

بررسی تاثیر جنس کاتد بر مورفولوژی پودر ریزدانه مس سنتز شده به روش الکترولیز پالسی

سید رسول خیام نکوئی^{۱*}، فرشته رشچی^۲ و نصرالله ناصری جدا^۱

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران،

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی متالورژی و مواد، پردیس دانشکده‌های فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

*r.nekouei@ut.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۰۸/۰۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۲/۱۳)

چکیده

یکی از روش‌های تولید پودر مس با خلوص بسیار بالا، رسوب‌دهی شیمیایی پالسی (یا الکتروپالس) است. بررسی مورفولوژی پودر و اندازه ذرات پودر مس هدف این تحقیق بوده است. در تولید این پودر، پارامترهای زیادی موثر هستند، یکی از این عوامل جنس کاتدی است که پودر بر روی آن می‌نشینند. بنابراین زیرلا یه ای از جنس‌های مختلف به عنوان کاتد انتخاب شدند که عبارتند از: مس، آلومینیم، سرب، فولاد زنگ نزن، تیتانیم و طلا. پودرهای حاصل با روش‌های پراش اشعه ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و طیف‌سنگی تفرق انرژی (EDS) مشخصه یابی شدند. از نقطه نظر کاهش اندازه دانه و راندمان جریان، نتایج نشان داد که طلا بهترین کاتد برای سنتز پودر (ایجاد ریزدانه ترین پودر) و آلومینیم بدترین کاتد می‌باشد.

کلمات کلیدی:

پودر مس، الکتروپالس، کاتد

۱- مقدمه

خام مناسب و میزان اکسیژن کمتری است [۱]. پودرهای ریزدانه مس به روش‌های مختلفی از جمله اتمیزه کردن، احیای اکسید مس، رسوب شیمیایی و الکتروشیمیایی تولید می‌شوند. از بین این روش‌ها، پودر تولید شده به روش الکتروشیمیایی دارای بالاترین خلوص، استحکام خام مناسب و میزان اکسیژن کمتری است [۱]

بسیاری از محققین به بررسی تولید پودر مس از محلول‌های اسیدی سولفاتی به روش‌های گالوانواستاتیکی یا پتانسیواستاتیکی پرداخته‌اند [۶-۱]. اغلب آنها به بررسی مورفولوژی پودر حاصل

در سال‌های اخیر سنتز پودرهای ریزدانه (کوچکتر از ۱۰ میکرون) توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. پودر ریزدانه مس به دلیل خواص برجسته فیزیکی و شیمیایی، به طور گسترده در روانکارهای روغنی، خمیرهای هدایت الکتریکی، پزشکی، فیلترهای بیولوژیکی و دیگر مقاصد مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲-۱]. پودرهای ریزدانه مس به روش‌های مختلفی از جمله اتمیزه کردن، احیای اکسید مس، رسوب شیمیایی و الکتروشیمیایی تولید می‌شوند. از بین این روش‌ها، پودر تولید شده به روش الکتروشیمیایی دارای بالاترین خلوص، استحکام، اتصالات پیوندی و میزان اکسیژن کمتری است [۱]

رایج‌ترین کاتد مورد مصرف، مس است [۱۰]. هاس و همکارانش [۱۱] به سنتز نانوپودر مس به روش سونوشیمیابی بر روی کاتد طلا پرداختند. آنها به این نتیجه رسیدند که مورفولوژی ذره تشکیل شده به جنس زیرلایه هم بستگی دارد. آنها به خوبی توانستند بر روی زیرلایه طلا، نانوپودر تولید کنند. کو و همکارانش [۱۲] نیز به سنتز نانوپودر طلا با مورفولوژی هرمی بر روی زیرلایه طلا پرداختند. هاس و همکارانش [۱۳] در تحقیقی دیگر به سنتز پودر مس بر روی کاتد تیتانیمی پرداختند. در تحقیق آنها از پراب دستگاه اولتراسونیک به عنوان کاتد استفاده شد. پرمصرف‌ترین کاتد صنعتی جهت تولید پودر مس، سرب است [۷]. ژو و همکارانش [۱۴] نیز از کاتد سربی استفاده کردند و به بررسی اثر افزودنی‌ها در سنتز پودر مس پرداختند. چولوسکایا و همکارانش [۱۵-۱۶] و تساواکا و همکارانش [۸] نانوپودر مس را بر روی کاتد فولاد زنگ نزن تولید کردند. کاتد مورد استفاده دیگر، پلاتین است [۱۷-۱۹]. واکر و همکارانش [۱۰] به تولید و بررسی مورفولوژی پودر مس در سلول حمام دولایه پرداختند. جنس کاتد از جیوه بود. اوویاس [۱۹] در تحقیقات خود به سنتز پودر مس بر روی آلومینیم پرداخت. لوکومسکا و همکارانش [۲۰] پودر ریزدانه مس را بر روی کاتدهای بسیار ریز از جنس طلا، پلاتین و فولاد زنگ نزن تولید کردند.

نکته‌ای که در اکثر تحقیقات بالا بارز است، این است که اغلب آنها به مطالعه تاثیر جنس کاتد بر مورفولوژی و خواص پودر نپرداخته‌اند. اغلب آنها از همان ابتدای تحقیق یک جنس مشخص از کاتد را انتخاب کرده و تا انتهای تحقیق از همان جنس استفاده کرده‌اند. از این رو فقط به ذکر جنس کاتد مورد استفاده آنها بسته شده است، زیرا که نتیجه‌ای در مورد مقایسه جنس کاتد در کار آنها موجود نبوده است.

در این پژوهش، پارامتر جنس کاتد به عنوان متغیر انتخاب شد و بقیه پارامترها ثابت نگه داشته شد. شش فلز به عنوان کاتد انتخاب شدند که عبارت بودند از: مس، آلومینیم، سرب، تیتانیم، فولاد و طلا. تمام آزمایش‌ها به روش گالوانواستاتیکی انجام شد

در اضافه ولتاژهای بیشتر و کمتر از دانسیته جریان حدی پرداخته‌اند. بر اساس نتایج بدست آمده، پارامترهای زیادی بر روی مورفولوژی و خواص فیزیکی و شیمیابی پودر تاثیر دارند، که از جمله آنها می‌توان اضافه ولتاژ، میزان هیدروژن آزاد شده، دانسیته جریان، غلظت یون مس، غلظت اسید، دما، فاصله و جنس الکترودها و سرعت حرکت الکتروولیت را نام برد. با توجه به این پارامترها، مورفولوژی پودر حاصل می‌تواند به صورت دانه‌ای، دندانه‌ای و گل کلمی باشد [۳-۶]. برای تولید پودر مس، پارامترها باید به گونه‌ای ترکیب شوند که چسبندگی بر روی الکترود نداشته باشند و به راحتی از روی کاتد جدا شوند، از طرفی راندمان کاتد باید به گونه‌ای باشد که از لحاظ اقتصادی به صرفه باشد.

نوع کاتد در پوشش دهی به روش الکتروولیز بسیار تعیین کننده و مهم است، زیرا چسبندگی پوشش به زیرلایه به جنس کاتد بستگی دارد. اما در تولید پودر باید پارامترها به گونه‌ای انتخاب شوند که چسبندگی به حداقل برسد و پودر به راحتی جدا شود. پارامترهای مختلفی در این مورد دخیل هستند. غلظت یون فلز کم در محلول الکتروولیت، دانسیته جریان بالا، غلظت اسید بالا و جنس کاتد از جمله این عوامل هستند [۷]. علاوه بر آنچه گفته شد، خاصیت تبادل الکترون کاتد هم می‌تواند بر روی نرخ رسوب دهی، مورفولوژی رسوب و اندازه ذرات رسوب اثر داشته باشد.

تحقیقاتی بر روی اثر نوع آند (صرف شدنی یا مصرف نشدنی) بر روی خواص پودر مس تولید شده به روش الکتروولیز انجام شده است [۸]. کاراواستوا [۹] به بررسی سیستمک و خواص رسوب مس بر روی کاتدهای آلومینیم، روی و آهن پرداخته است. موردی که در این کاتدها مطرح است، این است که با قرار گرفتن کاتد در محیط اسیدی دو حالت رخ می‌دهد، برخی کاتدها با قرار گرفتن در اسید، یک لایه پسیو روی آنها ایجاد شده و مانع خورده شدن آنها می‌شود و برخی دیگر شروع به خورده شدن می‌کنند [۹].

کاتدی دو برابر دانسته جریان آندی انتخاب شد، به همین دلیل یکی از سطوح آند پس از چربی زدایی به وسیله لاک، پوشش داده می‌شد.

محلول الکترولیت ترکیبی از آب، اسید سولفوریک (۱۴۰ گرم بر لیتر) و سولفات مس (۲ گرم بر لیتر مس) بود و آزمایش‌ها در یک بشر شیشه‌ای ۵۰۰ میلی لیتر انجام شد. اختلاط مواد اولیه به وسیله همزن مغناطیسی (IKA RH Basic2) با سرعت چرخش همزن ثابت انجام شد و با استفاده از گرمکن (IKA RH Basic2)، دمای الکترولیت به ۵۰ درجه سانتیگراد رسانده می‌شد. رویش پودر به وسیله یک کاردک تمیز انجام شد و پودر حاصل چندین بار با آب دیونیزه شستشو شده و به جهت جلوگیری از اکسید شدن، داخل اتانول رسانده شد. از آنحایی که پودر مس حاصل از این روش عموماً به صورت آگلومره می‌باشد، به منظور پراکنده کردن ذرات پودر، pH محیط به ۹/۵ [۲۱] رسانده شد. در ادامه پودر حاصل به مدت ۲۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس به مدت ۴۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. در پایان، پودرهای به وسیله کوره (Oven) و در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک شدند.

۳-۲- مشخصه یابی

به منظور شناسایی و اطمینان از خلوص مس کاتدی اولیه، آنالیز کوانتمتری انجام شد و خلوص مس بیشتر از ۹۹/۹٪ بود. پس از انجام آزمایش، به جهت بررسی تغییرات غلظت مس در محلول، محلول باقیمانده مورد آنالیز تیتراسیون مس قرار گرفت تا خطای حاصل از ناپیوسته بودن (Batch) سلول مشخص شود. شناسایی پودر خشک مس توسط آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD، Xpert Philips) انجام شد. بررسی مورفولوژی و اندازه ذره پودر به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان نزدیک (FESEM، CamScan MV2300) و پس از پوشش دهی با طلا انجام شد. برای بررسی اندازه ذره از نرم افزار Clemex Vision 3.5.025 استفاده شد.

و اندازه ذرات پودر و مورفولوژی پودر، مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

مس کاتدی با خلوص بالای ۹۹/۹٪ به عنوان آند انتخاب شد. سولفات مس پنج آبه ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)، اسید سولفوریک با خلوص ۹۶٪ (H_2SO_4)، استون و اتانول، از شرکت مرک آلمان، به عنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. برای کاتد، فلزات مس، سرب، تیتانیم و آلومینیم به صورت خالص و با خلوص بالای ۹۹٪ تهیه شدند. فولاد تهیه شده از جنس زنگ نزن بود. برای کاتد طلا، زیرلایه مس انتخاب شد و پوشش طلا بر روی آن با دستگاه پوشش دهنده (BIO-RAD, E5200 Auto Sputter Coater) ایجاد شد. ضخامت پوشش حدود ۰/۵ میکرون بود.

۲-۲- سنتز

در این پژوهش، پودر مس به روش گالوانوستاتیک و به وسیله رکتیفایر (SL20RPC-IPC) با دقت دو رقم اعشار در نمایش ولتاژ و جریان، تولید شد. جریان به صورت پالسی و با زمان روشنی ۰/۲ میلی ثانیه و زمان خاموشی ۸/۰ میلی ثانیه انتخاب شد. میانگین دانسته جریان برابر ۰/۲ آمپر بر سانتیمتر مربع بود. در هر آزمایش، دو قطعه فلز ۲۵ میلیمتر در ۴۰ میلیمتر) به عنوان دو الکترود استفاده شد. جنس آند از مس بود و جنس کاتد در هر آزمایش تغییر می‌کرد. سطح الکترودها پس از شستشو با آب دیونیزه شده، با کاغذ سنباده (از جنس SiC) ۳۶۰، ۲۴۰، ۱۲۰ و ۶۰۰ صیقلی شدند. در ادامه به منظور چربی زدایی به BANDELIN مدت ۱۰ دقیقه در استون و در حمام اولتراسونیک (sonorex, 30W) قرار گرفتند. سطوح الکترودها پس از آبکشی و خشک کردن، بلافالسه وارد اسید سولفوریک ۱۰٪ شدند. این مرحله، به منظور حذف اکسیدهای سطحی، به مدت ۵ دقیقه و در حمام اولتراسونیک انجام شد. در ادامه آبکشی مجدد انجام شد و الکترودها وارد محلول الکترولیت شدند. دانسته جریان

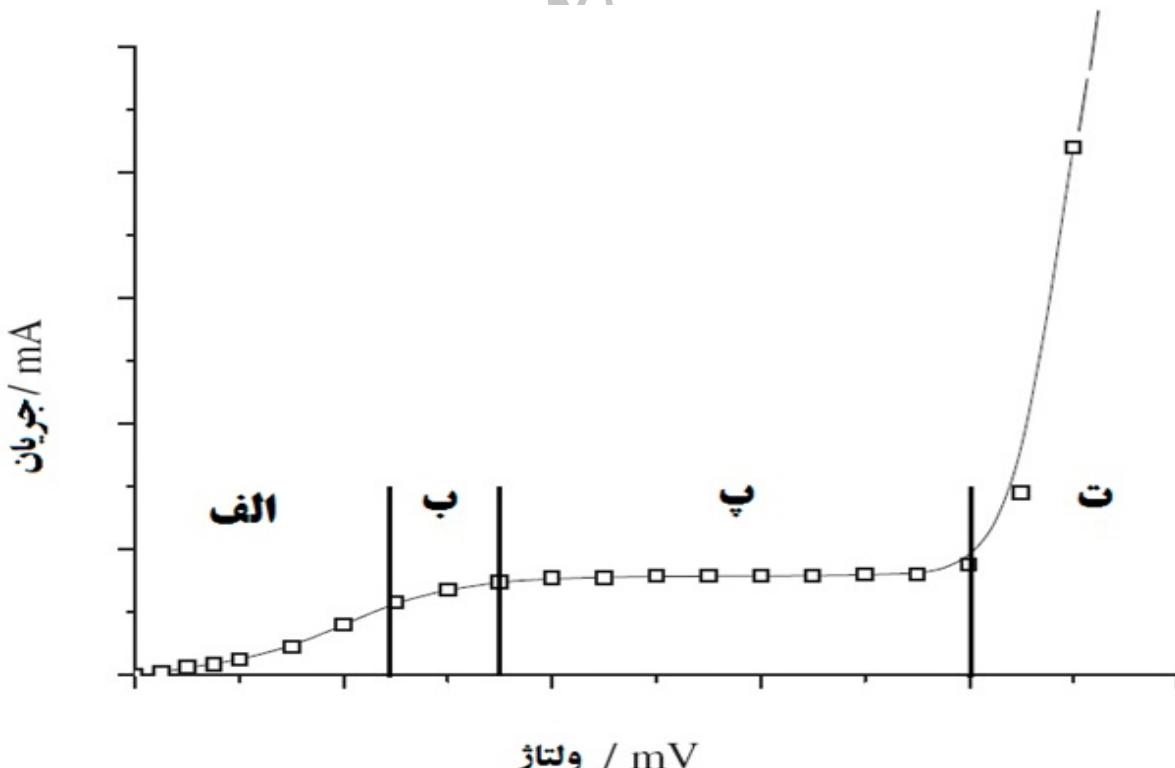
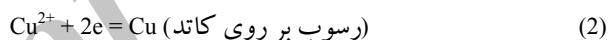
ولتاژ تعادلی واکنش مجموع (کاتدی و آندی) صفر است، اما برای انجام واکنش و داشتن سیستم مناسب بایستی ولتاژ اعمالی بزرگتر از صفر باشد. در شکل ۱ بخش الف، ب، پ و ت پلاریزاسیون دیده می شود [۲۲]. منطقه الف: منطقه رسوبر فلز به صورت پوشش و کاملاً فشرده، منطقه ب: منطقه رسوبر فلز به صورت خشن و ناهموار، منطقه پ: منطقه رسوبر پودر به حالت دانه درشت و بعضاً چسبنده و منطقه ت: منطقه رسوبر فلز به حالت پودر ریزدانه و بدون چسبنده بروی سطح کاتد است. پس برای تولید پودر، اضافه ولتاژ و دانسیته جریان باید در منطقه "ت" قرار بگیرد. عملاً در تولید پودر مس، باید دانسیته جریان و ولتاژ بالا باشد که با تصاعد گاز هیدروژن در کاتد همراه است. در تمامی آزمایش‌ها، ولتاژ بین ۶ تا ۷ ولت تغییر می‌کرد. در این شرایط، فرایند به صورت کنترل نفوذی یون کنترل می‌شود. در این [۲۲]

۳- نتایج و بحث

یکی از مهمترین فاکتورهای تعیین کننده سیستمک و مکانیزم جوانه زنی مس، نوع فلز زیرلایه است [۲۰]. در این پژوهش، به بررسی مورفلوژی پودر مس تولید شده به روش الکتروپالس بر روی کاتدهای مس، آلومینیم، سرب، تیتانیم، فولاد زنگ نزن و طلا پرداخته شد. بیشترین تاثیر بر مورفلوژی بر روی پودر حاصل از کاتد آلومینیم بدست آمد.

۴- مکانیزم رسوبر مس

واکنش آندی و کاتدی مس در معادلات ۱ و ۲، به ترتیب، نشان داده شده است.



شکل (۱): منحنی معمول پلاریزاسیون: الف) تشکیل فلز فشرده، ب) تشکیل رسوبر خشن، پ) تشکیل پودر بسیار ریزدانه همراه با متضاعف شدن هیدروژن [۲۲]

کاتد ها ریزتر و مورفولوژی دندانیت ها تقریباً گرد است. علاوه بر این، حالت یکنواختی دارند. پودر رسوب کرده بر روی کاتد طلا راحت تر از کاتد جدا می شد. آنالیز XRD (مطابق با EDS card No. 04-0836 [۱] و EDS) پودر سنتز شده بر روی کاتد طلا در شکل ۳ آمده است، این شکل نشان دهنده خلوص بالای پودر سنتز شده است. با توجه به دقت آنالیز XRD می توان نتیجه گرفت که پودر تولید شده، مس خالص است. آنالیز EDS دو بار انجام شد و در هر دویار عدد ۱۰٪ ارائه شد. با توجه به دقت EDS می توان گفت خلوص پودر بیشتر از ۹۹/۵٪ است. علی رغم اینکه احتمال خورده شدن کاتد ها در شرایط اسیدی بسیار قوی وجود دارد، اما عملاً خوردگی محسوس و قابل مشاهده ای در کاتد رخ نداد که می تواند ناشی از دو عامل باشد: ۱- زمان کوتاه فرایند (۱۵ دقیقه)، ۲- قرار گرفتن رسوبات بر روی سطح کاتد و انجام واکنش الکتروشیمیایی احیایی بر روی سطح کاتد که فرصتی برای خوردگی سطح کاتد (عمل اکسیداسیون فلز کاتد)، باقی نگذاشته است.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق تاثیر جنس های متفاوت کاتد (مس، آلومینیوم، سرب، فولاد زنگ نزن، تیتانیم و طلا) بر روی مورفولوژی پودر مس مورد بررسی قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:

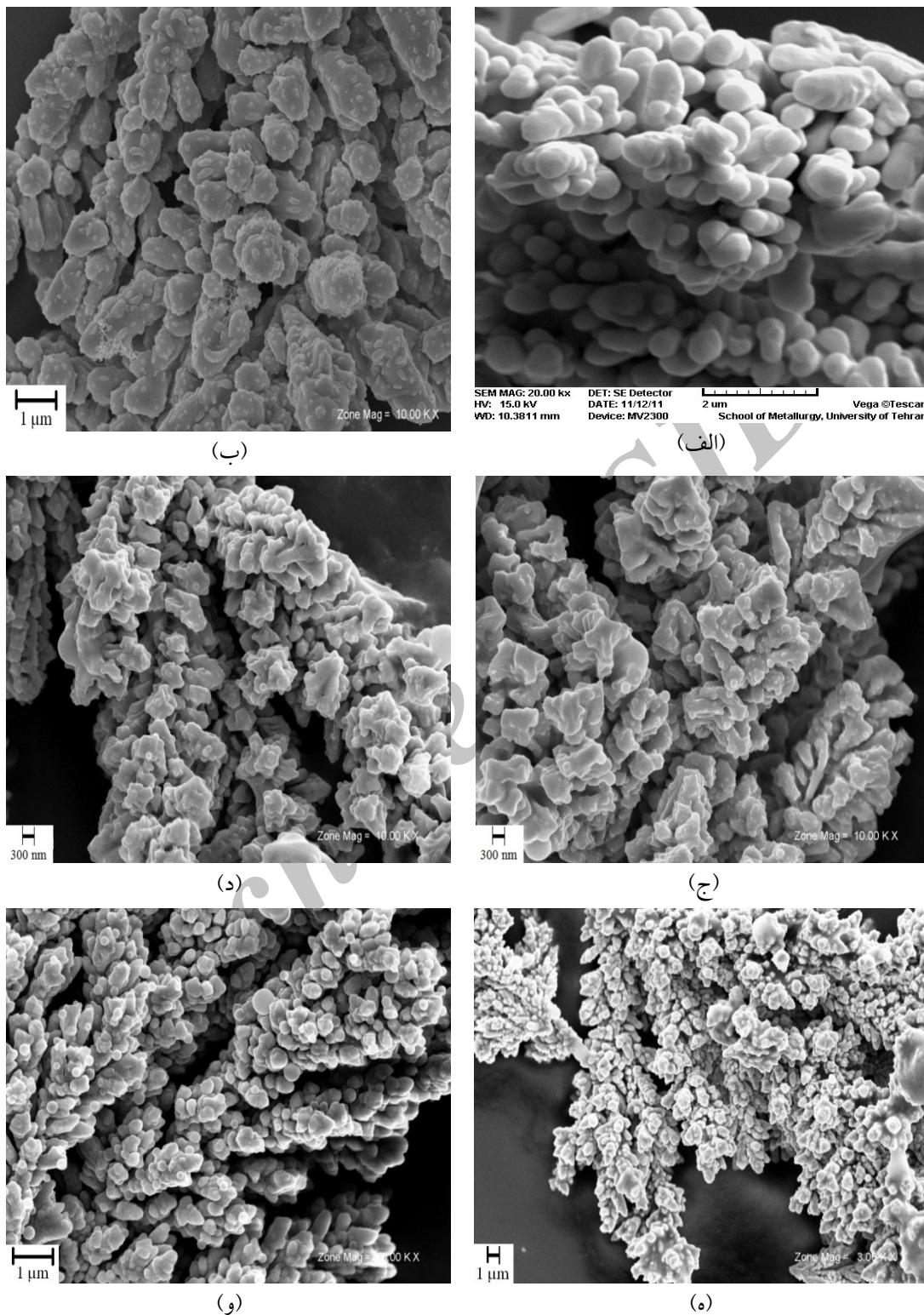
- ۱- پودر تولید شده بر روی تمامی کاتد ها دارای خلوص بسیار بالا و ابعاد بسیار ریز بود، و آنالیزهای XRD و ESD، خلوص بالای پودر (بیش از ۹۹/۵٪) را تایید کردند.
- ۲- جنس کاتد تاثیر زیادی بر روی اندازه ذرات ندارد، اما با توجه به تصاویر SEM، تاثیر آن بر روی مورفولوژی پودرها سنتز شده مشخص شد.
- ۳- در بین کاتد های انتخاب شده، پودر سنتز شده بر روی آلومینیوم بزرگترین ابعاد و در مورد طلا کمترین ابعاد دندانیت ها را داشت. مورفولوژی پودر حاصل از کاتد طلا به صورت دندانیت های کروی بود.

شکل ۲ (الف - و) نشان دهنده مورفولوژی پودرهای حاصله از کاتد های به ترتیب، مس، فولاد، تیتانیم، سرب، آلومینیوم و طلا هستند. رنگ تمامی رسوبات تقریباً قهوه ای تیره بود که پس از خشک شدن کمی روشن تر می شد. تیره تر بودن پودرهای ریزدانه نسبت به پودرهای درشت به دلیل انکسار نور می باشد. آنالیز XRD و EDS نشان می داد که پودر حاصله، مس خالص است. اما با گذشت زمان و قرار گرفتن پودر در معرض هوا، رنگ پودر کم تیره شده و به سیاه متمایل می شد که نشانگر اکسید شدن پودر است.

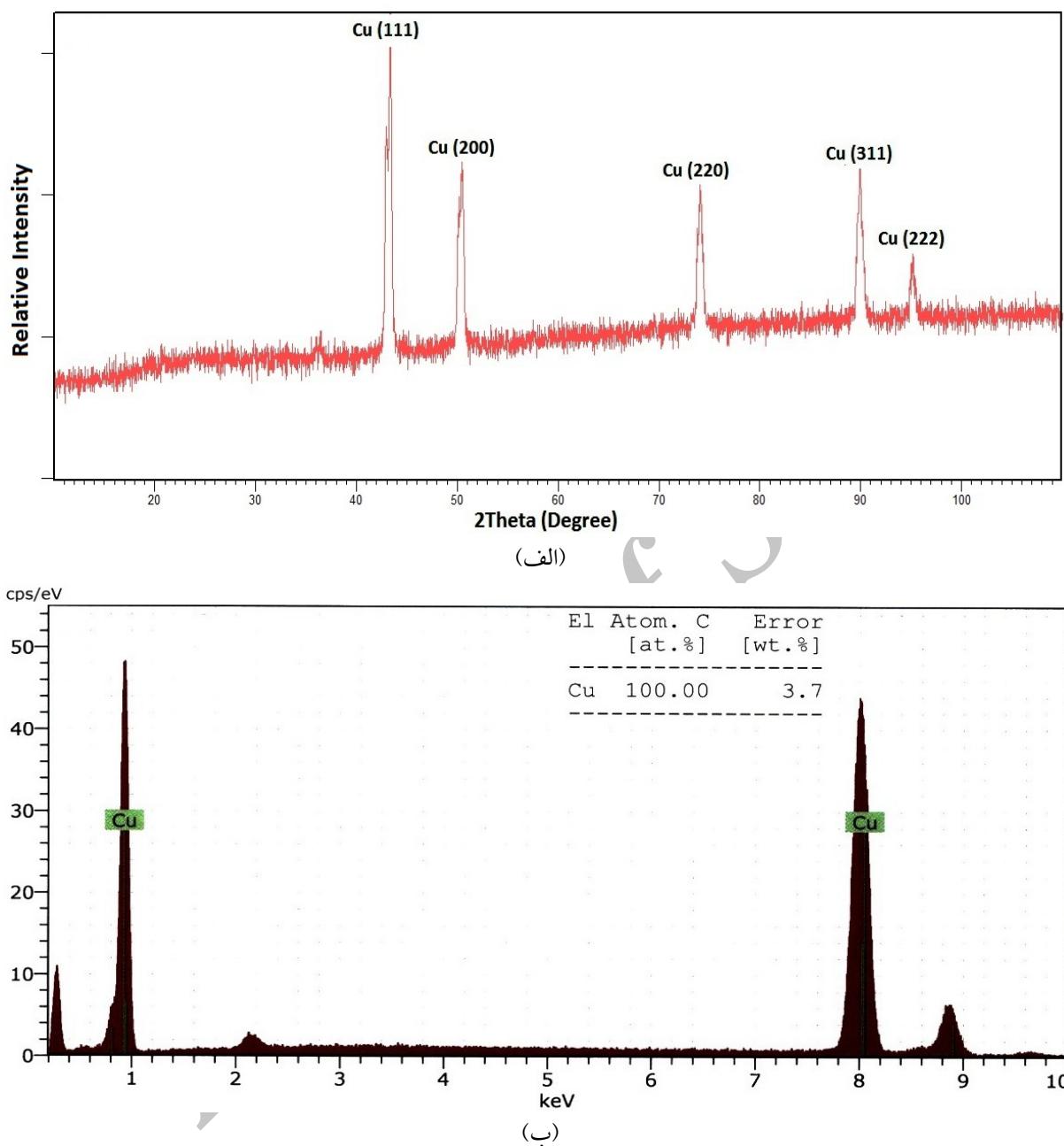
شکل ۲ - الف مورفولوژی پودر مس بر روی کاتد مسی را نشان می دهد. پودر رسوب کرده بر روی کاتد مسی، یکنواخت و یک دست بود. همان طور که در شکل دیده می شود، دندانیت های ذرات پودر به صورت تقریباً کروی و با ابعاد حدود ۲۰۰ نانومتر هستند. شکل ۲ - ب نشان دهنده مورفولوژی پودر بر روی کاتد فولادی است. سطح مقطع دندانیت های این پودرها حالت کاملاً گرد ندارند. از طرف دیگر، اندازه دندانیت ها بزرگتر از حالت قبل است. شکل کلی دندانیت ها در دو کاتد تقریباً یکسان است.

شکل ۲ - ج و ۲ - د نشان دهنده پودر مس بر روی کاتد تیتانیمی و سربی است. همان طور که از شکل ها مشخص است، این دندانیت ها حالت گرد ندارند. شکل آنها نامنظم و دارای گوشش های تیز است. شکل ۲ - ۵ پودر حاصل بر روی کاتد آلومینیمی را نشان می دهد. مشابه پودر تولیدی بر روی کاتد تیتانیم و سرب، این پودر نیز تقریباً هیچ شکل خاصی ندارد. از سوی دیگر، اندازه دندانیت ها در پودر کاتد آلومینیمی بزرگتر است (با توجه به مقیاس تصویر). به عبارت دیگر، بین تمامی کاتد ها، بدترین شرایط برای ریز دانه شدن را کاتد آلومینیمی دارد. وزن پودر رسوب کرده بر روی کاتد آلومینیمی کمتر بود که می تواند به دلیل پسیو شدن سطح کاتد (تشکیل لایه اکسید) [۹] و افزایش اضافه ولتاژ مورد نیاز برای رسوب فلز باشد.

شکل ۲ - و پودر سنتز شده بر روی کاتد طلا را نشان می دهد. همان طور که مشخص است اندازه دندانیت ها نسبت به بقیه



شکل (۲): مورفولوژی پودرهای سنتر شده بر روی کاتدهای مختلف از جنس: (الف) مس، (ب) فولاد زنگ نزن، (ج) تیتانیم، (د) سرب، (ه) آلمینیم و (و) طلا.



شکل (۳): (الف) الگوی XRD ، (ب) آنالیز EDS ، پودر مس ستر شده بر روی کاتد طلا electrode cell”، Powder Technology, Vol. 201, pp. 57-63 , 2010.

۵- مراجع

- [3] N. Nikolic, L. Pavlovic, M. Pavlovic & K. Popov, “Morphologies of electrochemically formed copper powder particles and their dependence on the quantity of evolved hydrogen”, Powder Technology, Vol. 185, pp. 195-201, 2008.
- [4] N. Nikolic, K. Popov, L. Pavlovic & M. Pavlovic, “The effect of hydrogen
- [1] H. Wei, D. Xue-chen & Z. Lei, “Characterization of ultrafine copper powder prepared by novel electrodeposition method”, journal of Center South University Technology, Vol.16, pp. 709-712, 2009.
- [2] G. Orhan, G. Hapci, “Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder

- Nanostructures by a Sonoelectrochemical Method”, *Chem. Eur. J.*, Vol. 14, pp. 4696 – 4703, 2008.
- [14] J. Xue, Q. Wu, Z. Wang & S. Yi, “Function of additives in electrolytic preparation of copper powder”, *Hydrometallurgy*, Vol. 82, pp. 154–156, 2006.
- [15] S.A. Chulovskaya, S.A. Lilin, V.I. Parfenyuk & G.V. Girichev, “Physicochemical Properties of Ultrafine Copper-Containing Powders Synthesized by Cathode Reduction”, *Russian Journal of Physical Chemistry*, Vol. 80, pp. 264–267, 2006.
- [16] S.A. Chulovskaya, A.V. Balmasov, S.A. Lilin & V.I. Parfenyuk, “Electrochemical Production of Ultradisperse Copper-Containing Particles from Organo-Aqueous Electrolyte Solution”, *Protection of Metals*, Vol. 42, pp. 394-397, 2006.
- [17] L.I. Gurevich, A.V. Ponomov, “The effect of chlorodes on electrodeposition of powdered copper precipitates”, *Poroshkovaya Metallurgiya*, Vol. 1, pp. 13-20, 1969.
- [18] K.I. Popov, D.N. Keca & M.D. Maksimovic, “Formation of powdered copper deposits by constant and pulsing overpotential electrolysis”, *Journal of Applied Electrochemistry*, Vol. 7, Vol. 77-80, 1977.
- [19] Owais, “Effect of electrolyte characteristics on electrowinning of copper powder”, *J Appl Electrochem*, Vol. 39, pp. 1587–1595, 2009.
- [20] Lukomska, A. Plewka & P. Los, “Shape and size controlled fabrication of copper nanopowders from industrial electrolytes by pulse electrodeposition”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 637, pp. 50–54, 2009.
- [21] X. Li, D. Zhu & X. Wang, “Evaluation on dispersion behavior of the aqueous copper nano-suspensions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 310, pp. 456–463, 2007.
- [22] S. Jafar, “Effects of new additives (lanolin) on the electro-deposition of copper powder”, *Engineering and Technology Journal*, Vol. 27, pp. 2308- 2321, 2009.
- codeposition on the morphology of copper electrodeposits. I. The concept of effective overpotential”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 588, pp. 88-98, 2006.
- [5] K. Popov, T. Kostic, N. Nikolic, E. Strojiljkovic & M. Pavlovic, “A new approach to metal electrodeposition at a periodically changing rate Part I. The reversing overpotential method”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 464, pp. 245-251, 1999.
- [6] V. Maksimovic, L. Pavlovic, M. Pavlovic & M. Tomic, “Characterization of copper powder particles obtained by electrodeposition as function of different current densities”, *Journal of Application of Electrochemistry*, Vol. 39, pp. 2545-2552, 2009.
- [7] P.W. Lee, W.B. Eisen, B.L. Ferguson, R.M. German, R. Iacocca, D. Madan, H. Sanderow & Y.T. Hardbound,”ASM Metals Handbook Powder Metallurgy”, vol. 7, 9th Edition, p. 317, ASM International, Ohio, 1998.
- [8] M.V. Tesakova, V.I. Parfenyuk, “Effect of the Anode Material on the Composition and Dimensional Characteristics of the Nano-Sized Copper-Bearing Powders Produced by the Electrochemical Method”, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, Vol. 46, pp. 11-16, 2010.
- [9] M. Karavasteva, “Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium”, *Hydrometallurgy*, Vol. 76, pp. 149–152, 2005.
- [10] R. Walker, S.J. Duncan, “The morphology and properties of electrodeposited copper powder”, *Surface Technology*, Vol. 23, pp. 301-321, 1984.
- [11] Haas, S. Shanmugam & A. Gedanken, “Pulsed Sonoelectrochemical Synthesis of Size-Controlled Copper Nanoparticles Stabilized by Poly(N-vinylpyrrolidone)”, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 16947-16952, 2006.
- [12] W.Y. Ko, W.H. Chen, C.Y. Cheng & k.J. Lin, “Architectural Growth of Cu Nanoparticles Through Electrodeposition”, *Nanoscale Res Lett*, Vol. 4, pp.1481–1485, 2009.
- [13] Haas, S. Shanmugam & A. Gedanken, “Synthesis of Copper Dendrite