabranom brzinom.

Površina radne elektrode nakon primene potenciostatskog pulsa analizirana je skenirajućim elektronskim mikroskop (SEM "JEOL", model JSM-5800, Japan) i energetsko disperzivnom spektroskopijom (EDS „Oxford INCA 3.2“, V. Britanija).

## Rezultati i Diskusija

U ispitivanim vrlo kiselim elektrolitima različitih koncentracija izabranih komponenata zapaženo je da se ravnotežni potencijal radne elektrode od staklastog ugljenika pomera ka negativnijim vrednostima sa povećanjem koncentracije niobijuma i smanjenjem koncentracije sumporne kiseline. Tipični rezultati linearne cikličke voltametrije u nekim od upotrebljenih rastvora prikazani su na Sl. 2 a i b), a rezultati dobijeni zadržavanjem potencijala na vrednostima  $E_f$  na Sl. 3.a) i b).

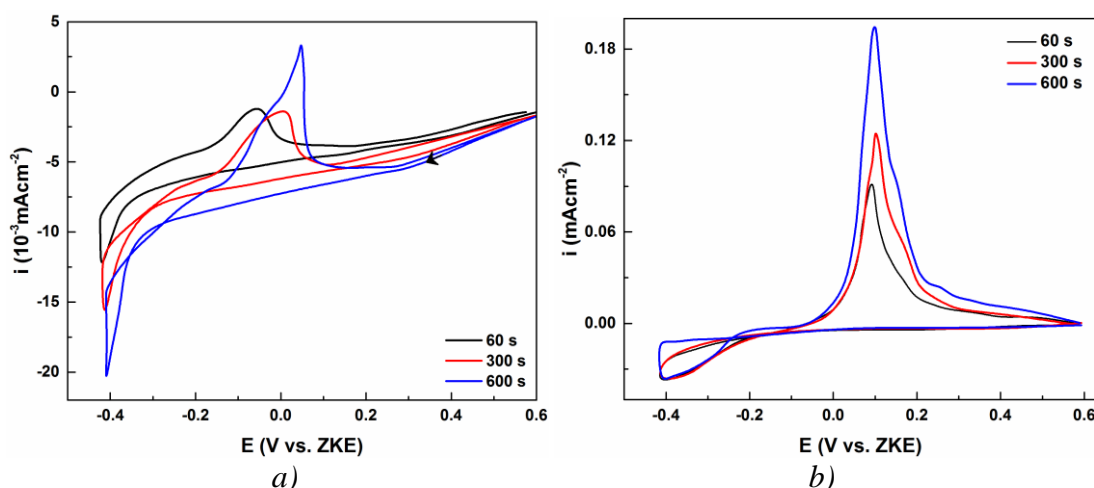


Slika 2. Voltamogrami dobijeni na GC radnoj elektrodi,  $v = 10 \text{ mV/s}$ ; a)  $0,05\text{M Nb} + 1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,7\text{M HF} + 0,4\text{M HNO}_3$ , redosled promene potencijala: 1)  $E_i = 600 \text{ mV} \rightarrow E_f = -300 \text{ mV}$ ; 2)  $E_i = 600 \text{ mV} \rightarrow E_f = -600 \text{ mV}$ ; b)  $0,05\text{M Nb} + 0,7\text{M HF} + 0,4\text{M HNO}_3$ ; redosled promene potencijala:  $E_i = 500 \text{ mV} \rightarrow E_f = -600 \text{ mV}$ .

Rezultati dobijeni cikličkom voltametrijom u sva četiri ispitivana fluoridna elektrolita, pokazuju dva redukciona strujna talasa, a na potencijalima negativnijim od  $-700 \text{ mV}$  i dodatni nagli porast gustine struje. U anodnom delu voltamograma, kao odgovori, javljaju se jedan veći i razvučeniji talas sa više maksimuma ili dva oksidaciona strujna talasa. U slučaju  $0,05\text{M Nb} + 0,7\text{M HF} + 0,4\text{M HNO}_3$  pri većim katodnim prenapetostima od  $-900 \text{ mV}$  dolazi do značajnog povećanja gustine struje krajnjeg katodnog strujnog talasa, što bi se moglo pripisati izdvajanju vodonika, ali ne izostaje anodni strujni talas.

Kada je potencijal radne elektrode zadržavan duže na graničnom negativnom potencijalu  $E_f$ , u sva četiri ispitivana elektrolita (I - IV) uočeno je da su:

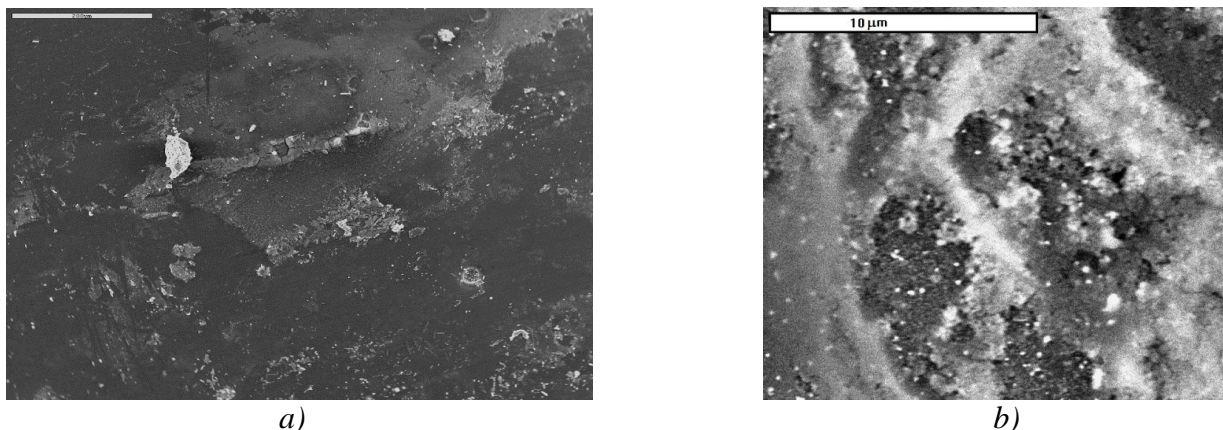
- vrednosti gustine struje i redukcionih i oksidacionih vrhova strujnih talasa rasli sa povećanjem vremena zadržavanja na graničnom negativnom potencijalu  $E_f$ ,
- i da su količine naelektrisanja ograničene oksidacionim strujnim talasom rasle sa povećanjem vremena zadržavanja na graničnom negativnom potencijalu  $E_f$ .



Slika 3. Voltamogrami dobijeni na staklastom ugljeniku,  $v = 10 \text{ mV/s}$ ; raspon potencijala  $E_i = 600 \text{ mV} \rightarrow E_f = -450 \text{ mV}$ ; sa zadržavanjem na  $E_f$  potencijalu; a)  $0,01\text{M Nb} + 2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 1,4\text{M HF} + 0,8\text{M HNO}_3$ ; b)  $0,05\text{M Nb} + 1\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0,7\text{M HF} + 0,4\text{M HNO}_3$ .

Izgledi površine radne elektrode snimljene skenirajućim elektronskim mikroskopom nakon primene jediničnog potenciostatskog pulsa na izabranom potencijalu  $E_f$  određeno vreme prikazani su na Sl. 4. a) i b), a numerički izraz kvazi-kvantitativne analize energetskom disperzivnom spektroskopijom (EDS) jedne od elektroda u Tabeli 1.

Naelektrisanje potrošeno na odvijanje redukcija u dva katodna strujna talasa kada je krajnji negativni potencijal zadržavan neko vreme na vrednostima pozitivnijim od  $-500 \text{ mV}$  i naelektrisanje ograničeno oksidacionim strujnim talasima u anodnom delu voltamograma se međusobno neznatno razlikuju. To nije slučaj u eksperimentima u kojima je krajnji negativni potencijal radne elektrode bio negativniji od  $-500 \text{ mV}$  ili zadržavan neko vreme na tim vrednostima. U takvim primerima razmenjeno naelektrisanje ograničeno samo trećim katodnim talasom (onim koji se javlja pri najnegativnijim primenjenim potencijalima ciklusa linearne promene potencijala) bilo je 4, 5 i više puta veće od ukupnog naelektrisanja ograničenog anodnim strujnim talasima.



Slika 4. SEM fotografije površine radne elektrode snimljene nakon delovanja katodne prenapetosti od  $-350$  mV ostvarene jediničnim potenciostatskim pulsom u  $0,02M$  Nb +  $1M$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +  $0,7M$  HF +  $0,4M$  HNO<sub>3</sub> u trajanju od: a) 6 minuta, uvećanje 1500x; b) 60 minuta

Tabela 1. EDS analiza taloga sa površine staklastog ugljenika snimljene nakon 180 minuta delovanja katodne prenapetosti od  $-420$  mV ostvarene jediničnim potenciostatskim pulsom u  $0,05M$  Nb +  $0,7M$  HF +  $0,4M$  HNO<sub>3</sub> elektrolitu.

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

U nama dostupnoj literaturi [6,7,9-12] nema dovoljno podataka o procesima koji se javljaju pri elektrohemijском taloženju i rastvaranju niobijuma iz vodenih rastvora uopšte, a posebno ne iz fluoridnih rastvora koji bi mogli direktno da objasne ove rezultate. U ovom radu su upotrebljeni jako kiseli fluoridni, nitratni i sulfatni elektroliti koji se razlikuju od onih koji se mogu naći u literaturi (kiseli ili bazni, hloridni, sulfatni, sa organskim dodacima). Istovremeno, u ovom radu radna elektroda bila je staklasti ugljenik za razliku od Hg, Nb, Pt, SnO<sub>2</sub> koje se sreću u navedenoj literaturi.

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

Pourbaix -ov dijagram za sistem Nb/H<sub>2</sub>O [5] ukazuje na formiranje nekoliko oksida i hidrosida niobijuma (NbO, NbO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Nb(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>) u veoma kiselim sredinama (pH < 1) i u korišćenom rasponu potencijala od  $500$  mV do  $-1000$  mV. U prilog ovoj pretpostavci idu i rezultati nekih autora [6,7] dobijeni u hloridnim rastvorima koji tvrde da se redukcija niobijuma odvija u najmanje dva koraka i to od Nb (V) do Nb (IV) na  $-495$  mV i od Nb (IV) do Nb (II) na  $-750$  mV, koji je nestabilan i brzo prelazi u Nb (III), pri čemu put redukcije zavisi od koncentracije niobijuma u elektrolitu.

Proces izdvajanja vodonika u neposrednoj blizini elektrode formira atmosferu  $\text{OH}^-$  jona koji sa prisutnim niobijumovim jonima mogu da daju niobijum hidrokside, koji daljom redukcijom mogu formirati okside. Istovremeno, može doći do redukcije nitrata u nitrite i sulfata u sulfite uz formiranje  $\text{O}^{2-}$  jona koji sa prisutnim niobijumovim jonima mogu formirati okside, a sa niobijumovim hidroksidima oksihidrokside [5,10-12,13].

## Zaključak

Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da dolazi do formiranja niobijum oksida i oksihidroksida na površini radne elektrode od staklastog ugljenika iz ispitivanih kiselih elektrolita. Mada dolazi do redukcije niobijumovih jona nema čvrstih dokaza da se njihova redukcija odvija do formiranja održivih nakupina metalnog niobijuma.

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

## Reference

1. Özer, N., Barreto, T., Büyüklımanlı, T., Lampert, C.M., Characterization of sol-gel deposited niobium pentoxide films for electrochromic devices, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1995, 36, 433-443.
2. Santos, A. de S., Gorton, L., Kubota, L.T., Nile blue adsorbed onto silica gel modified with niobium oxide for electrocatalytic oxidation of NADH, *Electrochim. Acta*, 2002, 27, 3351-3360.
3. Eisenbarth, E., Velten, D., Breme, J., Biomimetic implant coatings, *Biomol. Eng.* 2007, 24, 27-32.
4. Bonakdarpour, A., Tucker, R.T., Fleischauer, M.D., Beckers, N.A. Brett, M.J., Wilkinson, D.P., Nanopillar niobium oxides as support structures for oxygen reduction electrocatalysts, *Electrochim. Acta*, 2012, 85, 492-500.
5. Asselin, E., Ahmed, M. T., Alfantazi, A., Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C, *Corros. Sci.* 2007, 49, 694-710.
6. McCullough, J. G., Meites, L., The electroreduction of niobium (V) in hydrochloric acid solutions at mercury electrodes. I Polarography and chronopotentiometry, *J. Electroanal. Chem.* 1968, 18, 123-135.
7. McCullough, J. G., Meites, L., The electroreduction of niobium (V) in hydrochloric acid solutions at mercury electrodes. II Controlled-potential coulometry and stirred-pool chronoamperometry, *J. Electroanal. Chem.* 1968, 19, 111-123.
8. Chirkov, D. Vasiliovych, D., Attempts for the electrodeposition of niobium from ionic liquids, Master thesis, Padova, (2009-10).
9. D'Alkaine, C. V., de Souza, L. M. M., Nart, F. C., The anodic behavior of niobium-I. The state of the art, *Corros. Sci.* 1993, 34, 109-115.
10. Lee, G. R., Crayston, J. A., Studies on the electrochemical deposition of niobium oxide, *J. Mater. Chem.* 1996, 6, 187-192.
11. Zhitomirsky, I., Electrolytic deposition of niobium oxide films, *Mater. Letters*, 1998, 35, 188-193.
12. Fomanyuk, S. S., Krasnov, Y. S., Kolbasov, G. Y., Zaichenko, V. N., Electrochemical deposition of electrochromic niobium oxide films from an acidic solutions of niobium peroxo complexes, *Russ. J. Appld. Chem.* 2013, 86, 644-647.
13. Sugimoto, K., Belanger, G., Piron, D. L., Changes in the niobium electrode surface induced by strong cathodic polarization, *J. Electrochem. Soc.*, 1979, 126, 535-541.